

УДК 550.5 : 552.578 : 546.26.02 : 615.838.7

В. Н. БУРКОВА, Е. А. КУРАКОЛОВА, Е. Я. МАТИС,
С. И. ГОЛЫШЕВ, Н. В. ВЕРХОВСКАЯ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ ОЗЕРНЫХ ОСАДКОВ И ДРЕВНИХ ПОРОД ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Считается, что изотопный состав углерода терригенного органического вещества (ОВ), в отличие от изотопного состава углерода ОВ морского происхождения, характеризуется большим содержанием в древних породах и нефтях легкого изотопа ^{12}C . Поэтому распределение изотопов углерода в ряду кероген—битумоид—нефть рассматривается как показатель их генетической связи [1—5]. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что названная зависимость зачастую не прослеживается. Более того, для некоторых регионов результаты определения этого показателя прямо противоположны: оказалось, что нефти из морских отложений изотопно легче, чем нефти из континентальных отложений [6]. Было высказано предположение, что сапропелевое ОВ обогащено изотопом ^{12}C благодаря своей полимерлипидной природе, сформированной в диагенезе [7].

Налицо противоречия, для разрешения которых необходимы систематические исследования изотопного состава углерода ОВ различных типов начиная с ранних стадий его образования (седименто- и диагенеза) в цепи: живое органическое вещество—осадок—порода—нефть. Большая часть работ по изотопам углерода ОВ осадков выполнена на объектах морского происхождения, хотя отложения континентальных водоемов, характеризующихся разнообразием экологических условий, высоким коэффициентом фоссилизации и выдержанностью фациальной обстановки, также являются достаточно представительным материалом [8].

В настоящей работе изотопный состав углерода ОВ континентальных субаквальных осадков изучен в двух аспектах:

- прослеживается зависимость его от сообществ организмов-продуцентов;
- фиксируются его изменения при переходе ОВ из биосостояния в геосостояние.

Полученные результаты сравнивали с аналогичными данными по однотипному ОВ пород Западной Сибири, которые являются потенциально нефтематеринскими.

Исследовали биоту и ОВ современных осадков, характеризующихся высоким содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ из трех разнотипных озер Западной Сибири, которые различаются степенью трофии, литологическим составом и окислительно-восстановительной обстановкой в среде осадконакопления (табл. 1).

В гипергалинном озере Карачи (Новосибирская обл.) алеврито-пелитовые осадки накапливались в восстановительных условиях при сильном сероводородном заражении (содержание сероводорода в осадке 0,3%). Основными поставщиками органического материала были фито- и зоопланктон — синезеленые водоросли *Myrocystis salina* и рачки *Artemia salina*. Кремнистые и карбонатные осадки (сапропели)

Общая характеристика осадков исследованных озер

Глубина, см	Тип осадка	Влажность, % на сухой осадок
Оз. Линево		
0—50	Рыхлый серовато-белый известковистый ил	75,5
50—75	Плотный розоватый известковистый ил	67,1
75—100	Плотный светло-коричневый известковистый ил	62,2
Оз. Карачи		
0—10	Рыхлый алеврито-пелитовый ил черного света с сильным запахом сероводорода	62,2
10—20	Более плотный ил черно-коричневого цвета	47,5
20—75	Плотный глинистый ил серо-коричневого цвета	48,0
75—100	Плотный глинистый ил серого цвета	36,7
Оз. Кирек, центральная часть		
0—50	Очень рыхлый зеленовато-бурый гелеобразный ил	94,6
50—100	Рыхлый зеленовато-бурый гелеобразный ил	89,3
100—200	То же	85,5
200—300	»	90,4
300—350	Светло-коричневый крупнозернистый кремнистый осадок	88,3
Оз. Кирек, прибрежная зона		
0—50	Светло-коричневый крупнозернистый карбонатный осадок	73,2
50—150	То же	71,7
250—350	Светло-коричневый крупнозернистый карбонатный осадок	74,21
350—420	Неоднородный светло- и темно-коричневый карбонатный осадок	69,6
420—520	Темно-коричневый торфянистый осадок	74,9

пресноводного озера Кирек (Томская обл.) формировались при участии высших наземных и водных растений (роголистник погруженный *Ceratophyllum demersum* L. и рдест пронзеннолистный *Potamogeton perfol.* L.) в условиях слабовосстановительных фаций. В образовании ОВ органических карбонатов пресноводного озера Линево (Кемеровская обл.) кроме высших наземных растений участвовали и цианобактерии; осадкообразование протекало в условиях слабого сероводородного заражения. Высокое содержание органического углерода в изучаемых осадках и фациальная обстановка в озерах дают основания рассматривать эти осадки как потенциальные сланце- и (или) нефтематеринские породы.

