

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ И ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА В ОБРАЗЦАХ ПОПУТНЫХ ГАЗОВ



**Е.Ш. СЕЙТХАЗИЕВ<sup>1\*</sup>**,  
зав. лабораторией геохимических исследований нефти, воды и породы



**Е.Т. ТАСЕМЕНОВ<sup>2</sup>**,  
директор департамента геологоразведочных работ

<sup>1</sup>ТОО «КМГ Инжиниринг» «Каспиймунайгаз»,  
Республика Казахстан, 060011, г. Атырау, Сельский округ Геолог, село Бирлик,  
промышленная зона Телемунара, стр. 4

<sup>2</sup>«Эмбаунайгаз» АҚ,  
Республика Казахстан, 060011 г. Атырау, ул. Ш. Валиханов, 1

*Представлены результаты и интерпретация компонентного и изотопного анализа углерода в пяти пробах газа месторождений С. Нуржанов и Прорва Западная. Результаты исследований показали, что пробы газов С. Нуржанов и Прорва Западная имеют термогенный источник и их ОВ осаждалось в морской среде (тип керогена II). Для газов месторождения С. Нуржанов характерен более изотопно-тяжелый метан. Также пробы газов из месторождения Прорва Западная являются попутным нефтяным газом, в то время как пробы из месторождения С. Нуржанов по составу близки к газовым конденсатам. Исследованные пробы небиодegradированные, резкое утяжеление изотопного состава углерода пропана и н-бутана на фоне их гомологов не наблюдалось. Несмотря на то, что исследованные пробы газа характеризуются достаточно близким изотопным составом углерода  $C_1-C_5$ , по характеру изотопно-фракционных кривых, а также на основании данных молекулярного состава газа, эти пять проб можно разделить на две группы. 1-я группа – газы месторождения*

\*Автор для переписки. E-mail: Seitkhasiyev.Y@llpcmg.kz

*С. Нуржанов* характеризуются высокой долей кислых компонентов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Углеводороды  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  образуют практически прямую линию в координатах  $\delta^{13}\text{C} - 1/n$ , что позволяет говорить о том, что пробы месторождения С. Нуржанов имеют один источник происхождения. 2-я группа – это газы месторождения Прорва Западная – близки как по компонентному составу, так и по форме изотопно-фракционных кривых – наблюдается некоторое облегчение метана.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** компонентный состав газа, изотопный состав газа, фракционирование Релзя.

## ІЛЕСПЕ ГАЗ ҮЛГІЛЕРІНДЕГІ КӨМІРТЕКТІҢ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ЖӘНЕ ИЗОТОПТЫҚ ҚҰРАМЫ

**Е.Ш. СЕЙТХАЗИЕВ**<sup>1</sup>, «КМГ Инжиниринг» «Каспиймунайгаз» тау-жынысы, су және мұнайды геохимиялық зерттеу зертханасының меңгерушісі

**Е.Т. ТАСЕМЕНОВ**<sup>2</sup>, АО «Ембімұнайгаз» геологиялық барлау жұмыстары департаментінің директоры

<sup>1</sup>«КМГ Инжиниринг» «Каспиймунайгаз»,  
Қазақстан Республикасы, 060011, Атырау қ., Геолог селолық округы, Бірлік селосы,  
Телемұнара индустриалды аймағы, 4-ғимарат

<sup>2</sup>«Эмбамунайгаз» АҚ,  
Қазақстан Республикасы, 060011, Атырау қ., Ш. Уалиханов көшесі, 1

Бұл мақалада С. Нұржанов және Батыс Прорва кен орындарынан алынған 5 газ үлгілеріндегі компоненттің нәтижелері мен интерпретациясы және көміртектің изотопиялық анализі келтірілген. Зерттеу нәтижелері, С. Нұржанов пен Батыс Прорва кен орындарынан алынған газ үлгілерінің термогенді көзден алынғанын және олардың органикалық заттары теңіздік ортада тұнғандығын көрсетті: Нұржанов газдары изотопы ауырлау метанға ие. Батыс Прорвадағы газ үлгілері ілеспе мұнай газы екенін, ал Нұржанов үлгілері газ конденсатына жақын екенін көрсетті. Газ үлгілері биодеградацияланбаған, өйткені пропан мен *n*-бутанның көміртегі изотоптық құрамын гомологтарының изотопты күрт салмақтануы байқалмады. Зерттелген газ үлгілерінің  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  изотоптық құрамының ұқсастығына қарамастан, изотоптық-фракциялық қисықтардың табиғаты мен молекулалық құрамдарын негізге ала отырып, осы 5 газ үлгісін 2 топқа бөлуге болады: 1-топ: С. Нұржанов газдары  $\text{CO}_2$  және  $\text{H}_2\text{S}$  қышқылдық компоненттерінің жоғары үлесімен және сипатталады. Көмірсутектер  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$   $^{13}\text{C} - 1/n$  координаталарында түзу сызық түзеді, бұл олардың шығу тегі бір екенін көрсетеді. 2-ші топ: Батыс Прорва газы жоғары азот концентрациясына ие және изотоптық-фракциялық қисықтар түрінде – метан изотобының жеңілдігі байқалады.

**НЕГІЗГІ СӨЗДЕР:** газ компонентінің құрамы, газ изотоптық құрамы, Релей фракциясы.

## MOLECULAR AND ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBON IN ASSOCIATED GAS SAMPLES

**Y.SH. SEITKHAZIYEV**<sup>1</sup>, Head of laboratory of geochemical studies of oil, water and rock samples «KMG Engineering» «Caspimunaigas»

**E.T. TASEMENOV**<sup>2</sup>, «Embamunaygas» Exploration Department Director

<sup>1</sup>«KMG Engineering» «Caspimmunaygas»,  
Republic of Kazakhstan, 060011, Atyrau, st. Rural district Geologist, Birlík village,  
Telemnar industrial zone, building 4

<sup>2</sup>JSC «Embamunaygas»,  
Republic of Kazakhstan, Atyrau city, Vallyikhanov street 1,

*This article presents the results and interpretations of the component and isotopic analysis of carbon in 5 gas samples from S. Nurzhanov and Western Prorva fields. The research results showed that the gas samples of S. Nurzhanov and Western Prorva are of thermogenic origin and their OM was deposited in marine condition. Nurzhanov gases are characterized by more isotopically heavy methane. Western Prorva gases are oil-associated, while the S. Nurzhanov samples are close in composition to gas condensates. Gas samples are not biodegradable, as a sharp enrichment of the carbon isotopic composition of propane and n-butane with  $\delta^{13}\text{C}$  compared to their homologs was not observed. Despite the fact that the studied gas samples are characterized by a fairly close isotopic composition of carbon  $\text{C}_1\text{-C}_5$ , according to the nature of the isotope-fractional curves, as well as on the basis of the molecular composition of the gas, these 5 samples can be divided into 2 groups: 1st group: gases Nurzhanovs characterized by a high concentration of acidic components of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$ . Hydrocarbons  $\text{C}_1\text{-C}_4$  form an almost straight line in the coordinates  $\delta^{13}\text{C} - 1/n$ , which suggests that they have one source of origin. 2nd group: West Prorva gas contains high nitrogen concentration and in the shape of the isotope-fractional curves some enrichment of methane with light isotope was observed.*

