

Использование соотношений стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ в задачах нефтяной геологии

Е.А. Краснова^{1,2*}, А.В. Ступакова¹, Р.С. Сауткин¹, А.В. Корзун¹, М.А. Большакова¹, А.А. Суслова¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

В настоящее время при решении задач в области нефтяной геологии среди наиболее приоритетных методов, выявляющих природу органического вещества и его источники, выделяют изотопные исследования. В работе кратко продемонстрированы результаты использования изотопных маркеров при решении задач в области стратификации разрезов, геохимической типизации органического вещества и флюидодинамической реконструкции. Изотопные эффекты ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) при изучении мезо-кайнозойских разрезов Крыма и Западного Предкавказья позволили зафиксировать глобальные события, детально стратифицировав отложения. На примере изучения изотопно-геохимических характеристик ($\delta^{13}\text{C}$) флюидов разновозрастных отложений осадочного чехла были определены условия формирования, генезис органического вещества и его геохимическая типизация для группы месторождений Каменной вершины (Западная Сибирь). С использованием комплексных изотопных параметров и ранее полученных геолого-геофизических данных получена новая принципиальная флюидодинамическая модель Каменного участка. Единая модель построена на основе геохимической вертикальной зональности, следов смешения различных по генезису углеводородов и данных фиксации локального прогрева толщ.

Ключевые слова: изотопный состав, источники углеводородов, органическое вещество, углеводородные системы, природные резервуары, нефтегазоматеринские породы, флюидодинамические модели

Для цитирования: Краснова Е.А., Ступакова А.В., Сауткин Р.С., Корзун А.В., Большакова М.А., Суслова А.А. (2024). Использование соотношений стабильных изотопов $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ в задачах нефтяной геологии. *Георесурсы*, 26(3), с. 126–137. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.3.14>

Введение

Геохимические исследования в нефтегазовой индустрии подразделяются на региональные геохимические исследования всего бассейна и детальные геохимические исследования резервуара, решающие различные по масштабам и характеру задачи на разных этапах разведки и освоения недр. Методы изотопной геохимии являются актуальными на всех этапах и стадиях геологоразведочных работ на нефть и газ с целью их оптимизации, прогноза и оценки перспектив нефтегазоносности площадей.

Изотопная геохимия является чутким инструментом для выявления источников нефти и процессов формирования месторождений, а также для стратификации разрезов и идентификации захоронений больших масс углерода в осадках. Актуальность и значимость решения обозначенных проблем определяется рядом обстоятельств, которые с некоторой долей условности могут быть сгруппированы в три блока: стратификация разрезов, геохимическая типизация органического вещества (ОВ), флюидодинамические реконструкции (рис. 1).

Стратификация разрезов

Для решения фундаментальных и прикладных задач геологии, а также нефтегазопоисковых работ,

первостепенное значение имеет знание пространственно-временных закономерностей строения геологических тел, слагающих осадочные бассейны. Решение фундаментальной проблемы глобальных климатических изменений в геологическом прошлом и реакции на них субаэральных и аквальных палеогеосистем через изучение геохимических циклов является актуальной задачей современной геологической науки. Палеогеосистемы в переходной зоне суши и морского бассейна являются более чувствительными к изменениям, поскольку сокращено время отклика седиментационных систем на палеоклиматические особенности среды и их вариации. С целью корректного проектирования геологоразведочных работ крайне необходимы разработки структурно-тектонических схем и обоснования моделей геологического строения осадочного чехла, учитывающие имеющиеся дислокации, расшифровку внутреннего строения складчато-надвиговых структур и выявление механизмов их формирования. Для решения всех этих задач необходимо привлечение комплекса геолого-геофизических данных, среди которых не последнюю роль играют хеоматриграфические изотопные данные.

Изотопные отношения ($\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$) органического, карбонатного углерода и кислорода применимы для выделения и прослеживания реперных стратиграфических уровней, используемых для построения структурных карт, содержащих базовую для планирования геологоразведочных работ информацию. Кривые $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ представляют мощное средство для внутри- и межконтинентальных корреляций разновозрастных отложений, особенно тех

* Ответственный автор: Елизавета Андреевна Краснова
e-mail: e.krasnova@oilmsu.ru

© 2024 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

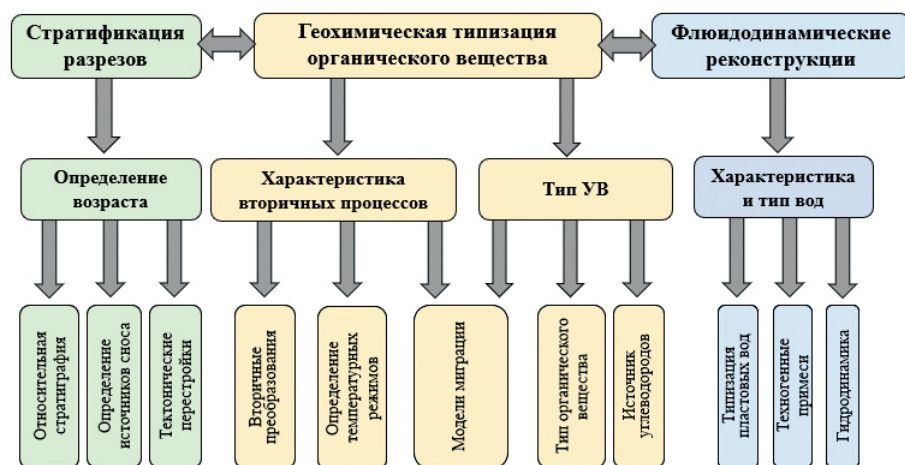


Рис. 1. Основные направления использования изотопных маркеров для решения задач в нефтегазовой геологии

стратиграфических последовательностей, фаунистическая характеристика которых бедна или отсутствует (Zachos et al., 2007; Cui et al., 2011; Kennett, Stott, 1991; Sluijs et al., 2007 и другие). Исследования в области геохимии за последние десятилетия были сосредоточены на изучении глобальных палеособытий, зафиксированных в литологических записях стратисферы, особенно в морских углеродистых отложениях, известных как «чёрные сланцы». Эти отложения представляют интерес из-за высокого содержания углерода, часто ассоциируемого с событиями глобальной океанической аноксии (OAE – Ocean Anoxic Event). Периоды резких климатических изменений случались в течение всей истории Земли. Несмотря на еще нерешенный вопрос, связанный с природой накопления высокоуглеродистых отложений, катастрофические потепления и термогалинная стратификация океана могли способствовать накоплению углерода в форме углеродистых осадков, предшественников «чёрных сланцев» (Schlanger, Jenkyns, 1976; Юдович, Кетрис, 1988; Hayes et al., 1999; Dickens et al., 1995 и другие).

Геохимическая типизация органического вещества

Одними из основных направлений использования изотопных маркеров для решения задач в нефтегазовой геологии являются типизация органического вещества, определение генетической связи и выявление единого источника разных форм органического углерода в породах осадочного чехла (Franks et al., 2001; Dias et al., 2002; Tosque et al., 2005). Применяя изотопно-молекулярный подход ($\delta^{13}\text{C}$, δD), существует возможность идентифицировать влияние наложенных факторов (окисление, биodeградация, термальное воздействие и др., рис. 1) (Галимов, 1981, 1986). При выявлении методом изотопной геохимии гетерогенного источника углеводородов возможно определить пути миграции флюидов из возможных нефтематеринских толщ, залегающих на более значительных глубинах. Подобные наблюдения дают основание предполагать существование в исследуемом бассейне более древних углеводородных систем, что, в свою очередь, позволяет уточнять геологические модели региона. Применение рассмотренного метода имеет свои ограничения, которые необходимо учитывать при анализе.

Постседиментационные преобразования, которые протекают в исходном органическом веществе после

миграции нефти, могут накладывать ограничения и нарушать химические связи. Тем не менее, изотопно-молекулярный подход является серьезным инструментом диагностики нефтематеринских пород в сочетании его с другими методами. Вторичные изменения океанической литосферы при взаимодействии с гидротермальными флюидами являются основным фактором обмена летучими компонентами между гидросферой и литосферой, что приводит к значительным изменениям изотопно-геохимических характеристик пород (Beinlich et al., 2020; Lister, 1972; Wheat, Mottl, 2004, Краснова и др., 2024).

Флюидодинамические реконструкции

Комплексный геохимический анализ флюидов с привлечением изотопного и биомаркерного методов позволяет прогнозировать связь между разновозрастными комплексами и проводить оценку перераспределения углеводородов (УВ) с течением времени при многоэтапном формировании залежей за счёт многократной миграции по разломам. Для однозначной трактовки данных необходимо включение в комплекс методов геофизических и геологических данных, позволяющих получать картину строения региона на основе интерпретации региональных сейсмопрофилей и анализа локальных сейсмических 2D и 3D данных. Установление связей между нефтематеринской толщей (НМТ) и углеводородами, а также связей флюидов между разновозрастными комплексами позволяет создать адекватную флюидодинамическую модель изучаемого участка и использовать полученные закономерности при проведении бассейнового моделирования. Также знание о переформировании и перетоках флюидов между залежами может помочь при создании модели истории формирования региона и его основных структурных перестройках.

