

# **ПРИРОДА ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ И НЕФТЕГАЗОНАКОПЛЕНИЯ: УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ФЛЮИДЫ И ПЕРВИЧНЫЙ ГЕЛИЙ**

Б.М. Валяев, И.С. Дрёмин  
ИПНГ РАН, e-mail: valyb@mail.ru

## **Вступление**

Оптимальный интервал нефтегазонакопления на глубинах от 1–1,5 км до 4–4,5 км в наиболее богатых нефтегазоносных осадочных бассейнах уже разбурен. Поддержание или наращивание добычи нефти и газа в этих бассейнах становится возможным либо при вовлечении в разработку их нетрадиционных ресурсов, либо при разбуривании и освоении более глубоких горизонтов, включая фундамент этих бассейнов. В соответствии с доминирующими в нефтегазовой геологии построениями, с увеличением глубин более 5–7 км процессы генерации углеводородов за счет катагенеза органического вещества в низах осадочного разреза сокращаются, а затем – в фундаменте – и заканчиваются. Последние четверть века все более активно разрабатываются представления о возможности процессов генерации нефти и газа (углеводородных флюидов) на больших глубинах в двух основных вариантах. Первый связан с процессами дифференциации и дегазации Земли, с углеводородной ветвью дегазации Земли (П.Н. Кропоткин и др.).

В соответствии со вторым вариантом основные процессы генерации углеводородов происходят за счет органического вещества, субдуцируемого с коровым материалом в мантию Земли (О.Г. Сорохтин и др.). Эти варианты не исключают друг друга и, в сущности, второй является одним из основных элементов более широкого первого. Эти варианты не исключают и возможности глубинного абиогенного генезиса углеводородов в связи с магматическими и гидротермальными процессами (Н.А. Кудрявцев, А.А. Маракушев и др.).

Разнообразная аргументация в пользу разных концепций глубинного генезиса нефти и газа была широко представлена на Всероссийских конференциях по проблеме «Дегазация Земли» (2002, 2006, 2008, 2010 и др.). Возможности глубинного генезиса углеводородов рассматриваются сейчас и в рамках новой международной программы исследований «Deep carbon cycle» (США), опубликованы первые полученные результаты. [11]. В рамках концепции полигенеза нефти и газа выдвинуты к разработке представления, объединяющие "полярные" взгляды по генезису углеводородов

(А.Н. Дмитриевский). Дальнейшая разработка представлений о глубинном генезисе углеводородных флюидов должна опираться на современные геодинамические концепции, в соответствии с которыми выявляются механизмы и особенности рециклинга корового вещества в мантию (Н.Л. Добрецов, Л.И. Лобковский и др.). В основе энергетики этих интенсивных процессов задействован водород ядра Земли (Ф.А. Летников и др.).

При исследовании мантийных процессов помимо геофизических и петрологических важное место занимают изотопно–геохимические методы исследования, в особенности при изучении глубинных флюидно–газовых систем. В исследованиях генезиса водно–углекислых флюидов, связанных с магматическими, вулканическими и гидротермальными процессами широко используется гелиевая (отношение изотопов  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) изотопная система. Легкий изотоп гелия  $^3\text{He}$  рассматривается в качестве первичного, вошедшего в состав Земли при ее формировании и до сих пор сохранившегося в недеплетированной мантии Земли. Его соотношение с коровым радиогенным изотопом гелия  $^4\text{He}$  используется в качестве ключевого индикатора для диагностики и дифференциации мантийных и мантийно–коровых тектонических и магматических процессов. Отношение изотопов гелия  $^3\text{He}/^4\text{He}$  охватывает интервал, превышающий более трех порядков величин во флюидах разного генезиса (рис. 1), включая углеводородные, участвующие в формировании нефтегазовых месторождений [5, 6, 7].

Использование исследований изотопного состава гелия в нефтегазовой геологии не получило широкого распространения в связи с интерпретацией этих данных в соответствии с традиционными представлениями об основных масштабах генерации углеводородов в катагенезе, при температурах до 150–200 °С и, соответственно, на глубинах до 5–8 км. Назрела необходимость в альтернативной интерпретации изотопных данных, накопленных при исследованиях в рамках гелиевой и углерод–гелиевой изотопно–геохимических системах в согласии с данными новейших геодинамических и петрологических исследований и исследований по глубинному генезису углеводородных флюидов.

### **Две ветви глубинных флюидно-газовых систем углерода**

В диагностике генезиса и дифференциации глубинных флюидно–газовых систем совместно с гелиевой изотопной системой используется углерод–гелиевая изотопно–

геохимическая система. В этой второй системе оценивается отношение числа атомов углерода в молекулах его природных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) к числу атомов легкого изотопа (первичного мантийного) гелия –  $^3\text{He}$ .

Широкое использование в этих исследованиях получила двойная диаграмма, по осям которой задаются параметры в изотопно–гелиевой ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) и углеродно–гелиевой изотопно–геохимической ( $\text{C}/^3\text{He}$ ) системах. Более четверти века назад В. Marty и А. Jambon [25] показали возможность использования этой диаграммы и углеродно–гелиевого отношения  $\text{C}/^3\text{He}$  в качестве важнейших характеристик глубинных флюидных систем для мантии и зон субдукции. В базальтах срединно-океанических хребтов MORB среднее значение отношения  $\text{C}_{\text{CO}_2}/^3\text{He}$  характеризует деплетированную мантию и составляет  $2 \cdot 10^9$ . Для углекислоты глубинных флюидных систем зон субдукции величина этого соотношения может возрастать до значений  $10^{11}$ . Авторы связали рост отношения  $\text{C}_{\text{CO}_2}/^3\text{He}$ , сопровождаемое снижением изотопно-гелиевого отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  с воздействием рециклического (корового) компонента. Близкий результат для зон субдукции (рис. 2а) со снижением гелиевого отношения до корового уровня –  $0,01 R_a$  ( $R_a$  – это константа для отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  в атмосфере Земли, равная по величине  $1,39 \cdot 10^{-6}$ ) был зафиксирован и в работе [30]. В этой статье рост углеродно-гелиевого отношения для  $\text{CO}_2$  до  $10^{11}$  авторы связали с добавлением углекислоты при декарбонизации корового материала или/и при окислении органического вещества.

В этой же работе [30] проанализирована корреляция углеродно-гелиевого отношения с гелиевым изотопным отношением для метана (рис. 2б). По существу, результаты анализов на диаграмме для метана позволили прочертить кривую смешения (mixing curve) двух компонентов: корового и мантийного (магматического). На диаграмме для углекислоты (рис. 2а) результаты анализов не столь тесно обобщаются кривой смешения корового и вулканического (магматического, мантийного) конечных членов (end members) кривой. Авторы статьи делают вывод, что генезис  $\text{CO}_2$  является более сложным, чем простое двухкомпонентное смешение, ссылаясь в подтверждение на большой разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  для углерода углекислоты.