**KEY WORDS:** gas component composition, gas isotopic composition, Rayleigh fractionation.

**М**олекулярный и изотопный анализы как нефти, так и газа, приобретают большую популярность в исследовательских институтах ближнего и дальнего зарубежья в связи с тем, что данные исследования позволяют характеризовать палеоусловия органического вещества (ОВ), в которых образовались углеводороды (УВ). Однако, несмотря на высокую степень изученности и продолжение разведочных исследований в Южной части Прикаспийской впадины, до сих пор отсутствует общепринятое представление об источниках и генетических особенностях газов на этих месторождениях, в связи с тем, что данные анализы новые для части недропользователей. По результатам биомаркерного анализа, нефти месторождений С. Нуржанов и Прорва Западная были схожи, с некоторым различием. Целью данного исследования является проведение компонентного и изотопного анализа углерода в пяти пробах газов С. Нуржанов и Прорва Западная для определения типа газа, термической зрелости, осадконакопления ОВ и выявления генетической связи между газовыми залежами. Новизной данного исследования является то, что аналогичные исследования не проводились для газов данных месторождений. Изученные образцы были получены из триасовых и юрских отложений месторождений (рисунки 1).

Компонентный состав газов определен на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл–5000» (ГОСТ 31371.3–2008). Данный ГОСТ устанавливает метод определения компонентного состава газа, содержащего углеводороды и неуглеводородные компоненты (рисунки 2).

Изотопные измерения углерода двуокиси углерода, полученной на установке сожжения, выполняли на масс-спектрометре «DELTA Plus» (Thermo Fisher Scientific).



Рисунок 1 – Обзорная карта месторождений С. Нуржанов и Прорва Западная (пункты отбора проб газов)

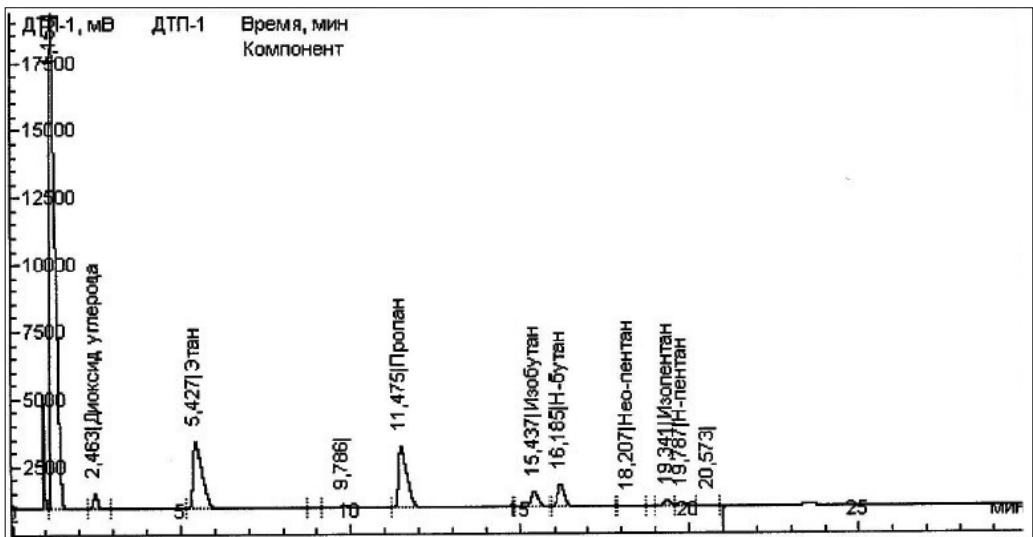


Рисунок 2 – Хроматограмма компонентного анализа газа месторождения Прорва Западная

В качестве стандартных образцов использовали международный газовый стандарт двуокиси углерода TEX–843С и международный стандартный образец масла IAEA NBS22 (рисунок 3).

Пробы газов были отобраны на устье скважин пробоотборником. Исследования газов проводились в лаборатории геохимических исследований нефти, воды и породы «КМГ Инжиниринг» «Каспиймунайгаз». Для интерпретации геохимических данных газов использовалось программное обеспечение PIGI (Великобритания).

Результаты компонентного и изотопного составов углерода в исследованных газах представлены в *таблице*.

Природный газ представляет собой естественную смесь углеводородов различного состава. При анализах углеводородных газов главными компонентами являются метан, этан, пропан, бутан и пентан, структурные и молекулярные формулы которых представлены на *рисунке 4*.

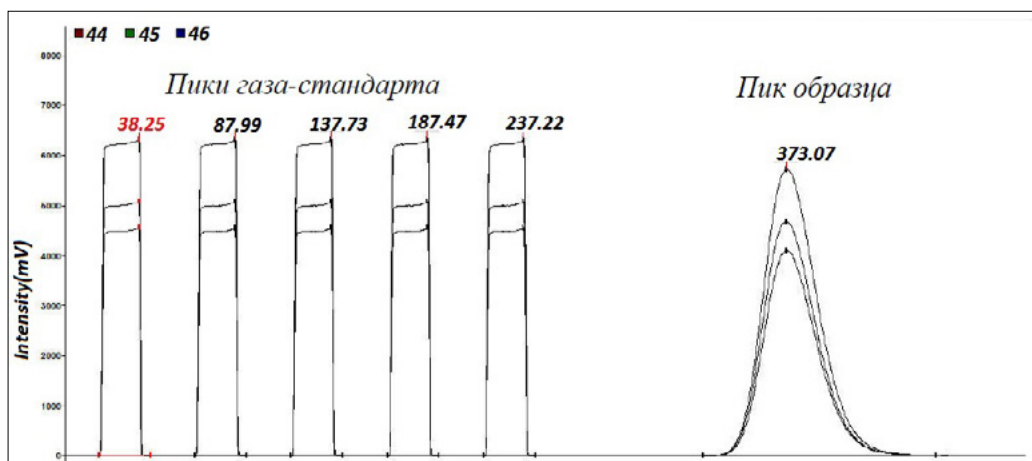


Рисунок 3 – Типичная хроматограмма записанная по ионному току m/z 44, 45, 46

Алкан	Молекулярная формула	Структурная формула	Шаростержневая модель молекулы
Метан	$CH_4$	$\begin{array}{c} H \\   \\ H - C - H \\   \\ H \end{array}$	
Этан	$C_2H_6$	$\begin{array}{c} H & H \\   &   \\ H - C & - C - H \\   &   \\ H & H \end{array}$	
Пропан	$C_3H_8$	$\begin{array}{c} H & H & H \\   &   &   \\ H - C & - C & - C - H \\   &   &   \\ H & H & H \end{array}$	
Бутан	$C_4H_{10}$	$\begin{array}{c} H & H & H & H \\   &   &   &   \\ H - C & - C & - C & - C - H \\   &   &   &   \\ H & H & H & H \end{array}$	
Пентан	$C_5H_{12}$	$\begin{array}{c} H & H & H & H & H \\   &   &   &   &   \\ H - C & - C & - C & - C & - C - H \\   &   &   &   &   \\ H & H & H & H & H \end{array}$	