Основная цель работы состояла в том, чтобы продемонстрировать возможности применения изотопных маркеров (сделав главный акцент на реконструкции возможных изотопных эффектов – $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) для решения задач в нефтегазовой геологии по трем блокам: стратификация разрезов, геохимическая типизация органического вещества и флюидодинамические реконструкции. На примере мезо-кайнозойских разрезов Крыма и Западного Предкавказья продемонстрировано выделение стратиграфических границ. Определение генезиса

ОВ, восстановление условий их формирования, а также пример применения комплексного подхода для построения флюидодинамической модели месторождения в ходе его формирования во времени было продемонстрировано авторами на примере группы месторождений в пределах Каменной вершины в Западной Сибири.

Материалы и методы исследований

Мезо-кайнозойские толщи Крымско-Кавказской области изучались по данным коллекций карбонатных образцов, отобранных авторами из серии разрезов: пограничных сеноман-туронских отложений во врезе р. Биюк-Карасу; турон-коньякских отложений Абинского района натухайской свиты; пограничных мел-эоценовых отложений на северо-западном склоне г. Ак-Кая; эоценовых отложений г. Сувлу-Кая (Лыгина и др., 2022; Яковишина и др., 2022; Латыпова и др., 2020). Определение генезиса флюидов и флюидодинамических связей по разрезу и площади Каменного лицензионного участка (ЛТУ) Краснотенского свода Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна проводилось на основе коллекции нефтей и битумоидов юрско-меловых отложений и доюрского комплекса (Карпова и др., 2021; Фомина и др., 2021; Тихонова и др., 2021; Коробова и др., 2023).

Определения изотопного состава углерода и кислорода выполнялись в лаборатории стабильных изотопов кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Измерение изотопного состава углерода ($\delta^{13}\text{C}$) и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$) в карбонатных образцах было выполнено методом масс-спектрометрии в постоянном потоке гелия (CF-IRMS) на масс-спектрометре Delta V Advantage (Thermo Finnigan Scientific, Германия), сопряженном с периферийным устройством GasBench II и автосэмплером PAL. Ознакомиться с принципом работы GasBench II можно в работах (Torres, 2005; Yang 2012). Изотопный анализ углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{орг}}$ битумоидов пород, нефтей и их фракций проводился на изотопном масс-спектрометре Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific, Германия), соединенном с элементным анализатором «Flash EA 1112» (например, Галимов, 1986; Eldrett et al., 2014).

Стратификация разрезов мезо-кайнозойских толщ Крыма и Западного Предкавказья с детальным исследованием избранных интервалов глобальных биосферных событий

По данным соотношений стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном материале

В настоящее время во всем мире уделяется огромное внимание проблемам реконструкции палеоэкологических изменений среды. Баланс углерода определяется балансом объема углекислоты, поступающей из недр в поверхностные резервуары (вулканизм, выветривание, метаморфизм), и обратного процесса захоронения в осадках органического и карбонатного углерода. Этот баланс играет ключевую роль в определении текущего содержания углекислоты в атмосфере, которая, в свою очередь, является основным регулятором климата. Колебания и резкие смещения данного баланса могут приводить к катастрофическим изменениям. Анализ изотопного состава органического и карбонатного углерода указывает

на роль вулканической активности в изменении биосферы, вызывающей как похолодание, так и отложение мощных прослоев богатых органических веществ. Периоды оледенений были широко распространены на протяжении всей истории Земли и часто связаны с различными факторами, включая роль парниковых газов (рис. 2). Например, эпизоды потепления часто сопровождался массовым выбросом метана из гидратов газа в осадочных породах, в то время как похолодание могло быть обусловлено процессами выветривания в низких широтах, трапповым магматизмом и увеличением облачности.

В разрезах мезо-кайнозойских карбонатных отложений Крыма и Западного Предкавказья результаты интерпретации колебаний значений $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$ на изотопных кривых помогли установить тренды подобных изменений и резкие отклонения измеряемых значений, что, в свою очередь, позволяет определить температурные флуктуации, а также колебания биопродуктивности бассейна.

По результатам комплексных исследований (Лыгина и др., 2022) карбонатных эоценовых отложений г. Сувлу-Кая и пограничных мел-эоценовых отложений г. Ак-Кая (рис. 3, разрезы №1 и №2, Центральный Крым) были установлены экскурсы кислорода по изотопному составу кислорода $\delta^{18}\text{O}$, достигающих – 5.0‰. Полученные результаты условия формирования пород эоцена могут быть скоррелированы с определением бентосных фораминифер в период глобального климатического события EECO/ ETM2 (Early Eocene Climate Optimum, Eocene Thermal Maximum 2) (Westerhold et al., 2020).

Подобные изотопные характеристики кислорода карбонатов фиксируют повышение средней температуры во время формирования базального горизонта эоцена, что может быть связано с глобальным климатическим событием EECO. Не исключено, что это совпадает с проявлением тектонической активизации в Понтидах (Восточная Турция). Соответственно, время формирования палеосейсмодислокаций может быть оценено, как самое начало эоцена.

На границе сеномана и турона изотопные маркеры фиксируют глобальное океанское бескислородное событие (Oceanic Anoxic Event – OAE-2) (Shlanger, Jenkyns, 1976; Arthur et al., 1987, 1988), которое имело глобальное распространение и часто выражалось в разрезе наличием «черных прослоев» (Левитан и др., 2010) или «высокоуглеродистых осадочных пород» (Старостин, Япаскурт, 2007). Авторами настоящей работы на основании

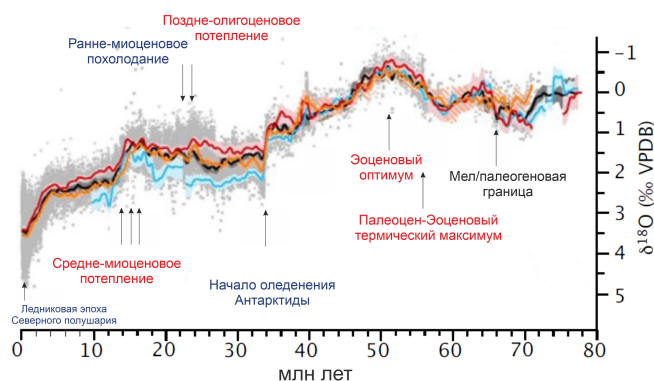


Рис. 2. Изотопный состав кислорода в бентосных фораминиферах, по (Cramer et al., 2009; Pearson, 2012) с изменениями

соотношения стабильных изотопов кислорода и углерода в сочетании с содержанием органического углерода в карбонатах разреза во врезе р. Биюк-Карасу (рис. 3, разрез 3, Крым) и данных изучения комплекса фораминифер и микрофаунистических остатков была подтверждена принадлежность разреза к глобальному событию ОАЕ-2 (Латыпова и др., 2020). На рисунке 3 (разрез 3) полученные характеристики сопоставлены с разрезом Аксу-Дере юго-западной части Крыма (Fisher et al., 2005) и, несмотря на малочисленные определения, могут быть сопоставимы с прослоями с повышенным содержанием ОВ, характерными для пограничных разрезов в период ОАЕ-2.

Проведенный анализ данных и фиксация палеоклиматического и палеоокеанографического события общепланетарного масштаба, происходившего на рубеже сеноманского и туронского веков, актуальны не только для детальной стратиграфической корреляции, но и для изучения отложений, богатых органическим веществом, при поиске месторождений горючих полезных ископаемых.

На базе детальных био- и хемотратиграфических исследований разреза Шапсугского карьера Абинского района Западного Предкавказья были впервые стратифицированы разрезы турон-коньякского яруса (рис. 3, разрез 4, Яковичина и др., 2022). На основе положительных экскурсов $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ изотопных кривых выделены событийные уровни, фиксирующие климатические флуктуации и колебания биопродуктивности палеобассейна.

Комплексный подход к изучению разреза верхнемеловых отложений Шапсугского карьера с использованием

седиментологии и биостратиграфии в сочетании с хемотратиграфией послужил основой для восстановления условий седиментации. Подсчитанные палеотемпературы бассейна показали среднюю температуру воды в поздне-турон-коньякском интервале, равную 23 °С, что соответствует ранее полученным представлениям об относительно высоких температурах для этого времени (Huber et al, 1995; Grossman, 2012; Fourrel et al., 2016). Изменение значений на палеотемпературной кривой позволили установить границу туронского и коньякского ярусов. Полученные экскурсы значений $\delta^{13}\text{C}$ и флуктуации климата позволяют коррелировать эти уровни с другими разрезами Перитетиса, а также находят отражение с рядом изотопных событий, установленных в разрезах Западной и Восточной Европы соответствующего возраста.

Представленные корреляции изотопных экскурсов углерода и кислорода разновозрастных мезо-кайнозойских аноксических событий в сочетании с другими климатическими событиями (например, палеоцен-эоценовый термический максимум (PETM) (Гаврилов и др., 2018; Shcherbinina et al., 2016) позволили подтвердить при помощи изотопных данных карбонатных пород ранее зафиксированные палеособытия на основе палеонтологических данных. Полученные корреляции позволяют расширить понимание эволюции климата, палеогеографии, идентификации кризисных рубежей и толщ, богатых органическим веществом. В дальнейшем полученные данные могут служить основой для единой стратиграфической схемы региона.