Стабильные изотопы углерода определяли в липидных образцах и нерастворимом органическом веществе (НОВ). Липиды экстрагировали по методике авторов смесью хлороформа и метанола [9]. НОВ получали из дебитуминизированного осадка после разрушения карбонатов соляной кислотой [10]. Изотопные измерения отношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ выполнены на масс-спектрометре МИ-1309 стандартным методом [11]; величины изотопных отношений выражены в виде отклонения $\delta^{13}\text{C}$ (табл. 2).

Оказалось, что НОВ фито- и зоопланктона озера Карачи обогащено ^{13}C по сравнению с липидной фракцией. Величины содержания ^{13}C в углеводах и аминокислотах (данные [12]) и в НОВ сходные. Распределение изотопов углерода в высшей водной растительности озера Кирек практически такое же, как в синезеленых водорослях. Величина $\delta^{13}\text{C}$ НОВ осадков озера Карачи почти не отличается от определенной для липидных фракций; она полностью наследуется от липидов фито- и зоопланктона и не изменяется с глубиной на первом метре его захоронения.

**Изотопный состав и функциональные характеристики
ОВ исследованных осадков**

Глубина, см	Элементный состав			Свобод- ные — COOH, %	$\delta^{13}\text{C}$		1650 см ¹
	C ^d	N _T ^d	S _T ^d		липи- дов	коро- гена	1480 см ¹
Оз. Линево							
0—50	6,37	0,47	Сл.	1,40	-31,9	-27,1	0,67
50—75	4,77	0,55	Сл.	2,00	-31,9	-26,3	0,66
75—100	3,48	0,35	Сл.	1,98	-29,3	-25,3	0,63
Оз. Карачи							
Зоопланктон	45,48	8,33	0,68	3,51	-26,7	-20,8	0,28
Фитопланктон	21,51	4,51	2,25	4,90	-26,0	-19,1	0,59
0—10	4,70	0,49	3,64	2,47	-26,6	-26,2	0,70
10—20	3,71	0,42	2,35	2,07	-25,3	-25,8	—
20—75	2,72	0,27	1,35	2,06	-27,1	-26,6	0,68
75—120	1,78	0,15	1,83	2,36	-26,3	-26,4	0,59
Оз. Кирек, центральная часть							
Роголистник погруженный	37,25	2,14	0,45	4,18	-25,4	-18,4	0,59
Рдест прон- зеннолистный	37,47	2,28	Сл.	—	-22,7	-20,7	—
0—50	14,16	2,49	Сл.	2,75	-33,1	-28,6	0,60
50—100	26,49	2,54	Сл.	—	-34,4	-29,0	0,54
100—200	—	—	—	—	-33,4	-28,8	0,64
200—300	29,88	2,70	0,62	2,98	-35,3	—	0,70
300—350	27,05	2,10	Отс.	—	—	—	0,59
350—360	30,84	0,63	Отс.	3,13	-32,6	-28,3	0,76
Оз. Кирек, прибрежная зона							
0—50	9,33	0,98	Сл.	6,97	-28,8	-26,3	0,76
50—150	8,75	0,82	Сл.	2,87	-30,3	-27,4	0,56
150—250	7,98	0,51	Сл.	1,90	-31,1	-27,2	0,51
250—350	10,06	0,97	Сл.	1,71	-29,9	-26,7	0,66
350—420	9,77	0,96	Сл.	2,6	-29,9	-26,8	—
420—520	11,21	1,24	Сл.	3,7	-33,3	-28,1	0,68

В изотопах углерода липидов центральной глубоководной зоны озера Кирек легкого компонента значительно больше, чем в липидах водных растений, причем с глубиной в осадке отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ изменяется без какой-либо закономерности. Изотопный состав НОВ (протокерогена) по сравнению с липидной фракцией значительно богаче тяжелым изотопом ^{13}C . В отличие от липидов центральной части озера, липиды прибрежной мелководной зоны содержат больше тяжелого углерода.

Распределение изотопов углерода в осадках озера Линево такое же, как в осадках прибрежной мелководной зоны озера Кирек, что обусловлено сходными условиями осадконакопления.

Сапропелевое ОВ пород баженовской свиты обогащено легким изотопом ^{12}C , распределение изотопов углерода в битумоидах и керогене одинаковое. Для смешанного ОВ пород озерно-болотных фаций тюменской свиты характерна дифференциация изотопных составов битумоидов и НОВ: $-30 \dots -25\%$ в битумоидах и $-28 \dots -24\%$ в НОВ. Торф и типично гумусовое ОВ обогащены изотопом ^{13}C , причем изотопные составы углерода их битумоидов и керогенов различий не имеют (табл. 3).