Рисунок 4 – Молекулярные формулы, структурные формулы и 3-Д структуры газов  $C_1$ - $C_5$

Таблица – Результаты компонентного и изотопного составов углерода в исследованных газах

Месторождение	Прорва Западная	Прорва Западная	С. Нуржанов	С. Нуржанов	С. Нуржанов
Скважина	301	439	547	353	502
Возраст вмещающих отложений	Триас-III	Триас-III	Юра-II	Триас-III	Триас
Глубина, м	3185–3190	3196–3202	2792.5–2798	3120–3140	3089–3094, 3125–3131
Дата отбора проб					
<b>Изотопный состав углерода в исследованных газах(ед. измерения:промилле ‰)</b>					
$^{13}\text{C}_1$	-47.73	-48.33	-44.00	-43.60	-44.50
$^{13}\text{C}_2$	-32.55	-33.41	-32.58	-32.21	-32.80
$^{13}\text{C}_3$	-27.26	-29.54	-28.11	-27.72	-29.50
$^{13}\text{C}_4$	-27.49	-30.63	-29.35	-26.97	-27.70
$^{13}\text{C}_4$	-26.54	-28.97	-26.97	-26.32	-26.40
$^{13}\text{C}_3\text{-C}_2$	5.28	3.87	4.46	4.49	3.31
$^{13}\text{C}_2\text{-C}_1$	15.18	14.92	11.42	11.38	11.71
$^{13}\text{C}_5$	-27.19	-29.26	-27.30	-26.50	-26.31
$^{13}\text{C}_5$	-27.46	-29.19	-26.56	-25.23	-26.32
<b>Компонентный состав исследованных газов (ед. измерения: моль %)</b>					
Метан	81.28	76.37	78.1	87.54	84.77
Диоксид углерода	0.98	0.94	6.71	5.64	4.97
Этан	8.72	9.64	5.26	5.12	4.93
Сероводород	–	–	5.14	3.70	–
Пропан	3.83	6.52	2.44	1.13	1.89
Изо-бутан	0.68	1.13	0.47	0.21	0.46
Н-Бутан	0.97	1.59	0.81	0.38	0.80
Изобутан/н-бутан	0,70	0,71	0,58	0,55	0,57
Нео-пентан	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Изопентан	0.24	0.36	0.25	0.12	0.08
Н-пентан	0.20	0.25	0.19	0.10	0.06
Кислород	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Азот	3.02	3.13	0.62	0.84	1.16
Н-гексан	0.04	0.05	0.05	0.08	0.03
Бензол	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00
Н-гептан	0.01	0.01	0.01	0.20	0.02

Углеводородные газы, состоящие в основном из метана, называются сухими (метан >95%), газы со значительным содержанием тяжелых УВ называются жирными (метан <95%). По результатам компонентного состава газов, значения метана варьируют от 76,37% до 87,54% в пробах, соответственно – газы жирные (см. таблица). Неуглеводородные газы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{N}_2$  также присутствуют в некоторых пробах. В отличие от газов Прорвы Западной, газы С. Нуржанов харак-

теризуются высокой долей кислых компонентов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Такие кислые газы обычно тесно связаны с результатами термохимического восстановления сульфатов (thermochemical sulfate reduction or TSR), которое происходит в карбонатных резервуарах, где температура пласта составляет выше  $90^\circ\text{C}$ . В глинистых резервуарах такие кислые газы редко встречаются, так как глины содержат достаточно железа (iii), которое вступает в реакцию с  $\text{H}_2\text{S}$ , образуя пирит. Согласно [10], пластовая температура в триасовых отложениях С. Нуржанов достаточно высокая ( $98^\circ\text{C}$ ) для TSR. Биомаркерный анализ нефти С. Нуржанов и Прорвы Западной указал на карбонатность нефтематеринской породы, которая тоже генерировала идентичные серосодержащие компоненты, такие как дибензотиофен, метилдибензотиофен [8]. Поэтому, предполагается, что присутствие кислых газов С. Нуржанов может быть больше связано с резервуарными условиями, чем с генетикой ОБ.

По сравнению с газами месторождения С. Нуржанов, газы месторождения Прорва Западная содержат относительно высокую концентрацию азота (см. таблица). Азот, содержащийся в газовых и газоконденсатных залежах, также может иметь различное происхождение: биогенное и небольшое его количество – глубинное. Относительно высокие концентрации азота в газах Прорвы Западной могут быть связаны с особенностью материнской породы, их идентичные значения могут указывать на хорошую фильтрацию коллектора. Концентрация азота в газах С. Нуржанов возрастают по мере увеличения залегания пласта от 0,62 до 1,16 моль. Такое увеличение обычно связано с термической зрелостью, так как со зрелостью содержание азота в газах увеличивается.

Молекулярные составы легко подвергаются изменению при воздействии вторичных процессов. В связи с этим, изотопные составы углерода в газах более устойчивы к изменениям и их результаты позволяют характеризовать газы более достоверно.

### ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДА В ГАЗАХ

УВ, в том числе газ, состоят, в основном, из атомов углерода и водорода. В ядре атома углерода находятся шесть протонов и шесть или семь нейтронов, в зависимости от палеоприроды (рисунок 5). Поэтому углерод имеет два стабильных изотопа –  $^{12}\text{C}$  (легкий), который имеет шесть нейтронов и  $^{13}\text{C}$  (тяжелый), который состоит из семи нейтронов. Соотношения этих изотопов определяются в отношении к международному стандарту углерода из мелового белемнита (PDB). Результаты выражены в виде значений  $\delta^{13}\text{C}$  (промилле, ‰). Знак «–» указывает на то, что образец содержит меньше  $\delta^{13}\text{C}$ , чем стандарт, что он легче. Знак «+» обозначает – тяжелее стандарта.