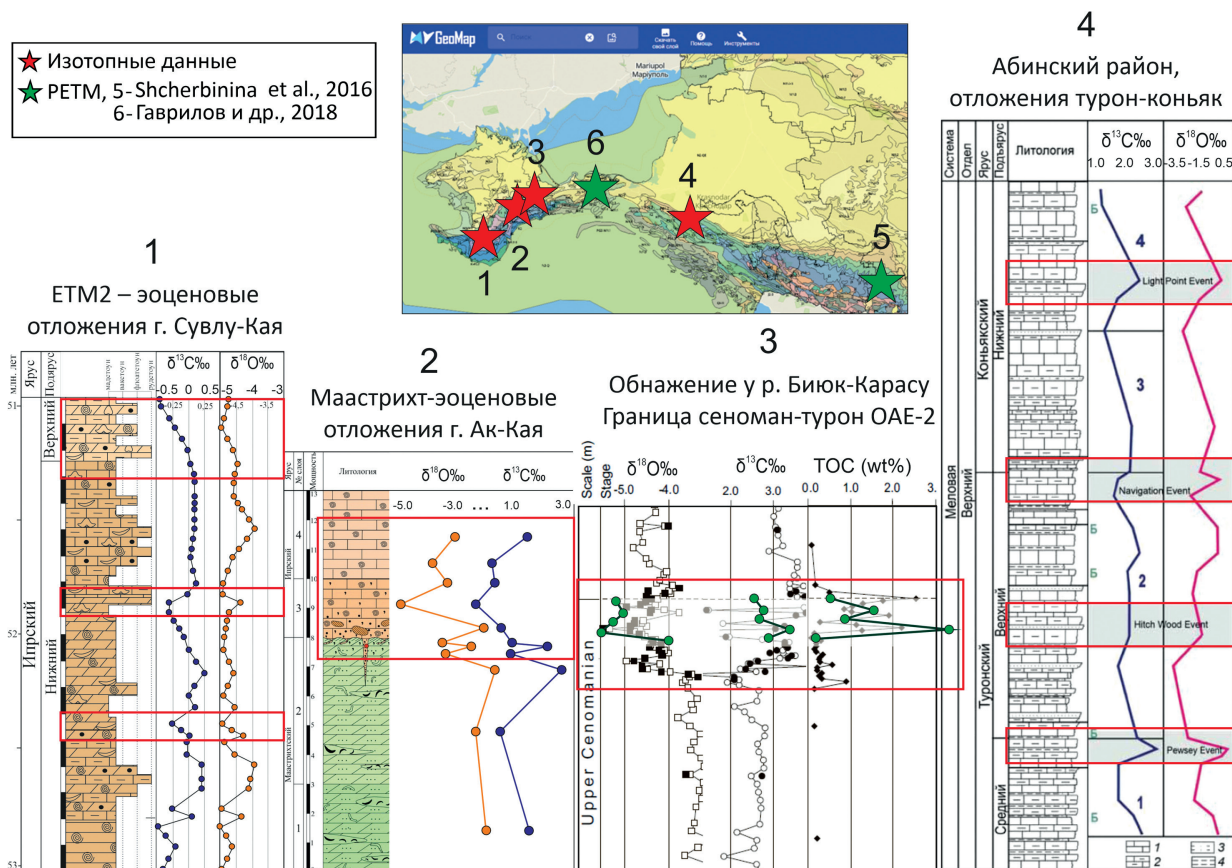


Рис. 3. Разрезы пограничных меловых, мел-эоценовых и эоценовых отложений со схемой изотопных кривых и отбора образцов (Лыгина и др., 2022; Яковичина и др., 2022; Латыпова и др., 2020; с использованием данных Fisher et al., 2005). Цифрами обозначены изученные разрезы, их расположение на карте и отмечены звездочкой (красные – изученные разрезы коллективом соавторов, зеленые – литературные данные)

Установление условий формирования и генезиса органического вещества и его генетическая типизация на примере группы месторождений Каменной вершины (Западная Сибирь)

По данным соотношений стабильных изотопов $\delta^{13}\text{C}$ в органическом веществе пород

Использование изотопных меток для определения процессов, протекающих в УВ-системе, установления генетического типа нефти и сопоставление его с определенными нефтематеринскими породами в разрезе является важным этапом, непосредственно влияющим на поисковую стратегию. Применение изотопной геохимии для определения генезиса ОВ и восстановления условий их формирования авторами рассмотрено на примере группы месторождений в пределах Каменной вершины в Западной Сибири.

В основе метода лежит определение изотопного состава углерода отдельных фракций нефти и битумоидов. В рамках исследования был проанализирован изотопный состав углерода разнополярных фракций 60 проб нефти (пласты: доюрского комплекса (ДЮК), тюменской свиты (ЮК 2-9), аналога абалакской свиты (П), викуловской свиты (ВК) и базального горизонта, аналог шеркалинской свиты (БГ) и 80 проб битумоидов, экстрагированных из нефтематеринских толщ тутлеймской и тюменской свит. Вариации изотопного состава $\delta^{13}\text{C}$ разнополярных фракций позволили типизировать исходное органическое вещество и выявить генетическую связь разных форм органического углерода в пределах осадочного чехла (рис. 4).

Изотопный состав исследованных нефтей варьирует в узких пределах: $\delta^{13}\text{C}$ насыщенных фракций изменяется от -31.2 до -29.4‰ , ароматических – от -30.5 до -29‰ . Для битумоидов вариации также незначительны: $\delta^{13}\text{C}$ насыщенных фракций – от -29.7 до -26.2‰ , ароматических – от -29.8 до -25.1‰ . Можно отметить, что такая картина распределения изотопного отношения углерода весьма характерна для флюидов, генерированных морским гумусово-сапропелевым типом ОВ. Алифатические и ароматические структуры нефти викуловской свиты обогащены легким изотопом C^{12} и, вероятно, характеризуются большей примесью морского ОВ.

Для определения генетической связи «нефть – нефть», «ОВ – ОВ», «нефть – ОВ» были сопоставлены изотопно-фракционные кривые путем оценки степени сходства между соответствующими изотопно-фракционными кривыми. Рекомендуется использовать способ сопоставления

изотопных кривых, предложенный в работе М.Г. Фрик (1984), где описывается математическое подобие форм изотопно-фракционных кривых исследуемых объектов, а также близость диапазонов значений их общего изотопного состава углерода. Данный способ выражается через коэффициент сходства (К, таблица 1).

Коэффициент сходства представляет собой произведение коэффициента ранговой корреляции Спирмена (ρ) (Митропольский, 1971), описывающий подобие форм кривых, на эмпирическую величину (β), оценивающую совпадение диапазонов изотопного состава углерода фракций исследуемых объектов. Коэффициент сходства изменяется в диапазоне $-1 \div 1$. Причем, чем теснее связь между величинами исследуемых объектов, тем ближе к единице по своей абсолютной величине показатель коэффициента сходства. Знак показателя коэффициента сходства показывает, является ли рассматриваемая связь прямой или обратной. В данной работе величина 0.7 рассматривается в качестве пограничной. Значения коэффициента сходства, равные или большие этой величины, указывают на сходство кривых исследованных объектов и, следовательно, на их генетическую связь.

По результатам расчета обобщенного сходства изотопных кривых были выделены три генетические группы как для битумоидов, так и для нефтей. В таблице 1

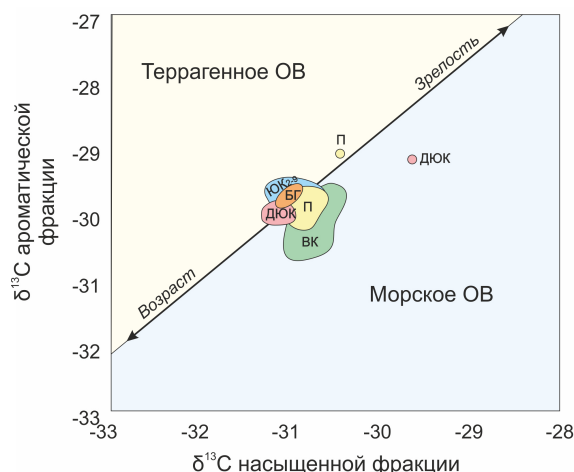


Рис. 4. Изотопный состав углерода насыщенных и ароматических фракций нефтей. ДЮК – доюрский комплекс, ЮК 2–9 – тюменская свита, П – аналог абалакской свиты, ВК – викуловская свита и БГ – базальный горизонт, аналог шеркалинской свиты

№ скв.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	ВК	ЮК ₀	ЮК ₀	ЮК ₁	П	П	ЮК ₂₋₉	БГ ₂	БГ ₂	ДЮК	ДЮК
1	1.00	0.91	0.81	0.83	0.87	0.71	0.82	0.95	0.92	0.81	0.88
2	0.91	1.00	0.94	0.78	0.83	0.80	0.77	0.86	0.83	0.83	0.81
3	0.81	0.94	1.00	0.77	0.86	0.86	0.72	0.85	0.79	0.81	0.84
4	0.83	0.78	0.77	1.00	0.94	0.60	0.73	0.84	0.94	0.74	0.86
5	0.87	0.83	0.86	0.94	1.00	0.70	0.78	0.90	0.97	0.80	0.94
6	0.71	0.80	0.86	0.60	0.70	1.00	0.81	0.76	0.65	0.89	0.74
7	0.82	0.77	0.72	0.73	0.78	0.81	1.00	0.82	0.83	0.97	0.84
8	0.95	0.86	0.85	0.84	0.90	0.76	0.82	1.00	0.92	0.81	0.95
9	0.92	0.83	0.79	0.94	0.97	0.65	0.83	0.92	1.00	0.81	0.94
10	0.81	0.83	0.81	0.74	0.80	0.89	0.97	0.81	0.81	1.00	0.82
11	0.88	0.81	0.84	0.86	0.94	0.74	0.84	0.95	0.94	0.82	1.00

Табл. 1. Пример коэффициентов сходства, по (Фрик, 1984). *коэффициент корреляции менее 0.7 показывает отсутствие связи между параметрами

представлен пример расчета коэффициента зависимости значений сходства форм изотопно-фракционных кривых битумоидов пород для 1 группы.