За четверть века, прошедшую после этих пионерных работ, накопились результаты многих десятков публикаций по использованию углерод-гелиевых изотопно-геохимических данных. Эти исследования, в основном, относились к глубинным флюидно-газовым системам, связанным с вулканическими и гидротермальными

процессами, в которых углекислота оказалась преобладающим компонентом в составе газовой фазы по отношению к метану. Результаты этих исследований встречали трудности при их сопоставлении с углерод-гелиевыми изотопными данными по нефтегазовым месторождениям, в которых главной газовой фазой оказывался метан. Однако широких мультирегиональных обобщений накопившихся данных исследований такого рода исследований ни по  $\text{CO}_2$ , ни по  $\text{CH}_4$ , а тем более их сопоставления, в сущности, не проводилось. Мы попытались восполнить этот пробел, приняв в основу своих построений результаты многолетних исследований по проблеме дегазации Земли, увязанных с генезисом глубинных углеводородных флюидов и новыми геодинамическими построениями для осадочных бассейнов.

Нами выполнена сводка данных, относящихся к углеродно-гелиевой изотопно-геохимической системе для метана нефтегазовых месторождений нефтегазоносных регионов России, Китая, США, Японии, Новой Зеландии и других стран. Результаты представлены на диаграмме (рис. 3), в условных обозначениях и подписях к которой содержатся сведения об основных использованных первоисточниках – опубликованных работах. В тех случаях, когда в табличном материале этих работ не содержались графы со значениями отношений  $\text{C}_{\text{CH}_4}/^3\text{He}$ , эти значения были рассчитаны нами по первичным табличным данным изотопных исследований гелия и химического состава газов этих работ.

На построенной суммарной диаграмме (см. рис. 3) по метану выявляются обширные интервалы значений основных рассматриваемых характеристик как  $\text{C}_{\text{CH}_4}/^3\text{He}$ , так и  $^3\text{He}/^4\text{He}$ . Разнообразие значений гелиевого изотопного показателя (от  $0,01 R_a$  до  $7 R_a$ ) свидетельствует о большом разнообразии эндогенных, геодинамических обстановок и режимов, характеризующих нефтегазоносные регионы. К анализу этого разнообразия, как и разнообразия значений углерод-гелиевого изотопно-геохимического показателя  $\text{C}_{\text{CH}_4}/^3\text{He}$ , удобнее подойти после рассмотрения аналогичной сводки данных для водно-углекислых флюидов вулканов, фумарол и гидротерм.

Выполненное нами обобщение этих данных для углекислоты представлено на суммарной диаграмме (рис. 4). Построению этой диаграммы предшествовали анализ и обобщение опубликованных данных по 16 регионам, характеризующимся субдукционными, коллизионными и рифтогенными режимами. Для удобства (компактности) интерпретации эти регионы были разбиты на четыре группы, по каждой

из которых (как и для отдельных регионов) были построены их суммарные диаграммы (рис. 5–6). В условных обозначениях и подписях к этим диаграммам приведены ссылки на основные опубликованные работы, данные из которых были использованы для выполненных построений.

Суммарная диаграмма (см. рис. 4) показывает разнообразие значений гелиевого изотопного показателя (от  $0,2 R_a$  до  $8 R_a$ ) для углекислоты глубинных флюидов рассматриваемых регионов в целом, связанное с разнообразием эндогенных, геодинамических обстановок и режимов. Для углекислоты отдельных групп регионов (см. рис. 5–6) и их совокупности провести осредняющие кривые смещения коровых и мантийных (магматических, вулканических) с двумя end members (по типу рис. 2а) оказывается невозможным. Не случайно для глубинных водно-углекислых флюидов при интерпретации их изотопно-геохимических данных была предложена еще одна диаграмма [34], которая с тех пор широко используется. В качестве одной координаты (оси) на диаграмме вместо изотопного состава гелия используется изотопный состав источника углерода –  $\delta^{13}C$  для углекислоты, с тремя новыми end members. В качестве последних приняты значения этого показателя для органического вещества, для карбонатов осадков (осадочных пород), а также углерода мантии. Вторая координата (ось) остается прежней – отношение  $C_{CO_2}/^3He$ . В рамках нашего анализа особого внимания заслуживает отношение (показатель)  $C_{CO_2}/^3He$ .

Как следует из диаграмм (см. рис. 5а, 5б), этот показатель для зон палео- и современной субдукции и вулканической деятельности на активных окраинах Тихого океана намного превышает средний показатель для MORB ( $\sim 2 \cdot 10^9$ ), достигая и изредка превышая величину  $10^{12}$ . Для фумарол и гидротерм Западного Тетиса и сейсмически активных зон Турции этот показатель варьирует в интервале величин  $10^9$ – $10^{14}$ .

Таким образом, региональные различия не только показателя  $^3He/^4He$ , но и отношения  $C_{CO_2}/^3He$  отчетливо проявились на всех построенных диаграммах. Эти различия связаны с особенностями глубинного строения и геодинамики рассматриваемых регионов и они обусловлены, прежде всего, различиями субдукционных и коллизионных процессов в этих регионах. Показатель (индикатор)  $C_{CO_2}/^3He$  варьирует по регионам, возрастая от значения  $10^8$  до значения  $10^{14}$ , при снижении тектонической (магматической) активности – от  $8 R_a$  до  $0,2 R_a$  по гелиевому отношению  $^3He/^4He$ . Подобного рода тенденция проявляется и на суммарной диаграмме для метана нефтегазовых

месторождений. Отношение  $C_{CH_4}/^3He$  варьирует, возрастая от величины  $10^9$  (редко  $10^8$ ) до величины  $10^{13}$  при снижении тектонической активности по отношению  $^3He/^4He$  от  $7 R_a$  до  $0,01 R_a$ .

### **Углерод-гелиевые изотопно-геохимические показатели генезиса нефтегазовых месторождений и глубинных флюидных систем**

К настоящему времени по многим регионам выполнены детальные исследования, в которых рассматривались факторы и механизмы, определяющие генезис и количественную характеристику отношения  $C_{CO_2}/^3He$ . Рост этого отношения до значений  $10^{12}$ – $10^{14}$  все также увязывается [20, 30, 33, 36, 39 и др.) с субдукцией и разными механизмами рециклинга и дополнительной мобилизации корового углерода (карбонатного или из метаморфизованного органического вещества). Вклады этих двух источников оцениваются по сдвигу значений изотопного состава  $\delta^{13}C$  углекислоты по отношению к мантийному источнику углерода ( $\delta^{13}C \sim -7\text{‰}$ ) в сторону облегчения за счет бывшего органического вещества ( $\delta^{13}C \sim -30\text{‰}$ ), а в сторону утяжеления – за счет карбонатного углерода ( $\delta^{13}C \sim 0\text{‰}$ ).

Изотопные показатели могут быть также задействованы и при выявлении мантийно-коровых источников углерода для скоплений углеводородов [14, 27, 43 и др.). Почти тридцать лет назад нами была выполнена сводка данных по изотопии углерода ( $\delta^{13}C$ ) и водорода ( $\delta D$ ) для метана самых различных месторождений и его вероятных и возможных источников углерода [2]. На диаграмме (рис. 7) обособились две ветви газов – углекислых (гидротермы, фумаролы) и углеводородных. Одна ветвь (углекислые газы) увязывается с проявлениями современного или четвертичного вулканизма (магматизма), а другая – углеводородная – с «продуктами» холодной, амагматической дегазации Земли (по П.Н. Кропоткину). Прослеживается и единство генезиса глубинных флюидов двух ветвей и их частичное совмещение на диаграмме. Для обеих ветвей могли быть задействованы не только мантийные, но и коровые (рециклические) источники углерода и водорода.