Молекулярный и стабильный углеводородный состав углеводородных газов из коллекторов свидетельствует о типе газов, осадконакоплении ОБ и термической зрелости. Однако вторичные процессы, влияющие на углеводородные газы после их первичной генерации и вытеснения из источника, могут значительно изменить их исходные молекулярные и стабильные изотопные составы. Эти изменения могут быть в результате миграции, смешения с газами других источников и биодеградации [1].

Изотопные значения углерода в жирных компонентах газа ( $\text{C}_2+$ ) полезны для определения генезиса газа, так как они более редко меняются под воздействием

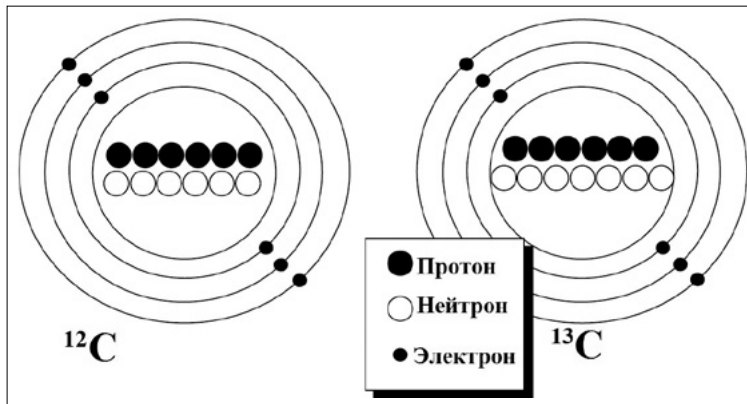


Рисунок 5 – Сравнение конфигурации протона, нейтрона и электрона в стабильных изотопах углерода

вторичных процессов, чем метан. В связи с этим они дают более достоверную информацию об источнике и термической зрелости.

**А. Тип газа.** По изотопному и молекулярному составу метана можно определить источник газа – *биогенный газ* или *газ термогенного генезиса*. Метан, выделяемый в качестве конечного продукта анаэробными бактериями, называется биогенным (или бактериальным). Такой газ образуется при низких температурах и слабо обогащен  $\delta^{13}\text{C}$ , со значением  $\delta^{13}\text{C}$  метана  $-60\%$ . Так как в результате бактериальной деятельности, образуется очень высокая концентрация метана с мизерной концентрацией микробного этана, пропана и бутана, соответственно, соотношения  $\text{C}_1\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}$  в газах обычно очень высоки. Термогенные газы непосредственно связаны с крекингом нефти в керогене, или их можно разделить на две группы: газ, добываемый из угля, полученный из земных гумусовых ОВ, и попутный нефтяной газ, полученный из морских сапропелевых ОВ. Метан, выделяемый из терригенных источников (тип керогена III), обычно более обогащен тяжелым изотопом  $\delta^{13}\text{C}$ , по сравнению с метаном морского происхождения, так как с термической зрелостью керогена типа III происходит ароматизация гетероатомных компонентов, которая приводит к освобождению метильных групп ( $-\text{CH}_3$ ) из циклических компонентов и образованию больше метана [2, 3]. На основе этого был построен график Бернарда по зависимости соотношения  $\text{C}_1/\text{C}_2\text{-C}_4$  от значения  $\delta^{13}\text{C}$  метана (рисунок 6). По расположению значений все исследованные газы месторождений С. Нуржанов и Прорва Западная имеют термогенный генезис. Смешение с бактериальным генезисом не наблюдается.

**Б. Среда осадконакопления.** Фракционирование изотопов зависит от типа организмов, наличия и изотопной характеристики субстрата и, таким образом, стабильные изотопные отношения могут предоставить информацию о среде, где происходило накопление ОВ [6].

График зависимости соотношения  $\text{C}_1/\text{C}_2\text{-C}_4$  от значения  $\delta^{13}\text{C}$  метана (рисунок 7) также выгоден для определения среды накопления ОВ. По значениям все пробы находятся в зоне морского происхождения (см. рисунок 7).