Первая группа характеризуется серповидным трендом изотопно-фракционной кривой и наиболее легким изотопным составом углерода ($\delta^{13}\text{C}$ насыщенных фракций нефтей – от -30 до -31% , для битумоидов – от -28.5 до -29%). Подобное распределение формируется в условиях диагенеза органического вещества в обстановке сапропелеобразования (Галимов, 1981).

Вторая группа отвечает более тяжелому изотопному составу углерода относительной первой группы ($\delta^{13}\text{C}$ насыщенных фракций нефтей – от -29 до -30% , для битумоидов – от -26 до -28%) и формирует «сублинейный» тренд распределения изотопного состава углерода. При таком распределении изотопы углерода по группам следуют прогрессирующему «утяжелению» величин от менее полярным фракциям к более, что характерно для гумусового органического вещества (Галимов, 1981).

Третья группа отвечает переходным значениям изотопного состава углерода между 1 и 2 группами. Полученные вариации изотопного состава групповых фракций битумоида можно экстраполировать и предположить изотопный состав керогена. Для первой группы: $-27\% \pm 0.5$; для второй: $-24\% \pm 0.5$; для третьей: $-24\% \pm 0.5$. Для второй и третьей группы предполагается схожий изотопный состав углерода керогена, что, вероятно, говорит о едином исходном органическом веществе, в то время как первая группа отвечает иной природе вещества.

Для образцов нефти вариации незначительны для всех групп – до 2% , что говорит об их флюидодинамической связи. Для битумоидов между группами вариации изотопного состава достигают 4% , внутри каждой группы – преимущественно не превышает 1.5% . Как для нефтей, так и для битумоидов наблюдаются отклонения от биологического тренда распределения изотопов, что говорит о наличии вторичных преобразований. Для исследуемых интервалов осадочной толщи по данным минералогическо-петрографического исследования было установлено, что вещество пород подверглось термальным воздействиям (Карпова и др., 2021). Изотопные вариации углерода наименее полярных фракции могут указывать на признаки гидротермальной деятельности в исследуемых породах.

Для битумоидов тюменской свиты наблюдается также вертикальная зональность: вверх по разрезу характерно общее утяжеление изотопного состава фракционной кривой, а затем – облегчение. Наблюдаемые изменения скорее всего связаны с фиксацией фациальных обстановок и изменением соотношения гумусового и сапропелевого материала органического вещества. Тюменская свита определяется переменным составом с общим увеличением сапропелевого вещества к переходу к бажен-абалакскому комплексу.

Полученные вариации и разделения статистическим методом сходства кривых, вероятно, указывают как на изменение соотношения гумусового и сапропелевого материала органического вещества, так и на различную эволюцию вещества – влияние вторичных процессов на исходное органическое вещество. Существенно, что для изучаемых нефтей не обнаружено корреляций с принадлежностью к определенным возрастным интервалам. Группы,

выделяющиеся по изотопно-фракционной кривой, формируются из образцов всех исследуемых пластов, что может говорить и флюидодинамической связи между разновозрастными флюидами.

Проведенное исследование с использованием комплексных геохимических методов, включая изотопно-молекулярный метод диагностики источника нафтидов, позволило сопоставить возможные генетические связи разных форм органического углерода в пределах осадочного чехла. Для исследованных битумоидов пород и нефтей обнаружены два генетических типа вещества и группу, формирующуюся из смеси этих двух генетических типов. Группы отвечают сапропелевому органическому веществу с различной примесью гумусовой составляющей. Таким образом, полученные распределения изотопно-фракционных кривых для нефтей и органического вещества предполагаемых нефтематеринских толщ позволяют говорить о смешении флюидов и о единой флюидодинамике.

Флюидодинамическая модель формирования группы месторождений Каменной вершины (Западная Сибирь)

По данным комплексного изучения геохимических параметров ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$ в карбонатном материале и органическом веществе пород) и полученных ранее геологических данных

Для определения путей миграции во времени и обоснования флюидодинамической связи как естественной, так и техногенной природы между залежами по вертикали и по горизонтали необходимо провести сравнение свойств флюидов. В рамках данной методики под флюидами подразумеваются нефть, битумоиды из различных пород и пластовые (подтоварные) воды залежи.

Важным первостепенным этапом является проведение анализа истории работы скважин, определение разрабатываемых пластов, их мощность, а также оценка взаиморасположения пластов в разрезе. В процессе разработки существует вероятность изменения целевых интервалов скважин, в результате может происходить миграция нефти между пластами в ходе протечки через систему изоляции. При разработке зачастую бурятся горизонтальные или наклонные скважины, и используется технология ГРП, в результате в породах образуется система трещин, которые могут достигать прилегающих пластов.

На Каменном месторождении в некоторых скважинах между пластом отложений доюрского комплекса и тутлеймской свиты мощность крайне мала, поэтому в случае проведения ГРП могут быть вовлечены в разработку разные свиты. Таким образом, для анализа результатов геохимических параметров нефти и воды из определённых пластов скважины необходимо получить представление о возможных факторах, которые могли повлиять на отклонение результатов от характеристик автохтонных флюидов.

Проведены комплексные аналитические исследования флюидов, расчет генетических коэффициентов (индикаторов), параметров вторичных преобразований нефтей (биodeградация, вымывания водой) и параметров, позволяющих оценить термическую историю преобразования исходного ОВ (основные результаты опубликованы в работах (Карпова и др., 2021; Фомина и др., 2021; Тихонова и др., 2021; Осипов и др., 2023 и др.)). Для построения

комплексной модели учитывались химические и изотопные показатели состава пластовой воды. Было проведено сопоставление полученной геохимической информации с геологической при помощи наложения геохимических параметров на структурные поверхности с учетом информации о разломах, которые могут (или могли в геологическом прошлом) выступать в качестве путей миграции (рис. 5). Было получено, что распределение выделенных типов нефти по зрелости, опубликованных в работе (Осипов и др., 2023), на структурной поверхности кровли тюменской свиты соответствует выделенным группам по изотопному составу углерода. Первая группа отвечает высокой степени зрелости вещества, вторая группа – средней, третья группа – низкой зрелости. Изотопный состав воды в скважинах, выделенных в первую группу, отвечает $\delta^{18}\text{O}$ от -10 до -27‰ , SMOW.

Подобные значения $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ могут быть обусловлены наличием в системе открытых разломов, по которым происходит внедрение глубинного углекислого газа в воды горизонта (Ферронский, Поляков, 1983). Авторами настоящей работы для оценки вторичных процессов также

был определен изотопный состав кислорода и углерода в карбонатных интервалах исследуемых скважин, результаты опубликованы в работе (Карпова и др., 2021).

Полученные характеристики фиксируют изотопные отношения кислорода, свидетельствующие об изотопном обмене с флюидом с повышенными температурами. Рассчитанные палеотемпературы кристаллизации кальцита в микротрещинах отвечают интервалу температур $110\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$ и отличаются от средних палеотемператур вмещающей породы ($40\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$), что подтверждает идею просачивания гидротермальных растворов вдоль разломов и микротрещин. К несомненным доказательствам проявления гидротермальной деятельности стоит отнести оценки минералого-петрографического исследования и наличие новообразованного сфалерита (ZnS) (Карпова и др., 2021). Таким образом, минеральная ассоциация, изотопный состав карбонатов, состав нефтей и воды фиксируют проявления гидротермальной деятельности с эволюционирующим флюидом и говорят о кислой, сильно восстановительной геохимической среде.

В работах (Фомина и др., 2021; Тихонова и др., 2021) установлено обратное традиционному распределение зрелости органического вещества в породах тутлейской (баженовской) свиты, что может подтверждать идею о влиянии разломной тектоники с повышенными тепловыми потоками и активной флюидодинамикой на формирование месторождения.

В результате сравнения свойств флюидов между залежами по вертикали и по горизонтали с полученными данными изотопного состава можно предполагать существование миграции флюидов по трещинам и наличие термального воздействия в областях, ассоциированных с наиболее зрелым органическим веществом. При использовании комплексного подхода была получена новая принципиальная модель поведения флюидов в пределах Каменного участка, которая свидетельствует о единых флюидодинамических связях (рис. 6).

Геохимические исследования флюидов хорошо согласуются с результатами геологических и других исследований (Карпова и др., 2021; Фомина и др., 2021; Тихонова и др., 2021; Коробова и др., 2023; Большакова и др., 2021; Осипов и др., 2023 и др.).

- При литологических исследованиях зафиксировано несколько палеоперехватов зеркала чистой воды в отложениях викуловской свиты, что согласуется с утверждением об импульсном заполнении резервуара в несколько этапов.