Мобилизация рециклируемого корового углерода может вносить значительный и даже основной вклад и в рост величины отношения  $C_{CH_4}/^3He$  [41], подобно росту величины  $C_{CO_2}/^3He$ . Это находит согласие с параллельным снижением величины отношения  $^3He/^4He$ , также обусловленного переработкой корового материала в процессах мантийно-корового взаимодействия. Смена окисленного состояния углерода ( $CO_2$ )

восстановленным ( $\text{CH}_4$  и более высокомолекулярные углеводороды) свидетельствует о снижении интенсивности магматической деятельности (степени частичного плавления вещества). Таким образом изменение состава главных углеродистых газовых компонентов от  $\text{CO}_2$  к  $\text{CH}_4$  глубинных флюидов отражает изменение глубинных механизмов их генерации при изменении обстановок мантийно-корового взаимодействия [1, 3, 41].

Наряду с принципиальным различием обстановок генерации глубинных  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  необходимо констатировать близость, своего рода общность природы и механизмов генезиса двух флюидно-газовых систем углерода: для метана (нефтегазовых месторождений) и углекислоты (глубинных флюидов зон субдукции и коллизии). Эта общность глубинности их генезиса отражается на построенных суммарных диаграммах (см. рис. 3 и 4).

Сходство и различия суммарных диаграмм можно проиллюстрировать отдельной диаграммой (рис. 8), на которой эти диаграммы совмещены с использованием линий, обрамляющих совокупности их изотопных полей. Суммарное изотопное поле метана намного обширнее и, как оказывается, почти полностью охватывает суммарное изотопное поле углекислоты. Это означает, что метан углеводородных скоплений может генерироваться и накапливаться в связи с достаточно жесткими (при значениях отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  от  $0,2 R_a$  до  $4-7 R_a$ ) геодинамическими режимами, характерными для гидротермальной и фумарольной деятельности [16, 43 и др.]. Но даже при этих показателях гелиевого отношения интенсивные проявления магматической и вулканической деятельности для нефтегазоносных регионов не характерны. Залежи и разгрузки метана, в отличие от углекислоты, широко распространены и в регионах с более слабой тектонической активностью (при значениях отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  от  $0,2 R_a$  до  $0,01 R_a-0,008 R_a$ ).

Близкий характер изменения отношения числа атомов углерода к числу атомов легкого изотопа гелия ( $^3\text{He}$ ) для метана нефтегазовых месторождений ( $10^9-10^{13}$ ) и для углекислоты во флюидах вулканов, фумарол и гидротерм ( $10^9-10^{14}$ ) не случаен. Он свидетельствует о том, что процессы мантийно-корового взаимодействия были причастны не только к генерации глубинных водно-углекислых, но и углеводородных глубинных флюидов. При гелиевом отношении  $^3\text{He}/^4\text{He}$  от  $0,2 R_a$  до  $7 R_a$  в разных регионах могут генерироваться либо водно-углекислые, либо углеводородные глубинные флюиды. При значениях гелиевого отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  от  $0,2 R_a$  до  $0,01 R_a$  водно-углекислые флюиды в

значительных масштабах не генерируются. Можно сделать вывод, что окислительные обстановки при низких значениях отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$  не возникают в связи с изменением параметров рециклинга корового материала, снижением тектонической активности, температуры и возможности частичного плавления вещества.

С учетом рециклинга корового материала и специфики процессов взаимодействия в системе кора-мантия становится понятным феномен разнообразия (переходных от мантийных к коровым) значений показателя  $^3\text{He}/^4\text{He}$  для углеводородных флюидов. Изотопно-гелиевая «метка» этих флюидов может приближаться к таковой для магматических (MORB) и вулканических (островодужных) систем. Но и в этом случае изотопно-гелиевые показатели маркируют специфику, в основном, амагматических процессов и обстановок генерации этих (углеводородных) флюидов. Интенсификация рециклинга корового материала, отражающаяся в снижении величины гелиевого отношения  $^3\text{He}/^4\text{He}$ , в одних обстановках может приводить к интенсификации генерации углекислых, а в других – углеводородных флюидов и будет проявляться в росте величины отношений  $C_{\text{CO}_2}/^3\text{He}$  и  $C_{\text{CH}_4}/^3\text{He}$ .

На всех построенных диаграммах (см. рис. 3–6) отчетливо проявляются региональное и внутрирегиональное разнообразие величин изотопно-гелиевых и углерод-гелиевых изотопно-геохимических отношений. Это разнообразие не получает адекватного отражения (рис. 9) в двухкомпонентной обобщающей кривой для метана, что было особо отмечено самими авторами той статьи [18]. Мантийный end member той кривой для отношения  $C_{\text{CH}_4}/^3\text{He}$  был принят равным по величине  $10^6$ , характерной для японского вулкана Usu. Как показано выше, разнообразие отношений  $C_{\text{CH}_4}/^3\text{He}$  связано с тем, что мантия и кора Земли первично и вторично гетерогенны, вторично во многом вследствие разнообразия процессов мантийно-корового взаимодействия. Мантийно-коровые обстановки (магматизм с коровыми очагами) генезиса газовой фазы (доминирует  $\text{CO}_2$ ) глубинных флюидов этого и других вулканов Японии несопоставимы с мантийно-коровыми обстановками генерации метана в глубоких недрах нефтегазоносных регионов и их месторождений. «Количественная шкала» на двухкомпонентной обобщающей кривой (см. рис. 9) отражает незначительность содержаний не мантийного [4], а магматического (вулканического) метана, содержание которого в вулканических газах действительно невелико или ничтожно. Эта кривая и ее шкала продолжают непропорционально

использоваться для отрицания вклада глубинного (мантийно-корового) метана в процессах формирования нефтегазовых месторождений.

Изотопно-гелиевые и углерод-гелиевые изотопно-геохимические данные свидетельствуют в пользу глубинного мантийно-корового генезиса углеводородных флюидов, участвующих в формировании нефтегазовых месторождений. Эти данные отражают также большое разнообразие обстановок генерации и трансформации углеводородных флюидов [1] и необходимы дальнейшие специальные исследования природы этого разнообразия.

### **Выводы**

1. Выявлено сходство изотопно-геохимических полей на двух углерод-гелиевых диаграммах: для метана нефтегазовых месторождений и для углекислоты вулканов, фумарол и гидротерм. Общее согласие исследователей о глубинной мантийно-коровой (с участием рециклинга корового материала) природе углекислоты позволяет сделать вывод о такой же природе метана.

2. На представленных суммарных диаграммах отражаются две глобальные разновидности, два типа глубинной дегазации Земли, связанных с восстановительными (для метана нефтегазовых месторождений) и окислительными (для углекислоты вулканов, фумарол и гидротерм) обстановками, что соответствует двум типам – «холодной и горячей» дегазациям Земли по П.Н. Кропоткину.

3. Кривые смещения мантийного и корового источников гелия и углерода для метана не согласуются с их изотопно-геохимическими полями на суммарных углерод-гелиевых диаграммах, а мантийный (вулканический) end member (конечный член) метана неправомерно (ошибочно) используется для отрицания решающего вклада глубинных (мантийно-коровых) углеводородных флюидов в генезисе (формировании) нефтегазовых месторождений разных типов.