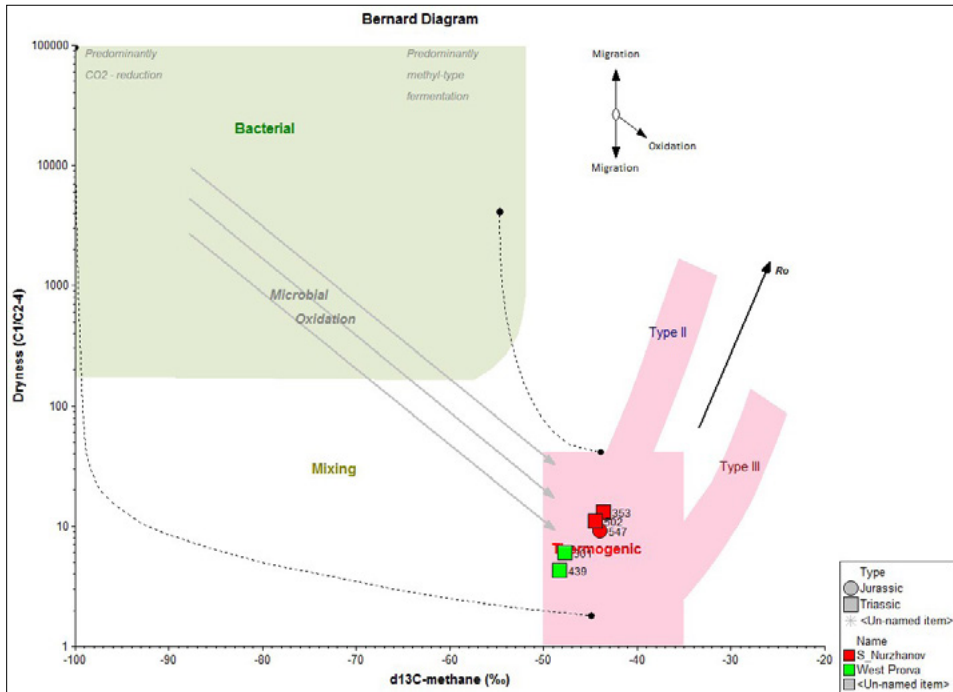


Рисунок 6 – Типизация газа по диаграмме Бернарда

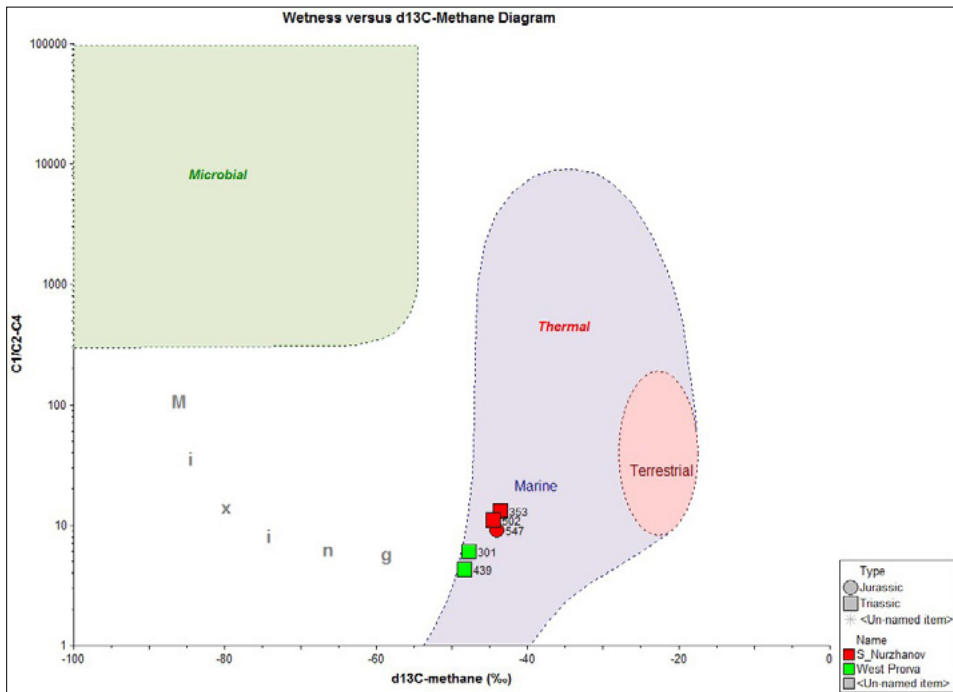


Рисунок 7 – График зависимости состава газа от δ13C метана в газе

Результаты биомаркерного анализа нефти этих месторождений также указали на морскую среду накопления ОВ [8].

**В. Тип термогенных газов.** Исследованные газы Прорвы Западной находятся в зоне нефтяного попутного газа (oil-associated gas), в то время как газы С. Нуржанов находятся в зоне газового конденсата (рисунки 8).

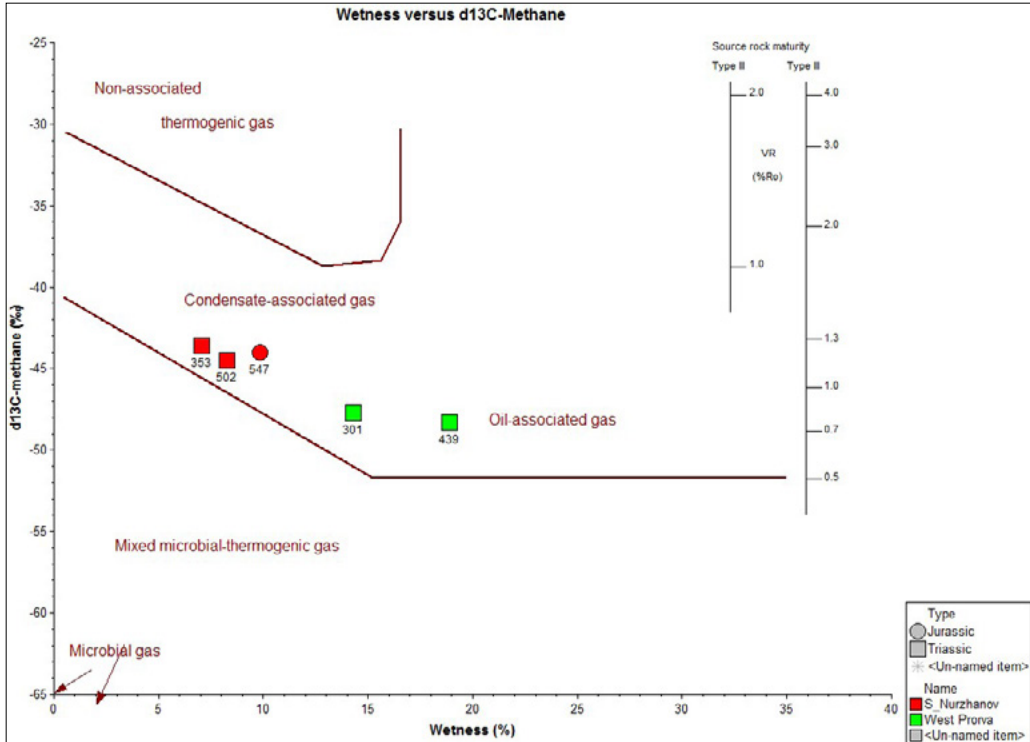


Рисунок 8 – График зависимости  $\delta^{13}\text{C}$  метана от влажности газа для характеристики газов

**Г. Термическая зрелость.** С увеличением термической зрелости значения  $\delta^{13}\text{C}$  увеличиваются (т. е., становятся более тяжелыми или менее отрицательными) вследствие генерации углеводородов. Это связано с тем, что для разрыва связей между самыми легкими (и наиболее часто встречающимися) изотопами требуется немного меньше энергии; например, связь  $^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$  является более слабой, чем связь  $^{12}\text{C}-^{13}\text{C}$ . Выделяемые углеводороды изотопно легки по отношению к керогену, в то время как остаток керогена становится все более тяжелым (процесс, который можно назвать фракционированием Рэлея). Согласно данной модели, остаточный газогенерирующий кероген обогащается тяжелым изотопом со зрелостью (рисунки 9) [4, 5].

Метан и этан обычно выходят вместе, когда генерируются одновременно из одной нефтематеринской породы. Разница в изотопных составах этана и метана более низка в газах типа III, чем в газах типа керогена II. Такая разница возрастает с термической зрелостью.