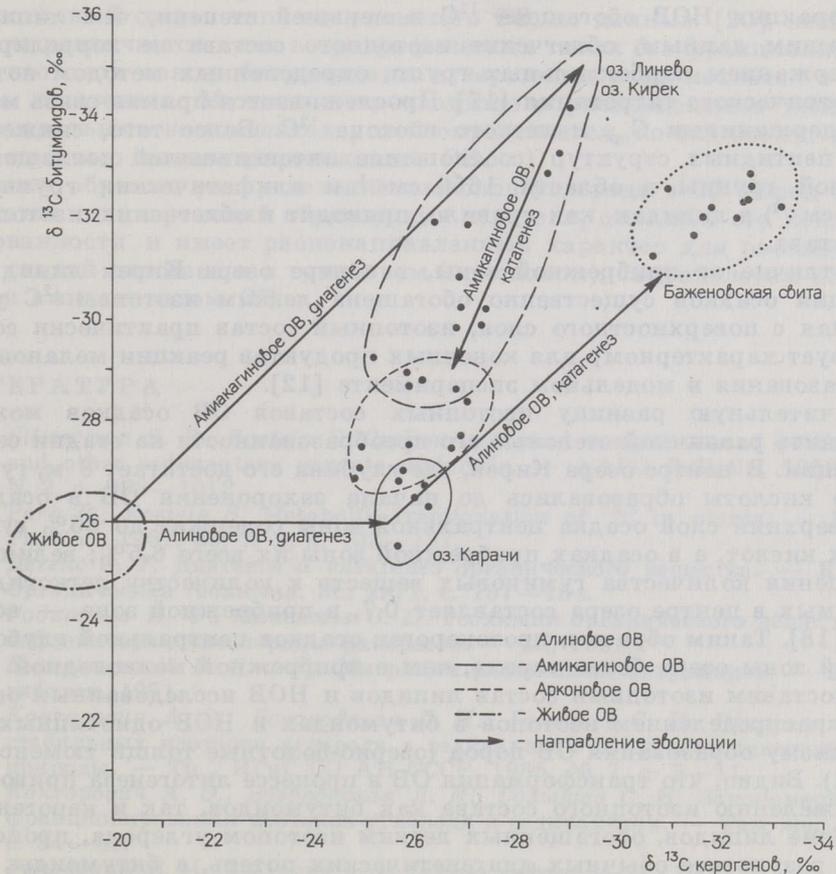
Поскольку распределение изотопов углерода в ОВ обусловлено их фракционированием в исходных биомолекулах и в дальнейшем определяется направлением трансформации в процессе захоронения осад-

Распределение изотопов углерода в битумоидах и НОВ Тюменской и Баженовской свит Западной Сибири

 $\delta^{13}\text{C}$

Тюменская свита		Баженовская свита	
Кероген	Битумоиды	Кероген	Битумоиды
27,1	27,7	32,6	32,8
27,3	28,9	31,0	32,8
27,4	29,8	30,7	31,4
25,9	29,1	32,5	32,6
26,3	26,9	32,6	33,0
25,6	26,2	33,3	32,4
26,5	27,3		
24,7	27,2		
25,1	28,1		
25,6	28,8		

ка [13], по полученным данным и сведениям из литературы был построен график зависимости между величинами $\delta^{13}\text{C}$, определенными для битумоидов и НОВ современных осадков, их исходной биомассы и древних пород, который иллюстрирует тенденцию изменения изотопного состава углерода от живого ОВ и в процессе его литогенеза (рисунок).



Связь изотопного состава углерода битумоидов и керогенов в современных осадках и древних породах Западной Сибири

Предположительно, образование керогена может происходить по нескольким механизмам.

— Из аминокислот и углеводов через стадию фульвовых и гуминовых кислот по реакции меланоидинообразования (амикагиновое ОВ) [12]. Такой тип ОВ обычно формируется в морских условиях из остатков высшей водной и планктонной растительности. В этом случае потеря изотопически тяжелого углерода, связанного с карбоксильными и другими функциональными группами, обуславливает смещение изотопного состава углерода геополимеров в сторону обогащения изотопом ^{12}C , что наблюдается в морских осадках и модельных экспериментах [12, 14].

— При интенсивной минерализации ОВ (резковосстановительные обстановки с повышенной деятельностью сульфатредуцирующих микроорганизмов) аминокислоты и углеводы используются в качестве источника питания и быстро удаляются из «реакционной среды».