4. Разнообразие изотопно-геохимических полей на углерод-гелиевых диаграммах для метана отражает различия региональных и внутрирегиональных обстановок формирования нефтегазовых месторождений в результате трансформации глубинных углеводородных флюидов, генерированных с участием процессов рециклинга (корового материала) и мантийно-корового взаимодействия. Оно может быть использовано при решении практических задач, связанных с оценкой углеводородных ресурсов и поисками месторождений нефти и газа.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-05-00869 и Программы № 27 Президиума РАН, проект 1.3.1.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Валяев Б.М., Дрёмин И.С.* Региональные неравномерности распространения скоплений и ресурсов углеводородов (геодинамические и изотопно-геохимические аспекты) // Геология морей и океанов: Материалы XX Международной конференции (школы). М.: ГЕОС, 2013. Т. 2. С. 25-28.
2. *Валяев Б.М., Титков Г.А.* К генезису метана в природных газах (по изотопному составу углерода и водорода) // Доклады АН СССР. 1985. Т. 281, № 1. С. 146-150.
3. *Дрёмин И.С.* Углерод-гелиевая изотопная система в расшифровке обстановок генезиса нефтегазовых месторождений // Нетрадиционные ресурсы углеводородов: распространение, генезис, прогнозы, перспективы развития: Материалы Всероссийской конференции с международным участием. М.: ГЕОС, 2013. С. 44-48.
4. *Лаврушин В.И.* Подземные флюиды большого Кавказа и его обрамления. М.: ГЕОС, 2012. 348 с.
5. *Мамырин Б.А. Толстихин И.Н.* Изотопы гелия в природе. М.: Энергоиздат, 1981. 222 с.
6. *Поляк Б.Г.* Тепломассопоток из мантии в главных структурах земной коры. М.: Наука, 1988. 192 с.
7. *Прасолов Э.М.* Изотопная геохимия и происхождение природного газа. Л.: Недра, 1990. 283 с.
8. *Aguilera F., Tassi F., Darrah T., Moune S., Vaselli O.* Geochemical model of a magmatic-hydrothermal system at the Lastarria volcano, northern Chile // Bull. Volcanol. 2012. Vol. 74. P. 119-134. DOI 10.1007/s00445-011-0489-5.
9. *Ballentine C.J., Sherwood Lollar B.* Regional groundwater focusing of nitrogen and noble gases into the Hugoton-Panhandle giant gas field USA // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. Vol. 66, № 14. P. 2483-2497. PII S0016-7037(02)00850-5.
10. *Caracausi A., Martelli M., Nuccio P.M., Paternoster M., Stuart F.M.* Active degassing of mantle-derived fluid: a geochemical study along the Vulture line, southern Apennines (Italy) // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2013. Vol. 253. P. 65-74.
11. Carbon in Earth. Reviews in Mineralogy and Geochemistry // Mineralogical Society of America, Geochemical Society. 2013. Vol. 75. 698 p.

12. *Cinti D., Procesi M., Tassi F., Montegrossi G., Sciarra A., Vaselli O., Quattrocchi F.* Fluid geochemistry and geothermometry in the western sector of the Sabatini Volcanic District and the Tolfa Mountains (Central Italy) // *Chemical Geology*. 2011. Vol. 284. P. 160-181.
13. *D'Alessandro W., Brusca L., Martelli M., Rizzo A., Kyriakopoulos K.* Geochemical Characterization of Natural Gas Manifestations in Greece // *Bulletin of the Geological Society of Greece: Proceedings of the 12th International Congress*. Patras, 2010. May. 10 p.
14. *DAI JinXing, ZOU CaiNeng, ZHANG ShuiChang et al.* Discrimination of abiogenic and biogenic alkane gases // *Sci. China, Ser. D-Earth Sci*. 2008. Vol. 51, № 12. P. 1737-1749.
15. *De Leeuw G.A.M., Hilton D.R., Fischer T.P., Walker J.A.* The He-CO<sub>2</sub> isotope and relative abundance characteristics of geothermal fluids in El Salvador and Honduras: New constraints on volatile mass balance of the Central American Volcanic Arc // *Earth and Planetary Science Letters*. 2007. Vol. 258. P. 132-146.
16. *Gigenbach W.F., Sano Y., Wakita H.* Isotopic composition of helium, and CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> contents in gases produced along the New Zealand part of a convergent plate boundary // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1993. Vol. 52. P. 3427-3455.
17. *Italiano F., Ahmet Sasmaz, Galip Yuces, Ozlem O. Okan.* Thermal fluids along the East Anatolian Fault Zone (EAFZ): Geochemical features and relationships with the tectonic setting // *Chemical Geology*. 2013. Vol. 339. P. 103-114.
18. *Jenden P.D., Hilton D.R., Kaplan J.R., Craig H.* Abiogenic hydrocarbons and mantle helium in oil and gas fields. The future of energy gases // *U.S. Geological survey professional paper*. 1993. Vol. 1570. P. 31-56.
19. *Jenden P.D., Kaplan I.R., Poreda R.J., Craig H.* Origin of nitrogen-rich natural gases in the California Great Valley: Evidence from helium, carbon and nitrogen isotope ratios // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1988. Vol. 52. P. 851-861.
20. *Halldórsson Sæmundur A., Hilton D.R., Troll V.R., Fischer T.P.* Resolving volatile sources along the western Sunda arc, Indonesia // *Chemical Geology*. 2013. Vol. 239. P. 263-282.
21. *Liu Quanyou, Krooss B.M., Liu Wenhui et al.* CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Ratio as a Potential Alternative Geochemical Tool for Prediction of Thermal Maturity of Natural Gas in Tarim Basin // *Earth Science Frontiers*. 2008. Vol. 15(1). P. 209-216.

22. *Liu Quanyou, Jin Zhijun, Chen Jianfa et al.* Origin of nitrogen molecules in natural gas and implications for the high risk of N<sub>2</sub> exploration in Tarim Basin, NW China // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2012. Vol. 81. P. 112-121. doi:10.1016/j.petrol.2011.12.013.
23. *Lupton J., Lilley M., Butterfield D., Evans L., Embley R., Massoth G., Christenson B., Ko-ichi Nakamura, Schmidt M.* Venting of a separate CO<sub>2</sub>-rich gas phase from submarine arc volcanoes: Examples from the Mariana and Tonga-Kermadec arcs // *Journal of Geophysical Research*. 2008. Vol. 113. 21 p. B08S12, doi:10.1029/2007JB005467.
24. *Lyon G.L., Giggenbach W.F., Sano Y.* Variations in the Chemical and Isotopic Composition of Taranaki Gases and Their Possible Causes // *New Zealand Petroleum Conference Proceedings*. 1996. Vol. 10. P. 171-178.
25. *Marty B., Jambon A.* C<sup>3</sup>He in volatile fluxes from the solid Earth: implications for carbon geodynamics // *Earth and Planetary Science Letters*. 1987. Vol. 83. P. 16-26.
26. *Mutlu Halim, Nilgün Güleç, Hilton D.R.* Helium-carbon relationships in geothermal fluids of western Anatolia, Turkey // *Chemical Geology*. 2008. Vol. 247. P.305-321.
27. *Ni Yunyan, Dai Jinxing, Zhou Qinghua et al.* Geochemical characteristics of abiogenic gas and its percentage in Xujiaweizi Fault Depression, Songliao Basin, NE China // *Petrol. Explor. Develop.* 2009. Vol. 36(1). P. 35-45.
28. *Polyak B.G.* Heat and mass transfer from the mantle: heat flow and He-isotope constraints // *Annals of Geophysics*. 2005. Vol. 48, № 1. P. 9-17.
29. *Polyak B.G., Lavrushin V.Yu., Kamensky I.L.* Mantle helium traces in the Elbrus-Kazbek sector of the Greater Caucasus and adjacent areas // *Chemical Geology*. 2009. Vol. 266. P. 57-66.
30. *Poreda R.J., Jeffrey A.W.A., Kaplan I.R., Craig H.* Magmatic helium in subduction-zone natural gases // *Chemical Geology*. 1988. Vol. 71. P. 199-210.
31. *Poreda R.J., Jenden P.D., Kaplan I.R., Craig H.* Mantle helium in Sacramento basin natural gas wells // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1986. Vol. 50. P. 2847-2853.
32. *Prinzhofer A., Eugenio Vaz Dos Santos Neto, Battani A.* Coupled use of carbon isotopes and noble gas isotopes in the Potiguar basin (Brazil): Fluids migration and mantle influence // *Marine and Petroleum Geology*. 2010. Vol. 27. P. 1273-1284. doi:10.1016/j.marpetgeo.2010.03.004.