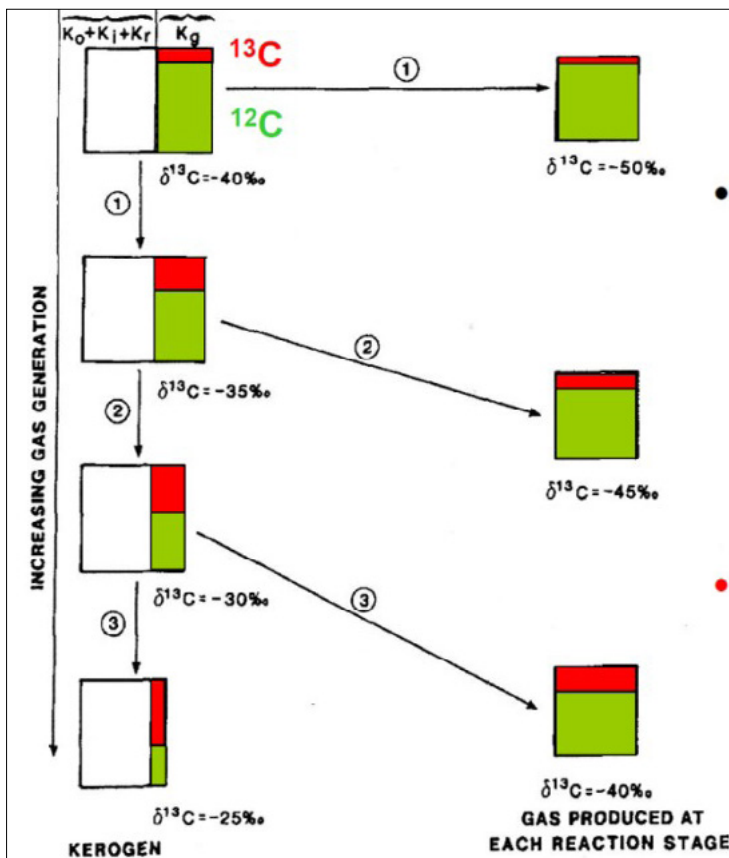
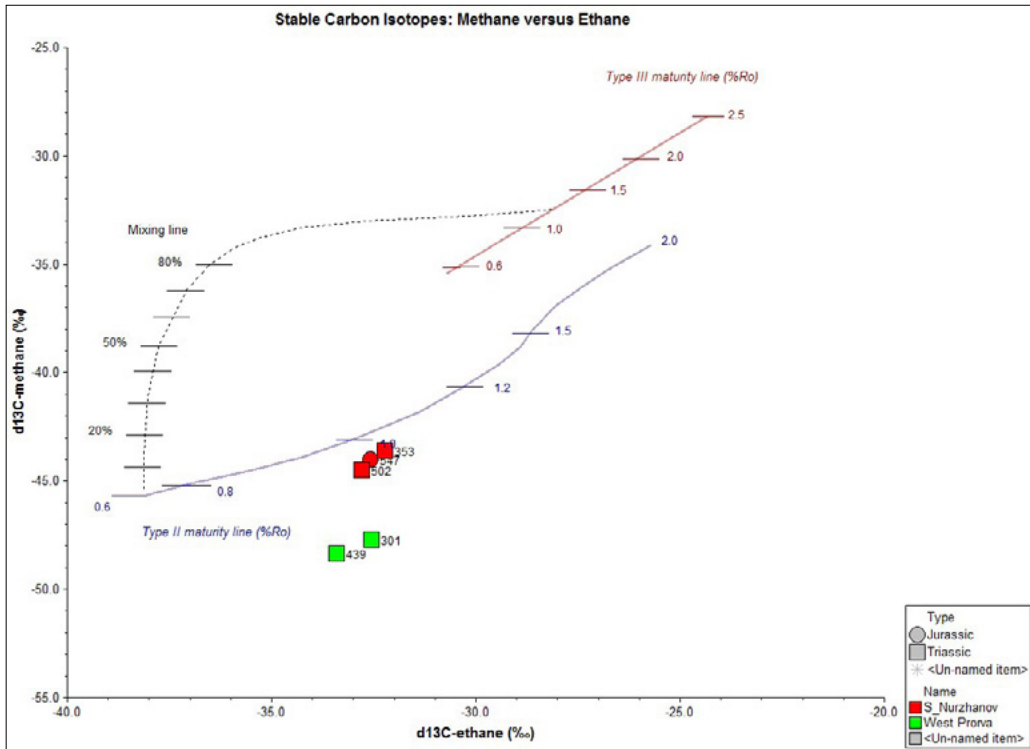


Рисунок 9 – Модель Рэля для фракционирования газов

Изотопный состав углерода метана используется для определения термической зрелости ОБ, но его изотопный состав может меняться в результате смешения с газом биогенного генезиса. Поэтому  $\delta^{13}\text{C}_{\text{этан}}$  более выгоден для термической зрелости, так как его смешение с бактериальным газом не влияет на его изотопные значения. На основе этих значений был построен график зависимости  $\delta^{13}\text{C}_{\text{метан}}$  от  $\delta^{13}\text{C}_{\text{этан}}$ , который выгоден не только для определения термической зрелости ОБ, а также выявления смешения газов разного термального происхождения, типа керогенов и разной зрелости. Интересным феноменом было то, что для газов С. Нуржанов характерен более изотопно-тяжелый метан, чем для газов Западной Прорвы, хотя по значению  $\delta^{13}\text{C}_{\text{этан}}$  все исследованные газы имеют почти близкие термические зрелости (рисунок 10). Все пробы образовались из морской нефтематринской породы с отражательной способностью витринита ( $R_0$ ) 1,0%. Исследованные газы сгенерировались из типа кероген II, на что указывает их близкое расположение к линии.

Подводя итоги, можно предположить, что газы С. Нуржанов более термически зрелые, чем газы Прорвы Западной. Результаты биомаркерного анализа тоже указа-



**Рисунок 10 – График зависимости изотопных составов метана и этана в газе С. Нуржанов для определения термической зрелости и типа керогена**

ли на относительно высокую зрелость даже юрской нефти С. Нуржанов (скважина № 505) чем нефти триасовых отложений на Прорве Западной (скважина № 406) [8]. Изотопный анализ углерода в сырой нефти  $\delta^{13}\text{C}_{\text{нефть}}$  также свидетельствует об относительно большей термической зрелости исследованных нефтей С. Нуржанов, чем Прорвы Западной [8].

**Д. Биодеградация.** Газы также подвергаются биодеградации, особенно в зоне водогазового контакта или в мелких резервуарах. Бактерии съедают легкие изотопы пропана и остаток газа становится тяжелее (меньше отрицательные значения). Но, как видно на *рисунке 11*, пробы небиодеградированные, так как резкое утяжеление изотопного состава углерода пропана и н-бутана на фоне их гомологов не наблюдалось.