- При литологических и изотопных исследованиях карбонатов из разломных зон викуловской свиты зафиксированы карбонаты нескольких генераций гидротермального происхождения. Полученные данные согласуются с результатами анализа источников вод и измеренных повышенных температурных параметров в воде, а также с идеей импульсного заполнения резервуара в несколько этапов.

- В трещинах бажен-абалакского комплекса зафиксированы аналогичные карбонаты гидротермального происхождения, подтвержденные результатами изотопного состава кислорода.

- Данные, полученные при изучении пород доюрского комплекса о многократном прогреве отложений, также хорошо перекликаются с выводами о стадийном заполнении

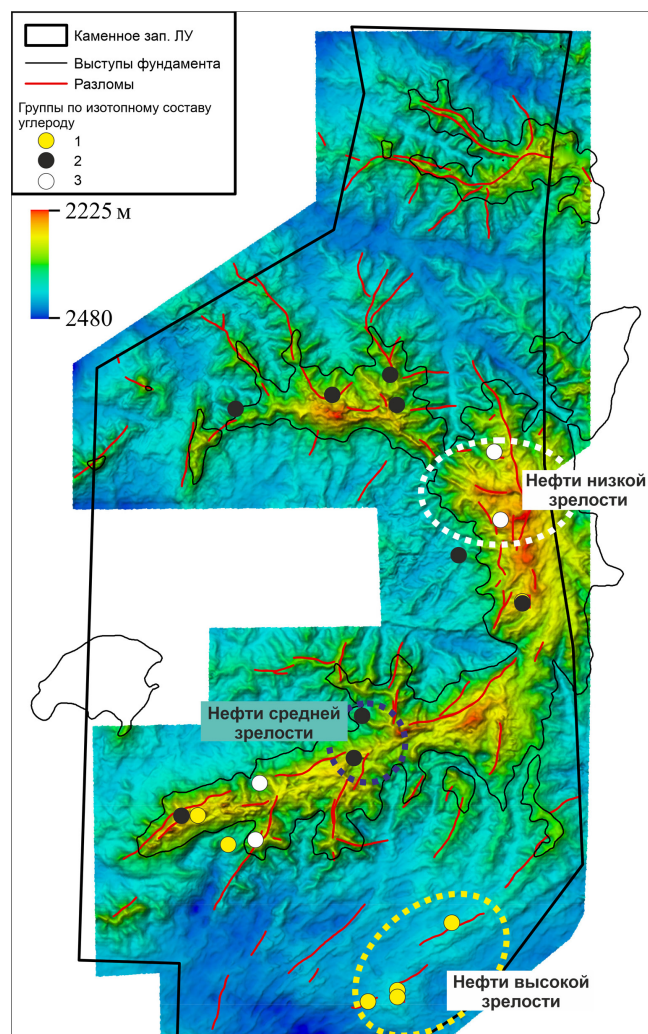


Рис. 5. Распределение выделенных типов нефти на структурной поверхности кровли тюменской свиты. Группы нефтей по зрелости были обозначены по (Осипов и др., 2023) и соответствуют выделенным группам по изотопному составу углерода (нефти: 1 группа – высокой, 2 группа – средней, 3 группа – низкой зрелости)

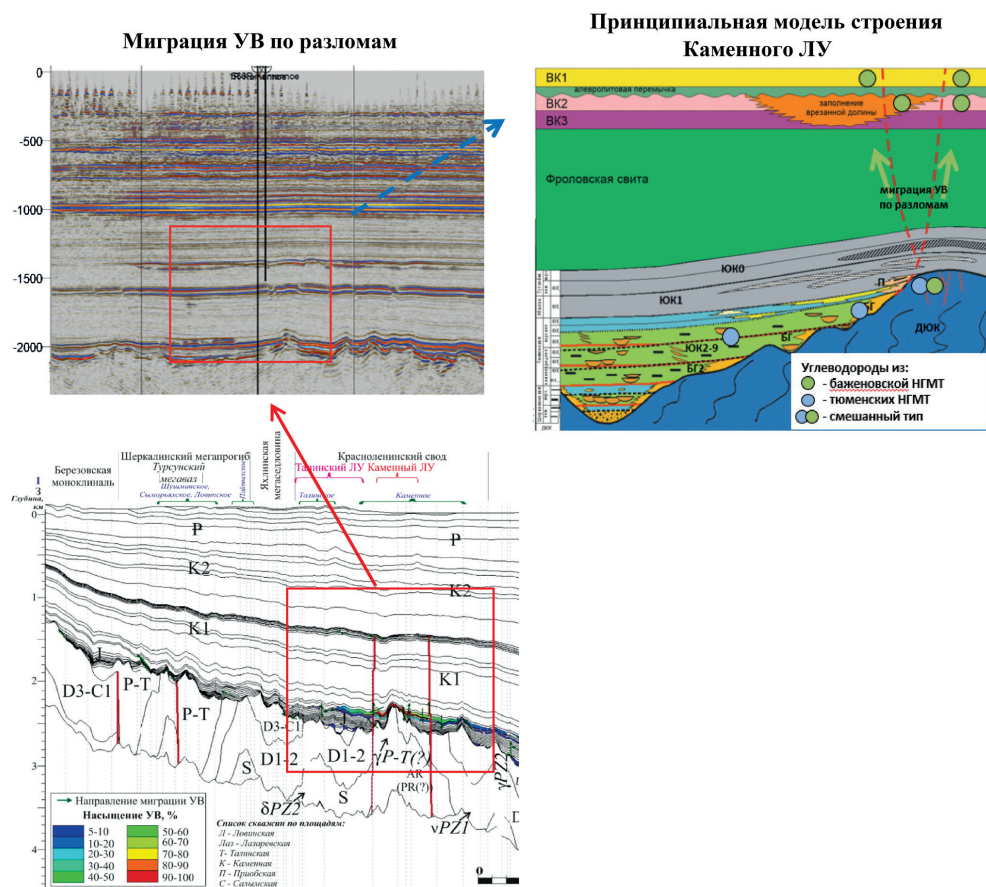


Рис. 6. Принципиальная модель флюидодинамических связей в пределах Каменной вершины Красноленинского свода

резервуара в силу того, что прогрев доюрского комплекса и появление миграции по тектоническим нарушениям (в большом количестве зафиксированным сейсмиками) происходили в одно и то же время и были связаны с тектоническими подвижками.

Заключение

В работе представлены результаты использования изотопных маркеров при решении задач стратификации разрезов, геохимической типизации органического вещества, построения моделей миграции флюидов и флюидодинамических реконструкций.

Представленные корреляции изотопных экскурсов углерода и кислорода ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) разновозрастных мезокайнозойских аноксических событий разрезов Крыма и Западного Предкавказья позволили зафиксировать глобальные события общепланетарного масштаба. Полученные результаты определили граничные события сеноман-туронских отложений во врезе р. Биюк-Карасу, турон-коньякских отложений Абинского района, мелэоценовых отложений на северо-западном склоне г. Ак-Кая, эоценовых отложений г. Сувлу-Кая. В комплексе стратификация разреза изучаемого региона позволила уточнить эволюцию климата, палеогеографические реконструкции и колебания биопродуктивности бассейна.

Проведенная изотопно-молекулярная диагностика источника нафтидов позволила сопоставить возможные генетические связи разных форм органического углерода в пределах осадочного чехла в районе Каменной вершины в Западной Сибири. Выявлены две генетические группы

углеводородов, зафиксированы следы смешения выявленных групп и вертикальная зональность углеводородов.

На основе комплексного подхода изучения геохимических параметров и полученных ранее геологических данных представлена новая принципиальная флюидодинамическая модель Каменного участка с наличием флюидодинамической связи и присутствием следов гидротермальных флюидов нескольких фаз внедрения. Представленные в работе изотопно-геохимические показатели позволяют создавать геолого-геохимические модели палеопогружения и прогрева толщ, условий и масштабов генерации-эмиграции УВ в пределах исследуемой территории для оценки перспектив ее нефтегазоносности. Безусловно, исключительно комплексная интерпретация геохимических, геофизических и геологических данных дает наиболее полную картину нефтегазоматеринских толщ и их детальных характеристик.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность рецензенту журнала и глубоко признательны заместителю и главному редактору журнала «Георесурсы» за внимание, уделённое нашей статье, и ценные замечания к ее содержанию.

Литература

Большакова М.А., Корзун А.В., Ступакова, А.В., Сауткин Р.С., Калмыков А. Г., Абля Э.А., Краснова Е.А., Харитоновна Н.А., Тихонова М.С., Козлова Е.В., Санникова И.А., Рязанова Т.А., Белкин И.Ю. (2021). Информационная значимость геохимических и гидрогеологических

данных в нефтегазовой геологии. *Георесурсы*, 23(2), с. 214–220. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.21>

Гаврилов Ю.О., Голованова О.В., Щепетова Е.В., Покровский Б.Г. (2018). Литолого-геохимические особенности отложений палеоцен/эоценового биосферного события “РЕТМ” Восточного Крыма (разрез “Насыпное”). *Литология и полезные ископаемые*, 5, с. 371–383. <https://doi.org/10.1134/S0024497X1805004X>

Галимов Э.М. (1968). Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 222 с.

Галимов Э.М. (1981). Природа биологического фракционирования изотопов. М.: Наука, 247 с.