33. Ray M.C., Hilton D.R., Munoz J. et al. The effects of volatile recycling, degassing and crustal contamination on the helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Southern Volcanic Zone of Chile // *Chemical Geology*. 2009. Vol. 266. P. 38-49.
34. Sano Y., Marty B. Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs // *Chemical Geology*. 1995. Vol. 119. P. 265-274.
35. Sano Y., Tominaga T., Nakamura Y., Wakita H.  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios of methane-rich natural gases in Japan // *Geochemical Journal*. 1982. Vol. 16. P. 237-245.
36. Snyder Gl., Poreda R., Hunt A., Fehn U. Regional variations in volatile composition: isotopic evidence for carbonate recycling in the Central American volcanic arc // *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*. 2001. Vol. 2. 25 p.
37. Symonds R.B., Poreda R.J., Evans W.C., Janik C.J., Ritchie B.E. Mantle and crustal sources of carbon, nitrogen, and noble gases in Cascade-Range and Aleutian-Arc volcanic gases. U. S. Department of the interior, U. S. Geological survey. Open-File Report 03-436, 2003. 26 p.
38. Takahata Naoto, Reika Yokochi, Yoshiro Nishio, Yuji Sano. Volatile element isotope systematics at Ontake volcano, Japan // *Geochemical Journal*. 2003. Vol. 37. P. 299-310.
39. Taran Y.A. Geochemistry of volcanic and hydrothermal fluids and volatile budget of the Kamchatka-Kuril subduction zone // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. Vol. 73. P. 1067-1094.
40. Tassi F., Aguilera F., Darrah T., Vaselli O., Capaccioni B., Poreda R.J., Delgado Huertas A. Fluid geochemistry of hydrothermal systems in the Arica-Parinacota, Tarapacá and Antofagasta regions (northern Chile) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2010. Vol. 192. P. 1-15.
41. Valyaev B., Dremmin I. Recycling of crustal matter and the processes of mantle-crust interaction in the genesis of hydrocarbon fluids // *International Conference on Gas Geochemistry: Book of abstracts*. Patras, Greece. 2013. P. 32.
42. Wakita H., Sano Y.  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratios in  $\text{CH}_4$ -rich natural gases suggest magmatic origin // *Nature*. 1983. Vol. 305. P. 792-794.
43. Wakita H., Sano Y., Urabe A., Nakamura Y. Origin of methane-rich natural gases in Japan: formation of gas fields due to large scale submarine volcanism // *Applied Geochemistry*. 1990. Vol. 5, № 3. P. 263-278.

44. *Wiersberg T., Süer S., Güleç N., Erzinger J., Parlaktuna M.* Noble gas isotopes and the chemical composition of geothermal gases from the eastern part of the Büyük Menderes Graben (Turkey) // *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2011. Vol. 208. P. 112-121.
45. *Yuenian Zhu, Buqing Shi, Chaobin Fang.* The isotopic compositions of molecular nitrogen: implications on their origins in natural gas accumulations // *Chemical Geology*. 2000. Vol. 164. P. 321-330.
46. *Zhijun Jin, Liuping Zhang, Yang Wang et al.* Using carbon, hydrogen and helium isotopes to unravel the origin of hydrocarbons in the Wujiaweizi area of the Songliao Basin // *Episodes*. China, 2009. Vol. 32, № 3. P. 167-176.

ПРИЛОЖЕНИЕ

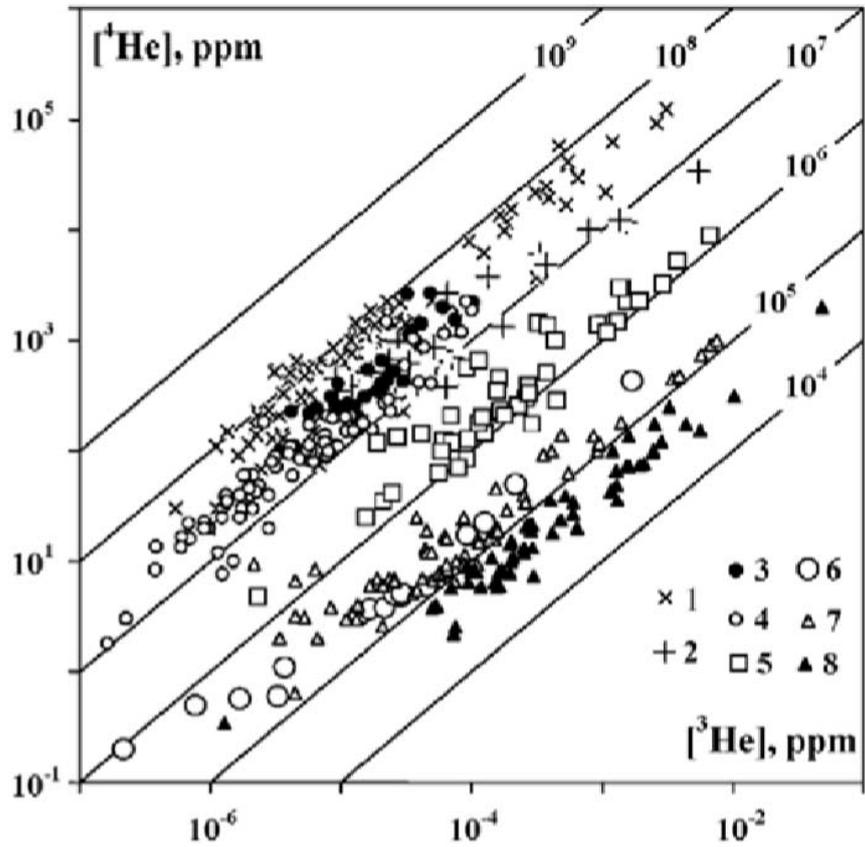


Рис. 1. Соотношение между содержанием  $^3\text{He}$  и  $^4\text{He}$  в поровых флюидах горных пород (Поляк, 2005; Мамырин, Толстихин, 1984, с добавлениями)

Условные обозначения: 1 – Дорифейская Восточно-Европейская платформа, ВЕП; 2 – части ВЕП, повторно активизированные в рифее-палеозое; 3 – байкалиды (Тимано-Печорская провинция); 4 – герциниды (Скифская платформа, СП); 5 – части СП, повторно активизированные в кайнозое; 6 – герцинский Центрально-Французский массив, повторно активизированный в кайнозое; 7 – вулканические области Италии; 8 – горячая точка Исландии