**Е. Корреляция «газ-газ».** Для проведения корреляции «газ-газ» полезна диаграмма Чанга (*см. рисунок 11*), согласно которой углеводороды  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , имеющие один источник происхождения, должны образовывать прямую линию в координатах  $\delta^{13}\text{C} - 1/n$  ( $n$  число атомов углерода в молекуле). Несмотря на то, что исследованные пробы газа характеризуются достаточно близким изотопным составом углерода  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , по характеру изотопно-фракционных кривых, а также на основании данных молекулярного состава газа, пять проб можно разделить на две группы: 1-я группа

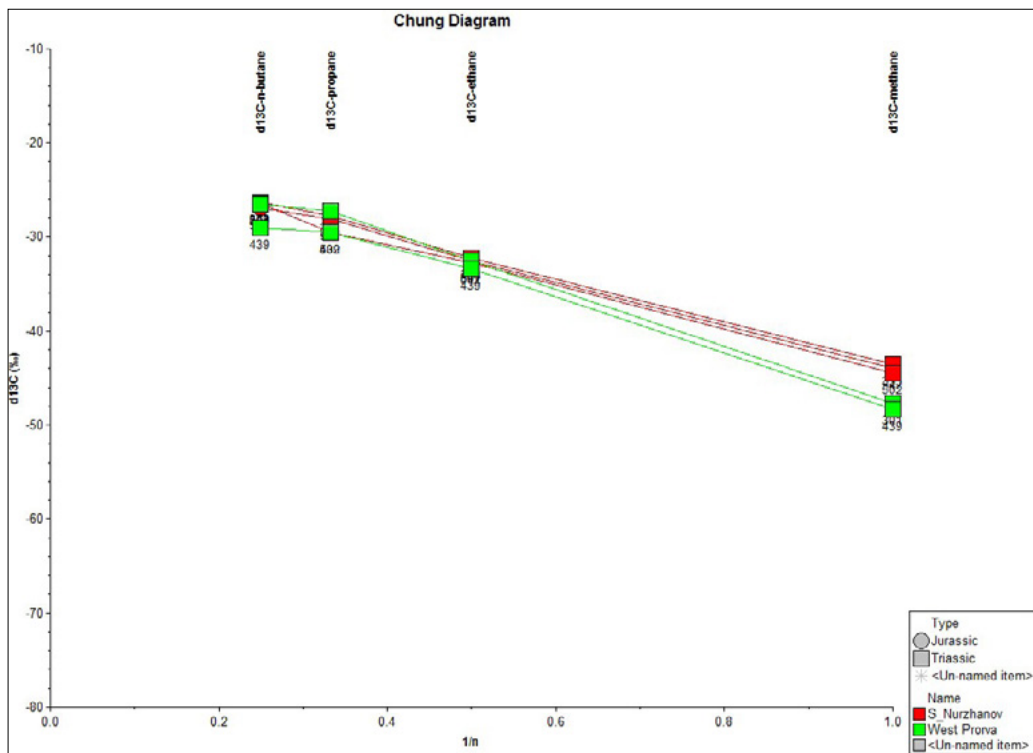


Рисунок 11 – Диаграмма Чанга

– газы С. Нуржанов характеризуются высокой долей кислых компонентов  $CO_2$  и  $H_2S$ . Углеводороды  $C_1-C_4$  образуют практически прямую линию в координатах  $\delta^{13}C - 1/n$ , что позволяет говорить о том, что они имеют один источник происхождения. 2-я группа – газы Прорвы Западной близки как по компонентному составу (близкие соотношения изо-/н- $C_4$ ), так и по форме изотопно-фракционных кривых – наблюдается некоторое облегчение метана. Согласно [8], нефти С. Нуржанов и Прорвы Западной отличаются распределением терпанов, хотя в исследованных нефтях установлены идентичные распределения стеранов и ароматических компонентов, лишь с некоторыми различиями.

**Ж. Миграция.** Перемещение газов по порам и трещинам горных пород происходит обычно через диффузию газов. Несколько исследований [4] показали, что при миграции легкие изотопы более подвижны и склонные к миграции, чем тяжелые изотопы [5]. Традиционно придерживались, что изотопный состав мигрировавшего метана  $CH_4$  не изменится с миграцией. Но мигрировавший газ обычно более обогащен  $\delta^{12}C$  [5].

Изотопные значения в газах месторождения Прорва Западная различаются между собой по конфигурации звезд (рисунок 12): относительно менее отрицательные значения (изотопно более тяжелые)  $C_1-C_3$  изотопных гомологов в газе из скважины

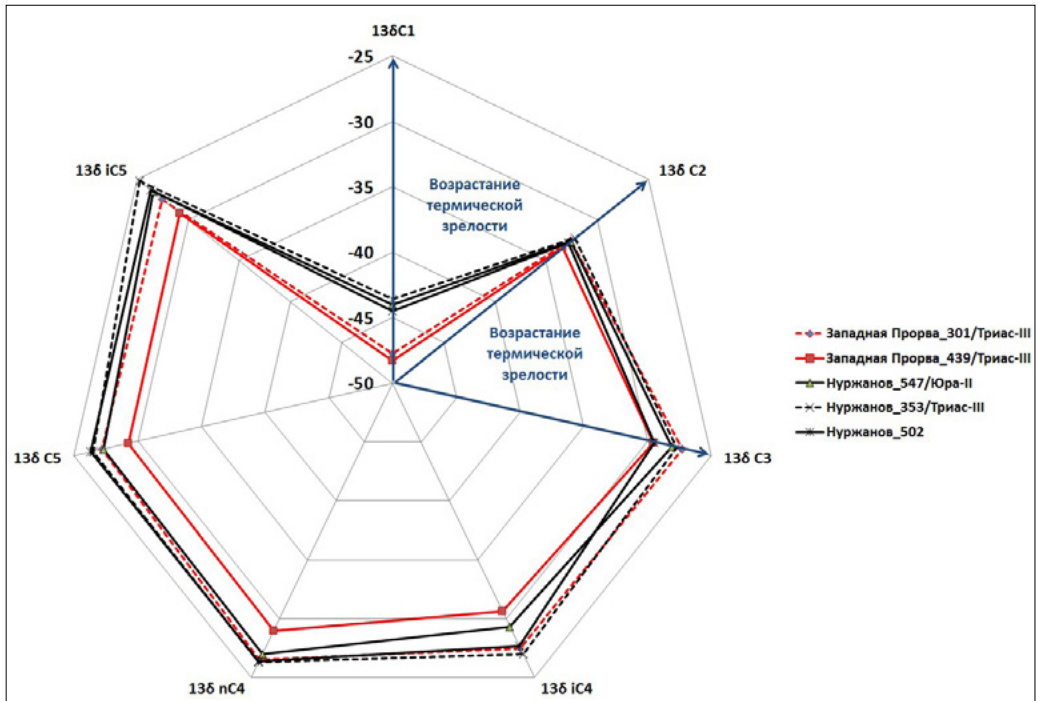


Рисунок 12 – Звездная диаграмма газов С. Нуржанов и Прорвы Западной по изотопным значениям углерода

№ 301 (синий цвет), по сравнению с газом из скважины № 439, указывают на то, что газ нижнего горизонта термически более зрелый, чем газ из верхнего горизонта.

Такой же сценарий характерен для газов С. Нуржанов. Основываясь на данном наблюдении, можно допустить существование вертикальной миграции газа на этих месторождениях. Данное наблюдение хорошо согласуется с результатом биомаркерного анализа нефти [8].