Карпова Е.В., Хотылев А.О., Мануилова Е.А., Майоров А.А., Краснова Е.А., Хотылев О.В., Балушкина Н.С., Калмыков Г.А., Калмыков А.Г. (2021). Гидротермально-метасоматические системы как важнейший фактор формирования элементов нефтегазоносного комплекса в баженовско-абалакских отложениях. *Георесурсы*, 23(2), с. 142–151. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.14>

Коробова Н.И., Шевчук Н.С., Карнюшина Е.Е., Сауткин Р.С., Краснова Е.А. (2023). Особенности состава и строения продуктивных отложений викуловской свиты Красноленинского свода и их влияние на фильтрационно-емкостные свойства. *Георесурсы*, 25(2), с. 105–122. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.8>

Краснова Е. А., Силантьев С. А., Шабыкова В.В., Грязнова А. С. (2024). Карбонатизация серпентинитов Срединно-Атлантического хребта: 2. Эволюция химического и изотопного ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, Rb, Sr, Sm, Nd) составов при эксгумации абиссальных перидотитов. *Петрология*, в печати.

Латыпова М.Р., Краснова Е.А., Гусев А.В., Калмыков А.Г., Копаевич Л.Ф. (2020). Геохимические характеристики пограничных отложений сеномана и тулона в правом борту долины р. Биюк-карасу (Белогорский район, центральный Крым). Меловая система России и ближнего зарубежья: проблемы стратиграфии и палеогеографии. *Материалы Десятого Всероссийского совещания*, с. 130–133.

Левитан М.А., Алексеев А.С., Бадулина Н.В., Гирин Ю.П., Копаевич Л.Ф. (2010). Геохимия пограничных сеноман-туронских отложений Горного Крыма и Северо-Западного Кавказа. *Геохимия*, 6, с. 570–591. <https://doi.org/10.1134/S0016702910060029>

Лыгина Е.А., Правикова Н.В., Чижова Е.Р., Тверитинова Т.Ю., Яковичева Е.В., Никишин А.М., Коротяев М.В., Тевелев А.В., Краснова Е.А., Косоруков В.Л., Самарин Е.Н. (2022). Эоценовая сейсмичность и палеогеография Центрального Крыма. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*, 5, с. 68–77.

Митропольский А.К. (1971). Техника статистических вычислений. М.: Наука, 576 с.

Осипов К.О., Большакова М.А., Абля Э.А., Краснова Е.А., Сауткин Р.С., Суслова А.А., Калмыков А.Г., Тихонова М.С. (2023). Источники нефтей Красноленинского месторождения. *Георесурсы*, 25(2), с. 161–182. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.12>

Старостин В.И., Япаскерт О.В. (2007). Аспекты генетической формационной типизации металлоносных высокоуглеродистых осадочных комплексов. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология*, 3, с. 12–23. <https://doi.org/10.3103/S0145875207030015>

Тихонова М.С., Калмыков А.Г., Иванова Д.А., Видищева О.Н., Хомячкова И.О., Большакова М.А., Рязанова Т. А., Сауткин Р.С., Калмыков Г.А. (2021). Изменчивость состава углеводородных соединений в юрских нефтегазоматеринских толщах Каменной вершины Красноленинского свода (Западная Сибирь). *Георесурсы*, 23(2), с. 158–169. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.16>

Ферроцкий В.И., Поляков В.А. (1983). Изотопия гидросферы. М.: Наука, 277 с.

Фомина М.М., Балушкина Н.С., Хотылев О.В., Калмыков А.Г., Богатырева И.Я., Калмыков Г.А., Реуцкая И.О., Романенко С.А., Топчий М.С., Алехин А.А. (2021). Выделение потенциально-продуктивных интервалов тутлеймской свиты центральной части Красноленинского свода. *Георесурсы*, 23(2), с. 132–141. <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.13>

Фрик М.Г. (1984). Геохимия углеводородов нефти в связи с перспективами нефтеносности Прикамья. Дисс. канд. геол.-минерал. наук. М., 380 с.

Юдович Я. Э., Кетрис М.П. (1988). Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 277 с.

Яковичева Е.В., Бордунов С.И., Копаевич Л.Ф., Краснова Е.А., Нетреба Д.А. (2022). О границе туронского и коньякского ярусов Северо-Западного Кавказа. *Вестник Московского университета. Серия 4: Геология*, 4, с. 34–43. <https://doi.org/10.1134/S0869593822030066>

Arthur M.A., Dean W.E., Pratt L.M. (1988). Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenomanian/Turonian boundary. *Nature*, 335, pp. 714–717. <https://doi.org/10.1038/335714a0>

Arthur M.A., Schlanger S.O., Jenkyns H.C. (1987). The Cenomanian-Turonian Oceanic anoxic event 2. Palaeoceanographic controls on organic-matter production and preservation. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 26, pp. 401–420. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.026.01.25>

Beinlich A., John T., Vrijmoed J.C., Tominaga M., Magna T., Podladchikov Y.Y. (2020). Instantaneous rock transformations in the deep crust driven by reactive fluid flow. *Nature Geoscience*, 13(4), pp. 307–311. <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0554-9>

Cramer B.S., Toggweiler J.R., Wright J.D., Katz M.E. & Miller K.G. (2009). Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. *Palaeoceanography*, 24, PA4216, <https://doi.org/10.1029/2008PA001683>

Cui Y., Kump L.R., Ridgwell A.J., Charles A.J., Junium C.K., Diefendorf A.F., Freeman K.H., Urban N.M., Harding I.C. (2011). Slow release of fossil carbon during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum. *Nature Geoscience*, 4, pp. 481–485. <https://doi.org/10.1038/ngeo1179>

Dias R.F., Freeman K.H., Franks S.G. (2002). Gas chromatography-pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry: a new method for investigating intramolecular isotopic variation in low molecular weight organic acid. *Organic Geochemistry*, 33, pp. 161–168. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00141-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00141-3)

Dickens G.R., O’Neil J.R., Rea D.K., Owen R.M. (1995). Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene. *Palaeoceanography*, 10, pp. 965–971. <https://doi.org/10.1029/95PA02087>

Eldrett J.S., Greenwood D.R., Polling M., Brinkhuis H., Sluijs A. (2014). A seasonality trigger for carbon injection at the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Clim. Past*, 10, pp. 759–769. <https://doi.org/10.5194/cp-10-759-2014>

Fisher J.K., Price G.D., Hart M.B., Melanie J.L. (2005). Stable isotope analysis of the Cenomanian – Turonian (Late Cretaceous) Oceanic Anoxic Event in the Crimea. *Cretaceous Research*, 26(6), pp. 853–863. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2005.05.010>

Fouriel F., Martineau F., Tóth E.E., Görög A., Escarguel G., Lécuyer C. (2016). Carbon and oxygen isotope variability among Foraminifera and ostracod carbonated shells. *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska AAA Physica* 70, pp. 133–156.

Franks S.G., Dias R.F., Freeman K.H., Boles J.R. Holbal, A., Fincannon, A. L., Jordan, E. D. (2001). Carbon isotopic composition of organic acids in oil field waters, San Joaquin Basin, CA, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, pp. 1301–1310. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00606-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00606-2)

Grossman E.L. (2012). Oxygen isotope Stratigraphy. *The Geologic Time Scale*. Elsevier, 1, pp. 181–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00010-X>

Hayes J.M., Strauss H., Kaufman A.J. (1999). The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology*, 161, 103e125. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00083-2)

Huber B.T., Hodell D.A., Hamilton C.P. (1995). Middle–Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. *Geological Society of America Bulletin*, 107, pp. 1164–1191. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1995\)107<1164:MLCCOT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1995)107<1164:MLCCOT>2.3.CO;2)

Kennett J.P., Stott L.D. (1991). Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene. *Nature*, 353, 225e229. <https://doi.org/10.1038/353225a0>

Lister C.R.B. (1972). On the thermal balance of a mid-ocean ridge. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 26(5), pp. 515–535. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1972.tb05766.x>

Pearson P.N. (2012). Oxygen isotopes in foraminifera: Overview and historical review: The Paleontological Society Papers, 18, pp. 1–38. <https://doi.org/10.1017/S1089332600002539>

Shcherbinina E., Gavrilov Y.O., Iakovleva A.I., Pokrovsky B.G., Golovanova O.V., Aleksandrova G. (2016). Environmental dynamics during the Paleocene–Eocene thermal maximum (PETM) in the northeastern Peri-Tethys revealed by high-resolution micropalaeontological and geochemical studies of a Caucasian key section. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 456, pp. 60–81. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.05.006>

Shlanger S.O., Jenkyns H.C. (1976) Cretaceous Oceanic Anoxic Events: Causes and Consequences. *Geologie en Mijnbouw*, 55(3–4), pp. 179–184.

Sluijs A., Bowen G.J., Brinkhuis H., Lourens L.J., Thomas E. (2007). The Palaeocene-Eocene Thermal maximum super greenhouse: Biotic and geochemical signatures, age models and mechanisms of global change. In: Williams, M., Haywood A.M., Gregory F.J., Schmidt D.N. (Eds.), *Deep Time Perspectives on Climate Change: Marrying the Signal from Computer Models and Biological Proxies*. The Micropalaeontological Society,

Special Publications, *The Geological Society*, London, 323e351. <https://doi.org/10.1144/TMS002.15>

Tocque E., Behar F., Budzinski H., Lorant F. (2005). Carbon isotopic balance of kerogen pyrolysis effluents in a closed system. *Organic Geochemistry*, 36, pp. 893–905. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.01.007>

Torres M.E., Mix A.C., Rugh W.D. (2005). Precise $\delta^{13}\text{C}$ analysis of dissolved inorganic carbon in natural waters using automated headspace sampling and continuous-flow mass spectrometry. *Limnol. Oceanogr. Methods*, 3(8), pp. 349–360. <https://doi.org/10.4319/lom.2005.3.349>

Wheat C.G., & Mottl M.J. (2004). Geochemical fluxes through mid-ocean ridge flanks. *Hydrogeology of the oceanic lithosphere*, pp. 627–658.