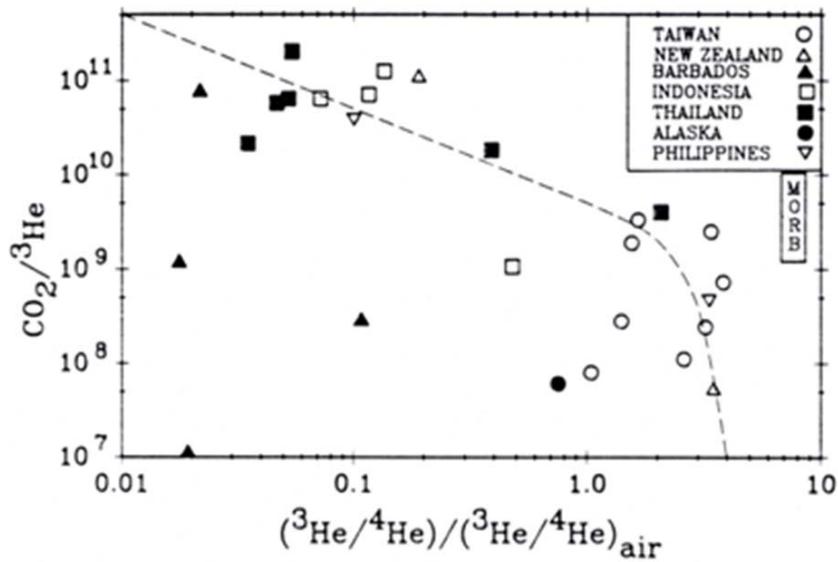


Рис. 2а. Диаграмма соотношений в изотопно-геохимической углерод-гелиевой ( $\text{CO}_2/^{3}\text{He}$ ) и изотопно-гелиевой ( $^{3}\text{He}/^{4}\text{He}$ ) системах для углекислоты газов активных тектонических окраин (Poreda et al., 1988)

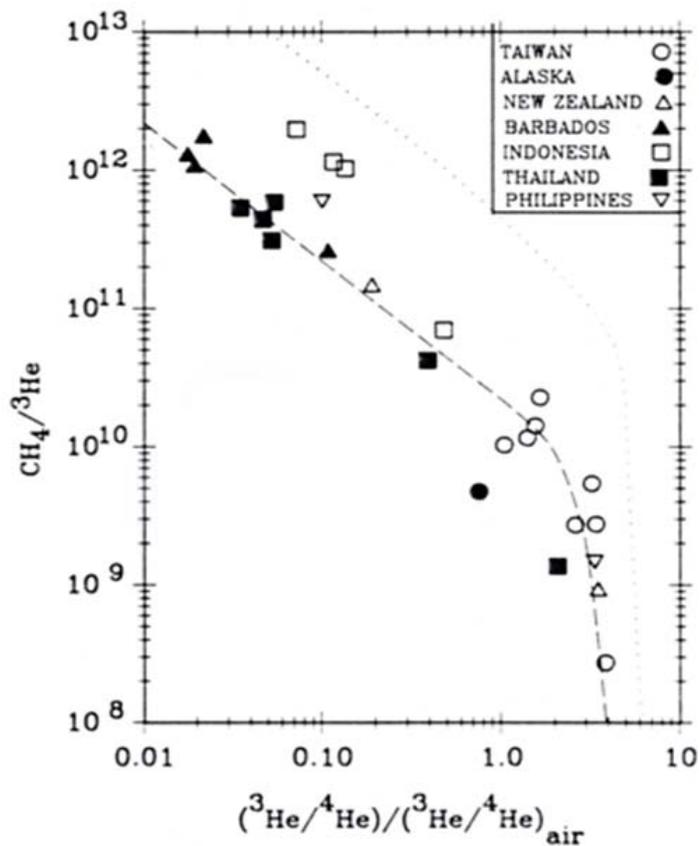


Рис. 2б. Диаграмма соотношений в изотопно-геохимической углерод-гелиевой ( $\text{CH}_4/^{3}\text{He}$ ) и изотопно-гелиевой ( $^{3}\text{He}/^{4}\text{He}$ ) системах для метана газов месторождений активных тектонических окраин (Poreda et al., 1988)

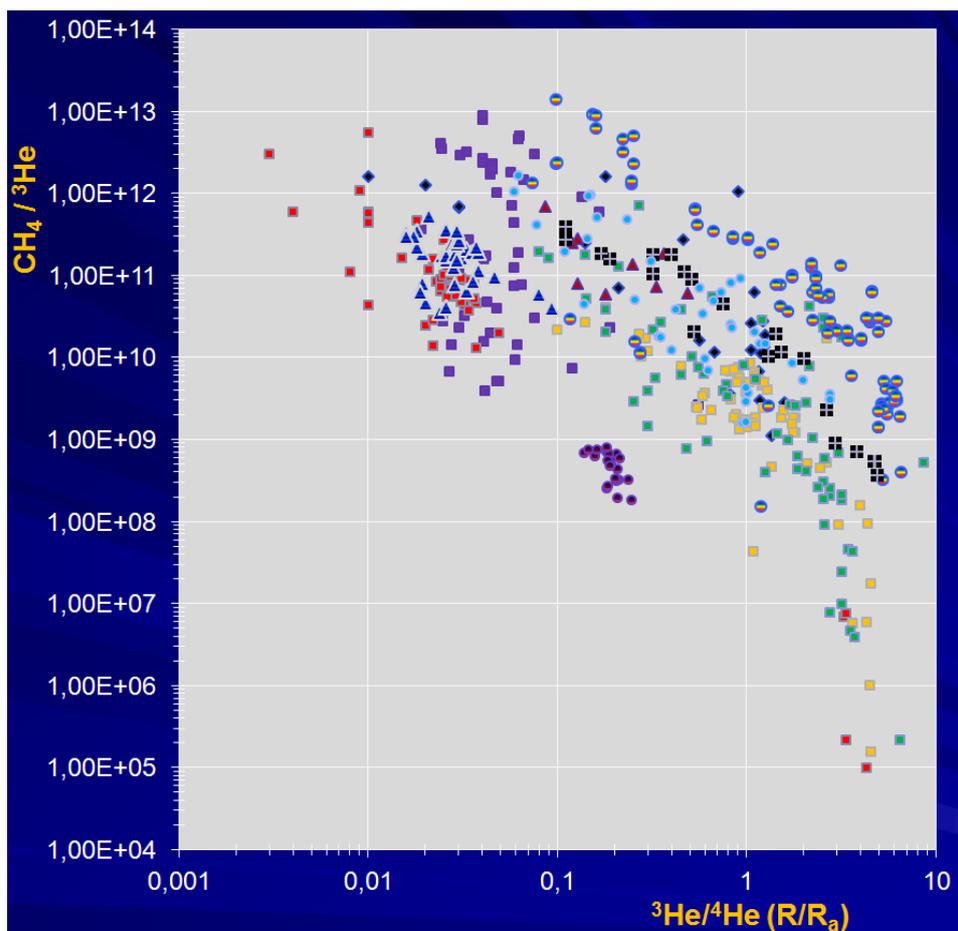


Рис. 3. Суммарная диаграмма соотношений в изотопно-геохимической углерод-гелиевой ( $\text{CH}_4/{}^3\text{He}$ ) и изотопно-гелиевой ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) системах для метана месторождений нефтегазоносных бассейнов различных регионов (Valyaev, Dremin, 2013).