В этом случае из бактериальных липидов и липидов планктона (как более устойчивых соединений) формируется другой тип керогена — полимерлипидный. Наиболее вероятный путь его образования протекает по механизму реакций Дильса-Альдера [15] (алиновое ОВ). В аридных условиях из остатков высшей наземной растительности (гумуса) полимеризацией фенилпропановых структурных единиц формируется арконовый тип керогена [16].

Обстановки захоронения ОВ в озерах Кирек и Линево представляют собой типичный пример образования протокерогена по первому механизму. Легкого изотопа ^{12}C в осадках больше, чем в живом ОВ, причем фракция НОВ обогащена ^{12}C в меньшей степени, чем липиды. По нашим данным, облегчение изотопного состава не коррелирует с содержанием карбоксильных групп, определенных методом потенциометрического титрования [17]. Прослеживается прямая связь между содержаниями $\text{C}_{\text{орг}}$ и легкого изотопа ^{12}C . Более того, снижение доли пептидных структур (соотношение интенсивностей поглощения амидной группы в области 1650 см^{-1} и алифатических групп — 1475 см^{-1}) в липидах, как правило, приводит к облегчению изотопного состава.

В отличие от прибрежной зоны, в центре озера Кирек липидная фракция осадков существенно обогащена легким изотопом ^{12}C уже начиная с поверхностного слоя, изотопный состав практически соответствует характерному для конечных продуктов реакции меланоидинообразования в модельном эксперименте [12].

Значительную разницу изотопных составов ОВ осадков можно объяснить различной степенью его преобразованности на стадии седиментации. В центре озера Кирек, где глубина его достигает 8 м, гуминовые кислоты образовались до начала захоронения ОВ в осадок. Так, верхний слой осадка центральной зоны содержит до 35% гуминовых кислот, а в осадках прибрежной зоны их всего 6,5%; величина отношения количества гуминовых веществ к количеству легкогидролизующихся в центре озера составляет 0,7, в прибрежной зоне — всего 0,18 [18]. Таким образом, протокероген осадков центральной глубоководной зоны озера более «зрел», чем в прибрежной мелководной.

Сопоставим изотопный состав липидов и НОВ исследованных осадков с распределением изотопов в битумоидах и НОВ однотипных по механизму образования ОВ пород (озерно-болотные толщи тюменской свиты). Видно, что трансформация ОВ в процессе литогенеза приводит к утяжелению изотопного состава как битумоидов, так и керогенов: удаление липидов, обогащенных легким изотопом углерода, происходит в результате обычных диагенетических потерь, а битумоиды, образовавшиеся из керогена, имеют такой же изотопный состав углерода, как у керогена, или незначительно более легкий.

ОВ осадков озера Карачи специфично из-за пониженного содержания гуминовых кислот и, по Тиссо [16], вероятно, относится к керогену полимерлипидной природы. Обычно процессы полимеризации сопровождаются облегчением изотопного состава. Распределение изотопов углерода в ОВ осадков озера Карачи свидетельствует о том, что на изученных стадиях диагенеза происходит лишь адсорбция липидов на минеральных частицах; изотопный состав как липидов, так и НОВ осадка остается при этом унаследованным от липидов живого ОВ. НОВ биомассы не играет существенной роли в образовании ОВ осадка.

Необходимо также подчеркнуть, что зависимость между процессами декарбонирования и составом изотопов при переходе от био- к геолипидам и в процессе фоссилизации ОВ не обнаружена. Не установлена связь между содержанием пептидных структур и $\delta^{13}\text{C}$. Дальнейшая эволюция такого типа ОВ в процессе литогенеза приводит к значительному облегчению изотопного состава углерода без дифференциации его между керогеном и битумоидами, как это видно на примере баженовской свиты.

Результаты анализа распределения изотопов углерода по фракциям повышающейся полярности в нефтях и битумоидах различной природы [19] также согласуются с тем, что изотопный состав определяется механизмом образования ОВ каустобиолитов. Так, серповидный характер фракционных кривых изотопов отражает индифферентное их распределение в битумоидах и керогене ОВ полимерлипидной природы, а сублинейный — согласуется с дифференциацией изотопов между битумоидами и керогеном для амикагинового типа ОВ.

Изотопный состав типично углистого ОВ, по данным [20], незначительно различается в его петрографических типах без фракционирования изотопов между битумоидами и керогеном и не меняется в процессе литогенеза. Монотонность изотопного распределения углерода в мацеральных компонентах углей определяется, по-видимому, высокой степенью концентрированности ОВ.