Yang T., Jiang S.Y. (2012). A new method to determine carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon in seawater and pore waters by CO_2 -water equilibrium. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 26, pp. 805–810. <https://doi.org/10.1002/rcm.6164>

Zachos J.C., Bohaty S.M., John C.M., McCarren H., Kelly D.C., Nielsen T. (2007). The Palaeocene-Eocene carbon isotope excursion: Constraints from individual shell planktonic foraminifer records. *Philosophical Transactions of the Royal Society, A* 365, 1829e1842. <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2045>

Zircon (2003). Review in Mineralogy and Geochemistry. Eds. Hanchar J.M., P.W.O. Hoskin. 500 p.

Westerhold T., Marwan N., Drury A.J., Liebrand D., Agnini C., Anagnostou E., Barnet J.S.K., Bohaty S.M., Vleeschouwer D., Florindo F., Frederichs T., Hodell D.A., Holbourn A.E., Kroon D., Lauretano V., Littler K., Lourens L.J., Lyle M., Pälike H., Röhl U., Tian J., Wilkens R.H., Wilson P.A., Zachos J.C. (2020). An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science*, 369, pp. 1383–1387. <https://doi.org/10.1126/science.aba6853>

Сведения об авторах

Елизавета Андреевна Краснова – кандидат геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова; старший научный сотрудник, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: e.krasnova@oilmsu.ru

Антонина Васильевна Ступакова – доктор геол.-минерал. наук, профессор, директор Института перспективных исследований нефти и газа, заведующий кафедрой геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: a.stoupakova@oilmsu.ru

Роман Сергеевич Сауткин – кандидат геол.-минерал. наук, старший научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: r.sautkin@oilmsu.ru

Анна Вадимовна Корзун – кандидат геол.-минерал. наук, доцент кафедры гидрогеологии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: a.korzun@oilmsu.ru

Мария Александровна Большакова – кандидат геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: m.bolshakova@oilmsu.ru

Анна Анатольевна Суслова – кандидат геол.-минерал. наук, ведущий научный сотрудник кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Россия, 119234, Москва, Ленинские горы, д. 1
e-mail: a.suslova@oilmsu.ru

Статья поступила в редакцию 28.06.2024;

Принята к публикации 10.09.2024; Опубликована 30.09.2024

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Stable Isotope Ratios $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ in Petroleum Geology Application

E.A. Krasnova^{1,2*}, A.V. Stoupakova¹, R.S. Sautkin¹, A.V. Korzun¹, M.A. Bolshakova¹, A.A. Suslova¹

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*Corresponding author: Elizaveta A. Krasnova, e-mail: e.krasnova@oilmsu.ru

Abstract. Isotopic studies are currently among the most prioritized methods for addressing critical challenges in petroleum geology, particularly in determining the nature and sources of organic matter. This paper briefly presents the results of utilizing isotopic markers in addressing issues related to: stratigraphic correlation, geochemical characterization of organic matter, and fluid dynamic reconstruction. The isotopic effects ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) observed in the study of Meso-Cenozoic sections in Crimea and the Western Pre-Caucasus have enabled the identification of global events, facilitating detailed stratigraphic correlation. Analysis of the isotopic-geochemical characteristics ($\delta^{13}\text{C}$) of fluids from sedimentary formations

of varying ages allowed for the determination of formation conditions, the genesis of organic matter, and its geochemical classification for a group of fields at Kamennaya Vershina (Western Siberia). By integrating geochemical vertical zonality, evidence of hydrocarbon mixing from different origins, and the detection of localized thermal anomalies based on isotopic parameters, a comprehensive fluid dynamic model was developed, incorporating previously acquired geological and geophysical data.

Keywords: isotopic composition, sources of hydrocarbons, organic matter, hydrocarbon systems, natural reservoirs, source rocks, fluid dynamic models

Recommended citation: Krasnova E.A., Stoupakova A.V., Sautkin R.S., Korzun A.V., Bolshakova M.A., Suslova A.A. (2024). Stable Isotope Ratios $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ in Petroleum Geology Application. *Georesury = Georesources*, 26(3), pp. 126–137. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.3.14>