Данные по публикациям: Прасолов, 1990; Ballentine et al., 2002; Dai JinXing et al., 2008; Jenden et al., 1988; Jenden et al., 1993; Liu Quanyou et al., 2008; Lyon et al., 1996; Ni Yunyan et al., 2009; Poreda et al., 1986; Prinzhofer et al., 2010; Quanyou Liu et al., 2012; Sano et al., 1982; Wakita, Sano, 1983; Wakita et al., 1990; Yuenian Zhu et al., 2000; Zhijun Jin et al., 2009

Условные обозначения:  – месторождение Portiguar (Бразилия);  – нефтегазоносный регион Tarim (Китай);  – нефтегазоносные регионы Ordos, Sichuan (Китай);  – нефтегазоносный регион Songliao (Китай);  – нефтегазоносный регион Bohai Bay (Китай);  – нефтегазоносный регион Yinggehai (Китай);  – нефтегазовые месторождения Японии;  – нефтегазовые месторождения Новой Зеландии;  – нефтегазовые месторождения Западной Сибири;  – нефтегазовые месторождения Калифорнии (США);  – нефтегазовые месторождения Канзаса, Оклахомы, Техаса (США)

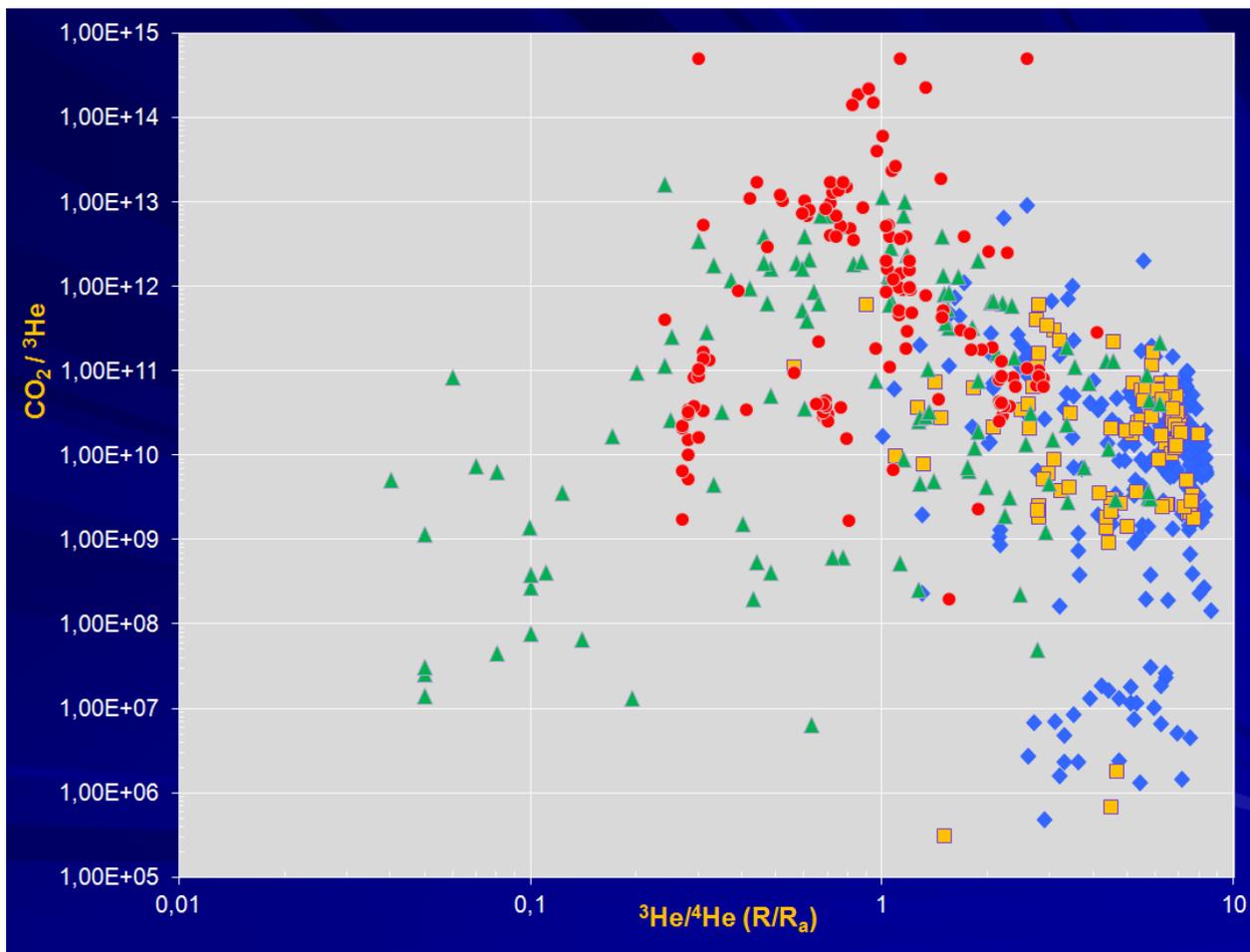


Рис. 4. Суммарная диаграмма соотношений в изотопно-геохимической углерод-гелиевой ( $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ) и изотопно-гелиевой ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) системах для углекислоты газов вулканов, фумарол и гидротерм четырех групп регионов (Valyaev, Dremin, 2013).  
Источники данных по публикациям приведены в подписях к рисункам 5–6

Условные обозначения:

◆ – северные и восточные активные окраины Тихого океана; 
 ■ – зоны субдукции Центральной и Южной Америки; 
 ▲ – регионы Западного Тетиса; 
 ● – регионы Турции