Таким образом, распределение изотопов углерода в ОВ пород определяется типом реакций образования керогена, степенью его концентрированности и имеет разнонаправленный характер для рассмотренных стадий литогенеза в гумусовом (арконовом), сапропелевом алиновом и амикагиновом ОВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Silwerman S. R., Epstein S.* Carbon isotopical composition of petroleum and other sedimentary organic materials. — AAPG Bulletin, 1958, 42, N 2, p. 998—1012.
2. *Park R., Epstein S.* Metabolik fractionation of ^{13}C in plants. — Plant Physiol., 1961, 36, N 2, p. 133—137.
3. *Дегенс Э. Т.* Диагенез и катагенез органического вещества. — В кн.: Органическая геохимия. М., 1971, с. 157—184.
4. *Родионова К. Ф., Максимов С. П.* Геохимия органического вещества и нефтематеринские породы фанерозоя. — М., 1981.
5. *Вышемирский В. С. и др.* Миграция рассеянных битумоидов. — Новосибирск, 1971.
6. *Конторович А. Э., Богородская Л. И., Голышев С. И.* Распределение стабильных изотопов углерода в седикахитах различной генетической природы. — Тр. / ИГиГ СО АН СССР, 1985, № 7, с. 3—11.
7. *Конторович А. Э., Богородская Л. И., Голышев С. И.* Закономерности фракционирования изотопов углерода в седикахитах. — Там же, № 9, с. 34—41.
8. *Успенский В. А.* Введение в геохимию нефти. — Л., 1970.
9. *Магис Е. Я. и др.* Методика получения липидного концентрата из пеллоидов. — Вопр. курорт. и физиотер., 1985, № 2, с. 63—65.

10. *Робинсон В. Е.* Методы выделения керогена и связанного растворимого органического вещества. — В кн.: Органическая геохимия. Л., 1974, с. 157.
11. *Craig H.* Isotopic standarts for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1957, 12, N 1/2, p. 133—149.
12. *Галимов Э. М.* Природа биологического фракционирования изотопов. — М., 1980.
13. *Galimov E. M.* C¹³/C¹² in kerogen. — In: *Kerogen*. Paris, 1980.
14. *Галимов Э. М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. — М., 1973.
15. *Йен Т. Ф., Чилингарян Дж. В.* Горючие сланцы. — Л., 1980.
16. *Тиссо Б., Вельге Д.* Образование и распространение нефти. — М., 1981.
17. *Скачкова Е. Г.* Усовершенствование методики определения эфирного числа окисленного парафина. — *Нефтеперераб. и нефтехимия*, 1977, 8, с. 37—38.
18. *Алешина Л. А., Кошелева Л. А.* Распределение микроэлементов в сапропелях озера Кирек. — В кн.: Курортные ресурсы и санаторно-курортное лечение в Сибири. Томск, 1982, с. 37—41.
19. *Галимов Э. М., Фрик М. Г.* Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений. — *Геохимия*, 1985, № 10, с. 1474—1485.
20. *Вышемирский В. С. и др.* Изотопный состав углерода углей и их битумоидов. — *ДАН*, 1968, 183, № 5, с. 1178—1180.

Представил А. Я. Аарна

Поступила в редакцию
11. 12. 1985

*Институт химии нефти
Сибирского отделения
Академии наук СССР
г. Томск*

*V. N. BURKOVA, E. A. KURAKOLOVA, E. Ya. MATIS,
S. I. GOLYSHEV, N. V. VERKHOVSKAYA*

CARBON ISOTOPE COMPOSITION OF ORGANIC MATTER IN RECENT LACUSTRINE SEDIMENTS AND ANCIENT ROCKS OF WEST SIBERIA

Carbon isotope distribution in recent lacustrine sediments has been studied and compared with that of organic matter in oil-parent rocks of West Siberia.

The carbon isotope composition of various caustobioliths is shown to be determined by the mechanism of insoluble organic matter formation. Kerogen formation of sapropelic organic matter at lithogenesis after the Diels-Alder reaction results in the accumulation of light isotope without any isotope differentiation between soluble organic matter (bitumoid) and kerogen.

Mixed organic matter at the primary diagenesis stage is characterized by light isotope composition accompanied by the expressed carbon isotope differentiation between bitumoid and kerogen. Subsequent maturation of organic matter at lithogenesis results in levelling isotope distribution in bitumoid and kerogen.

Humic organic matter is characterized by heavier isotope composition without isotopic fractionation in bitumoid and kerogen, remaining practically unchanged during metamorphism that is probably due to its high concentration degree.

*Academy of Sciences of the USSR
Siberian Branch,
Institute of Petroleum Chemistry
Tomsk*