References

- Arthur M.A., Dean W.E., Pratt L.M. (1988). Geochemical and climatic effects of increased marine organic carbon burial at the Cenomanian/Turonian boundary. *Nature*, 335, pp. 714–717. <https://doi.org/10.1038/335714a0>
- Arthur M.A., Schlanger S.O., Jenkyns H.C. (1987). The Cenomanian-Turonian Oceanic anoxic event 2. Palaeoceanographic controls on organic-matter production and preservation. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 26, pp. 401–420. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1987.026.01.25>
- Beinlich A., John T., Vrijmoed J.C., Tominaga M., Magna T., Podladchikov Y.Y. (2020). Instantaneous rock transformations in the deep crust driven by reactive fluid flow. *Nature Geoscience*, 13(4), pp. 307–311. <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0554-9>
- Bolshakova M.A., Korzun A.V., Stupakova A.V., Sautkin R.S., Kalmykov A.G., Ablya E.A., Krasnova E.A., Kharitonova N.A., Tikhonova M.S., Kozlova E.V., Sannikova I.A., Ryazanova T.A., Belkin I.Yu. (2021). Informational significance of geochemical and hydrogeological data in oil and gas geology. *Georesury = Georesources*, 23(2), pp. 214–220. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.21>
- Cramer B.S., Toggweiler J.R., Wright J.D., Katz M.E. & Miller K.G. (2009). Ocean overturning since the Late Cretaceous: Inferences from a new benthic foraminiferal isotope compilation. *Paleoceanography*, 24, PA4216, <https://doi.org/10.1029/2008PA001683>
- Cui Y., Kump L.R., Ridgwell A.J., Charles A.J., Junium C.K., Diefendorf A.F., Freeman K.H., Urban N.M., Harding I.C. (2011). Slow release of fossil carbon during the Palaeocene-Eocene Thermal Maximum. *Nature Geoscience*, 4, pp. 481–485. <https://doi.org/10.1038/ngeo1179>
- Dias R.F., Freeman K.H., Franks S.G. (2002). Gas chromatography-pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry: a new method for investigating intramolecular isotopic variation in low molecular weight organic acid. *Organic Geochemistry*, 33, pp. 161–168. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00141-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00141-3)
- Dickens G.R., O'Neil J.R., Rea D.K., Owen R.M. (1995). Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the Paleocene. *Paleoceanography*, 10, pp. 965–971. <https://doi.org/10.1029/95PA02087>
- Eldrett J.S., Greenwood D.R., Polling M., Brinkhuis H., Sluijs A. (2014). A seasonality trigger for carbon injection at the Paleocene–Eocene Thermal Maximum. *Clim. Past*, 10, pp. 759–769. <https://doi.org/10.5194/cp-10-759-2014>
- Ferronsky V.I., Polyakov V.A. (1983). Isotopy of hydrosphere. Moscow: Nauka, 277 p. (In Russ.)
- Fisher J.K., Price G.D., Hart M.B., Melanie J.L. (2005). Stable isotope analysis of the Cenomanian – Turonian (Late Cretaceous) Oceanic Anoxic Event in the Crimea. *Cretaceous Research*, 26(6), pp. 853–863. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2005.05.010>
- Fomina M.M., Balushkina N.S., Khotylev O.V., Kalmykov A.G., Bogatyreva I.Ya., Kalmykov G.A., Reutskaya I.O., Romanenko S.A., Topchiy M.S., Alekhin A.A. (2021). Identification of potentially productive intervals of the Tuttleinskaya suite in the central part of the Krasnoleninsky arch. *Georesury = Georesources*, 23(2), 132–141. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.13>
- Fourel F., Martineau F., Tóth E.E., Görög A., Escarguel G., Lécuyer C. (2016). Carbon and oxygen isotope variability among Foraminifera and ostracod carbonated shells. *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska AAA Physica* 70, pp. 133–156.
- Franks S.G., Dias R.F., Freeman K.H., Boles J.R., Holbal, A., Fincannon, A. L., Jordan, E. D. (2001). Carbon isotopic composition of organic acids in oil field waters, San Joaquin Basin, CA, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, pp. 1301–1310. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00606-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00606-2)
- Frik M.G. (1984). Geochemistry of Petroleum Hydrocarbons in Relation to the Oil Potential of the Prikamye Region (Doctoral dissertation). Moscow. 380 p. (In Russ.)
- Galimov E.M. (1968). Geochemistry of stable carbon isotopes. Moscow: Nedra, 222p. (In Russ.)
- Galimov E.M. (1981). The nature of biological fractionation of isotopes. Moscow: Nauka, 247 p. (In Russ.)
- Gavrilov Yu.O., Golovanova O.V., Shchepetova E.V., Pokrovsky, B.G. (2018). Lithological and geochemical features of deposits of the Paleocene/Eocene biosphere event “RETM” in Eastern Crimea (“Nasyppnoe” section). *Litologiya i poleznye iskopaemye = Lithology and minerals*, 5, pp. 371–383. (In Russ.)
- Grossman E.L. (2012). Oxygen isotope Stratigraphy. *The Geologic Time Scale*. Elsevier, 1, pp. 181–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59425-9.00010-X>
- Hayes J.M., Strauss H., Kaufman A.J. (1999). The abundance of ^{13}C in marine organic matter and isotopic fractionation in the global biogeochemical cycle of carbon during the past 800 Ma. *Chemical Geology*, 161, 103e125. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00083-2)
- Huber B.T., Hodel D.A., Hamilton C.P. (1995). Middle–Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. *Geological Society of America Bulletin*, 107, pp. 1164–1191. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1995\)107<1164:MLCCOT>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1995)107<1164:MLCCOT>2.3.CO;2)
- Karpova E.V., Khotylev A.O., Manuilova E.A., Mayorov A.A., Krasnova, E.A., Khotylev O. V., Balushkina N.S., Kalmykov G.A., Kalmykov A.G. (2021). Hydrothermal-Metasomatic Systems as a Crucial Factor in the Formation of Petroleum System Elements in the Bazhenov–Abalak Deposits. *Georesury = Georesources*, 23(2), pp. 142–151. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.14>
- Kennett J.P., Stott L.D. (1991). Abrupt deep-sea warming, palaeoceanographic changes and benthic extinctions at the end of the Palaeocene. *Nature*, 353, 225e229. <https://doi.org/10.1038/353225a0>
- Korobova N.I., Shevchuk N.S., Karnyushina E.E., Sautkin R.S., and Krasnova E.A. (2023). Features of the composition and structure of productive deposits of the Vikulovskaya suite of the Krasnoleninsky arch and their influence on reservoir properties. *Georesury = Georesources*, 25(2), pp. 105–122. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.8>
- Krasnova E.A., Silantiev S.A., Shabykova V.V., Gryaznova A.S. (2024). Carbonation of serpentinites of the Mid-Atlantic Ridge: 2. Evolution of chemical and isotopic ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, Rb, Sr, Sm, Nd) compositions during the exhumation of abyssal peridotites. *Petrology*, in press. (In Russ.)
- Latypova M.R., Krasnova E.A., Gusev A.V., Kalmykov A.G., & Kopaevich L.F. (2020). Geochemical characteristics of the Senonian-Turonian boundary deposits in the right bank of the Biyyuk-Karasu River valley (Belogorsky District, Central Crimea). The Cretaceous System of Russia and Neighboring Countries: Problems of Stratigraphy and Paleogeography. Proc. Tenth All-Russian Conference, Magadan. (In Russ.)
- Levitani M.A., Alekseev A.S., Badulina N.V., Girin Yu.P., Kopaevich L.F. (2010). Geochemistry of the Cenomanian-Turonian boundary deposits of the Mountainous Crimea and the Northwestern Caucasus. *Geochemistry*, 6, pp. 570–591. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0016702910060029>
- Lister C.R.B. (1972). On the thermal balance of a mid-ocean ridge. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 26(5), pp. 515–535. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1972.tb05766.x>
- Lygina E.A., Pravikova N.V., Chizhova E.R., Tveritinova T.Y., Yakovishina E.V., Nikishin A.M., Korotaev M.V., Tevelev A.V., Krasnova E.A., Kosorukov V.L., Samarin E.N. (2022). Eocene Seismicity and Paleogeography of Central Crimea. *Moscow University Geology Bulletin*, 5, pp. 68–77. (In Russ.) <https://doi.org/10.33623/0579-9406-2022-5-68-77>
- Mitropolsky A.K. (1971). Techniques of Statistical Computations. Moscow: Nauka. 576 p. (In Russian.)
- Osipov K.O., Bolshakova M.A., Ablya E.A., Krasnova E.A., Sautkin R.S., Suslova A.A., Kalmykov A.G., Tikhonova M.S. (2023). Sources of oils from the Krasnoleninsky field. *Georesury = Georesources*, 25(2), pp. 161–182. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2023.2.12>
- Pearson P.N. (2012). Oxygen isotopes in foraminifera: Overview and historical review: The Paleontological Society Papers, 18, pp. 1–38. <https://doi.org/10.1017/S1089332600002539>
- Shcherbinina E., Gavrilov Y.O., Iakovleva A.I., Pokrovsky B.G., Golovanova O.V., Aleksandrova G. (2016). Environmental dynamics during the Paleocene–Eocene thermal maximum (PETM) in the northeastern Peritethys revealed by high-resolution micropaleontological and geochemical studies of a Caucasian key section. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 456, pp. 60–81. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.05.006>
- Schlanger S.O., Jenkyns H.C. (1976) Cretaceous Oceanic Anoxic Events: Causes and Consequences. *Geologie en Mijnbouw*, 55(3–4), pp. 179–184.
- Sluijs A., Bowen G.J., Brinkhuis H., Lourens L.J., Thomas E. (2007). The Palaeocene-Eocene Thermal maximum super greenhouse: Biotic and geochemical signatures, age models and mechanisms of global change. In: Williams, M., Haywood A.M., Gregory F.J., Schmidt D.N. (Eds.), Deep Time Perspectives on Climate Change: Marrying the Signal from Computer Models and Biological Proxies. The Micropaleontological Society, Special Publications, *The Geological Society*, London, 323e351. <https://doi.org/10.1144/TMS002.15>

Starostin, V.I., Yapaskurt, O.V. (2007). Aspects of genetic formational typification of metalliferous high-carbon sedimentary complexes. *Moscow University Geology Bulletin*, 3, pp. 12–23. (In Russ.) <https://doi.org/10.3103/S0145875207030015>

Tikhonova M.S., Kalmykov A.G., Ivanova D.A., Vidishcheva O.N., Khomyachkova I.O., Bolshakova M.A., Ryazanova T.A., Sautkin R.S., Kalmykov G.A. (2021). Variability in the composition of hydrocarbon compounds in the Jurassic oil and gas source strata of the Kamennaya Vershina of the Krasnoleninsky Arch (Western Siberia). *Georesursy = Georesources*, 23(2), 158–169. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2021.2.16>

Tocque E., Behar F., Budzinski H., Lorant F. (2005). Carbon isotopic balance of kerogen pyrolysis effluents in a closed system. *Organic Geochemistry*, 36, pp. 893–905. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.01.007>

Torres M.E., Mix A.C., Rugh W.D. (2005). Precise $\delta^{13}\text{C}$ analysis of dissolved inorganic carbon in natural waters using automated headspace sampling and continuous-flow mass spectrometry. *Limnol. Oceanogr. Methods*, 3(8), pp. 349–360. <https://doi.org/10.4319/lom.2005.3.349>

Wheat C.G., & Mottl M.J. (2004). Geochemical fluxes through mid-ocean ridge flanks. *Hydrogeology of the oceanic lithosphere*, pp. 627–658.

Yakovishina E.V., Bordunov S.I., Kopaevich L.F., Krasnova E.A., Neteba D.A. (2022). Climatic fluctuations and sedimentation conditions of the turonian–coniacian sediments of the northwest caucasus. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 30(3), pp. 147–166. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0869593822030066>

Yang T., Jiang S.Y. (2012). A new method to determine carbon isotopic composition of dissolved inorganic carbon in seawater and pore waters by CO_2 -water equilibrium. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 26, pp. 805–810. <https://doi.org/10.1002/rcm.6164>

Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (1988). *Geochemistry of Black Shales*. Leningrad: Nauka. (In Russ.)

Westerhold T., Marwan N., Drury A.J., Liebrand D., Agnini C., Anagnostou E., Barnet J.S.K., Bohaty S.M., Vleeschouwer D., Florindo F., Frederichs T., Hodell D.A., Holbourn A.E., Kroon D., Laurentino V., Littler K., Lourens L.J., Lyle M., Pälike H., Röhl U., Tian J., Wilkens R.H., Wilson P.A., Zachos J.C. (2020). An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. *Science*, 369, pp. 1383–1387. <https://doi.org/10.1126/science.aba6853>

Zachos J.C., Bohaty S.M., John C.M., McCarren H., Kelly D.C., Nielsen T. (2007). The Palaeocene-Eocene carbon isotope excursion: Constraints from individual shell planktonic foraminifer records. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, A 365, 1829e1842. <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2045>

Zircon (2003). Review in Mineralogy and Geochemistry. Eds. Hanchar J.M., P.W.O. Hoskin. 500 p.

About the Authors

Elizaveta A. Krasnova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University; Senior Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: e.krasnova@oilmsu.ru

Antonina V. Stoupakova – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Professor, Head of the Petroleum Geology Department, Head of the Petroleum Research Institute, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskie gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: a.stoupakova@oilmsu.ru

Roman S. Sautkin – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: r.sautkin@oilmsu.ru

Anna V. Korzun – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Hydrogeology Department Lomonosov, Moscow State University
1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: a.korzun@oilmsu.ru

Maria A. Bolshakova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: m.bolshakova@oilmsu.ru

Anna A. Suslova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Petroleum Geology Department, Lomonosov Moscow State University
1, Leninskiye Gory, Moscow, 119234, Russian Federation
e-mail: a.suslova@oilmsu.ru

Manuscript received 28 June 2024;

Accepted 10 September 2024; Published 30 September 2024