Молекулярная форма изобутана – сферальная (молекулярный диаметр–0,5 нм), а н-бутана – линейная (молекулярный диаметр–0,43 нм). Обычно  $nC_4$  мигрирует быстрее, чем  $i-C_4$ , потому что его диаметр меньший. Но если поры горных пород мизерные, то влияние диаметра на скорость миграции незначительное [7]. Тогда, наоборот,  $i-C_4$  мигрирует быстрее за счет своей шарообразной формы. Значения соотношения  $i-C_4/nC_4$  для газов Прорвы Западной схожие (0,70–0,71), что может указывать на хорошие фильтрационные каналы между двумя пластами для диффузии газов. Данное соотношение также показало узкий диапазон для газов С. Нуржанов (0,55–0,58). Разные значения данного соотношения в газах С. Нуржанов и Прорвы Западной, вероятно, свидетельствуют о разности их генезиса.

Вероятно, тектоническое нарушение f1 на месторождении Прорва Западная между кпиновидной и северной частями хорошо способствует диффузии газов (рисунок 13).

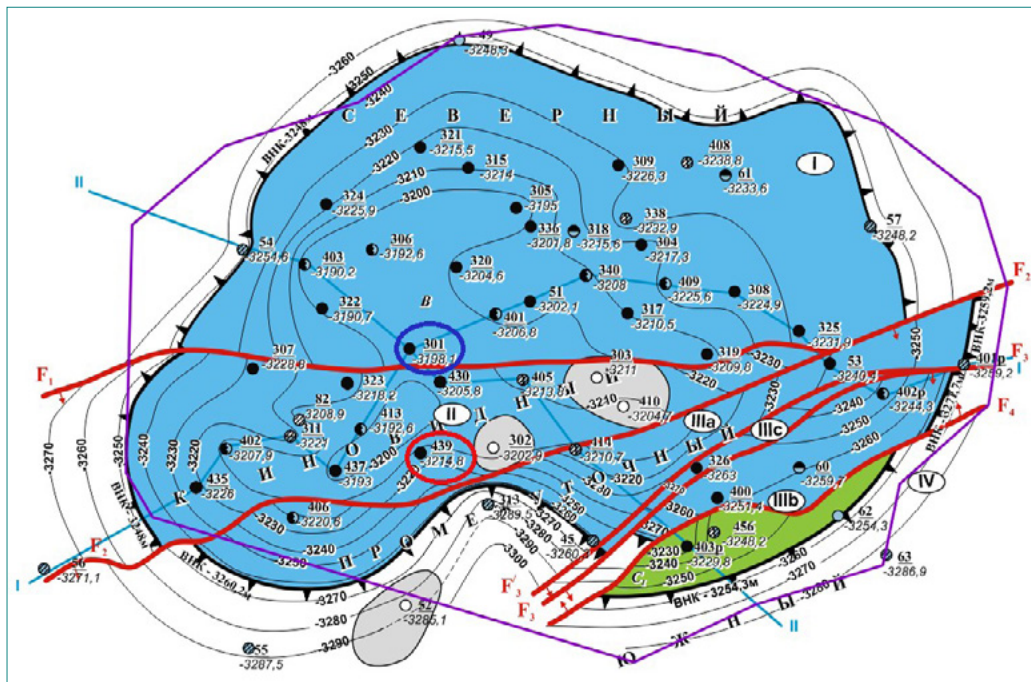


Рисунок 13 – Расположение исследованных скважин месторождения Прорва Западная

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании представленных результатов и интерпретации компонентного и изотопного анализа углерода пяти проб газа месторождений С. Нуржанов и Прорва Западная видно, что газы С. Нуржанов характеризуются высокой долей кислых компонентов  $CO_2$  и  $H_2S$ , в то время как газы Прорвы Западной содержат высокие концентрации азота. Газы месторождений также отличались по соотношению  $i-C_4/n-C_4$ . По изотопному составу углерода, для газов С. Нуржанов характерен более изотопно-тяжелый метан, хотя остальные гомологи изотопов не выявили закономерных изменений. Пробы газов на Прорве Западной являются попутным нефтяным газом, в то время как пробы С. Нуржанов по составу близки к газовым конденсатам. Общими чертами газов является то, что исследованные пробы небиодegradированные, имеют термогенный источник и их ОВ накапливалось в морской среде.

Таким образом, по характеру изотопно-фракционных кривых, а также на основании данных молекулярного состава газа, можно утверждать, что газы месторождений С. Нуржанов и Прорва Западная генетически разные. По конфигурациям звездной диаграммы выявлено, что газы на исследованных месторождениях мигрировали вертикально. 📍

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Bernard, B.B. Natural gas seepage in the Gulf of Mexico" Earth Planetary Science Letters. –1976. – № 31 (1). – P. 48–54.
- 2 Berner. Primary cracking of algal and landplant kerogens: Kinetic models of isotope variations in methane, ethane and propane // Chemical Geology. – 1995. – № 126(3–4) – P. 233–245.
- 3 Clayton. Effect of maturity on carbon isotope ratios of oils and condensates // Organic geochemistry. – 1991. – № 17(6). – P. 887–900.
- 4 Krooss, B.M. et al. The quantification of diffusive hydrocarbon losses through cap rocks of natural gas reservoirs– a reevaluation // AAPG. – 1992. – Bulletin № 76(3). – P. 403–406.
- 5 Schoell, M. The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins // GeochemicaetCosmochimicaActa. – 1980. – № 44. – P. 649–661.
- 6 Schoell. "Genetic characterization of natural gases" AAPG. – 1983 – Bulletin № 67(12). – P. 2225–2238.
- 7 Miao Zhongying, Cheng Jianfa, Wang Jing, Wang Guannan, Zhang Chen, Li Wei. Application of butane geochemistry of natural gas in hydrocarbon exploration// Petroleum Science. – 2012. – № 9. – P. 455–462.
- 8 Сейтхазиев Е.Ш., Тасеменов Е.Т., Досмухамбетов А.К, Абсаямов Д.Б. Генетические типы нефтей продуктивных отложений Южной части Прикаспийской впадины // Современные методы разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами и нетрадиционными коллекторами // Материалы международной научно-практической конференции. – 2015. – Т. 2. – С. 416–428. [Seithaziev E. Sh., Tasemenov E. T., Dosmukhambetov A.K., Absalyamov D.B. The Genetic types of oils productive deposits of the southern part of the Caspian depression // Modern methods of development of fields with hard to recover reserves and unconventional reservoir // Materials of international scientific-practical conference. – 2015. – Т. 2. – P. 416–428.]