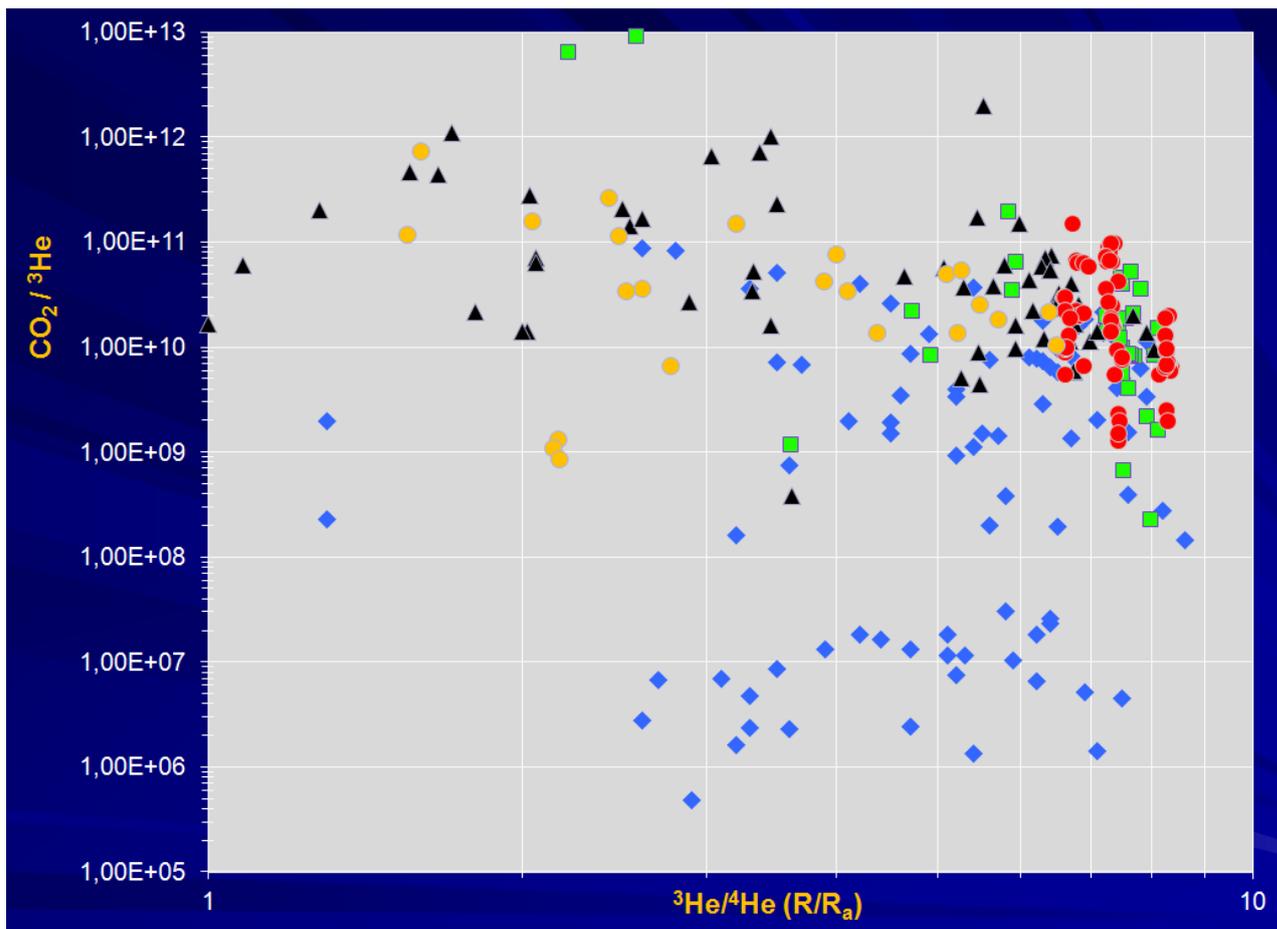


Рис. 5а. Диаграмма соотношений в изотопно-геохимической углерод-гелиевой ( $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ) и изотопно-гелиевой ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) системах для углекислоты газов вулканов, фумарол и гидротерм активных окраин Северо-Тихоокеанского региона (Valyaev, Dremin, 2013). Данные по публикациям: Taran, 2009; Symonds, 2003; Halldorsson, 2013; Lupton, 2008; Takahata Naoto, 2003)

Условные обозначения:

◆ – субдукционная зона Камчатки и Курильской дуги; ■ – Алеутская дуга и Каскады; ▲ – запад дуги Sunda (Индонезия); ● – дуги Марианская и Tonga-Kermadec; ● - вулкан Ontake (Япония)

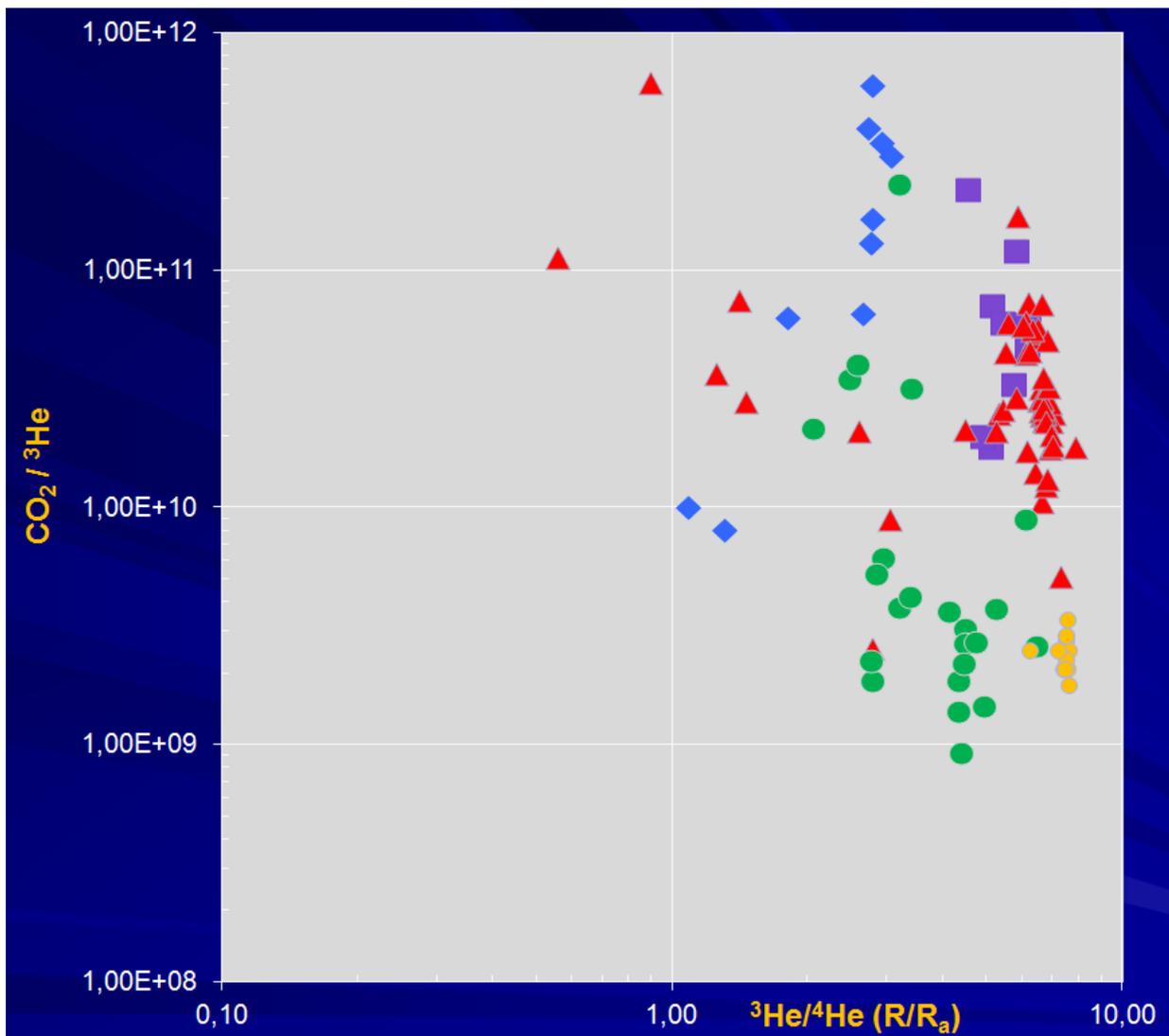


Рис. 5б. Диаграмма соотношений в изотопно-геохимической углерод-гелиевой ( $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ) и изотопно-гелиевой ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) системах для углекислоты газов вулканов, фумарол и гидротерм зон субдукции Центральной и Южной Америки (Valyaev, Dremine, 2013).

Данные по публикациям: Tassi et al., 2010; Aguilera et al., 2012; Snyder et al., 2001; Ray et al., 2009; Taran, 2009)

Условные обозначения:

- регионы Северного Чили; ■ – вулкан Lastarria (Северное Чили); ▲ – Центрально-Американская вулканическая дуга; ● – Южная вулканическая зона (Чили); ● – остров Socorro (Мексика)

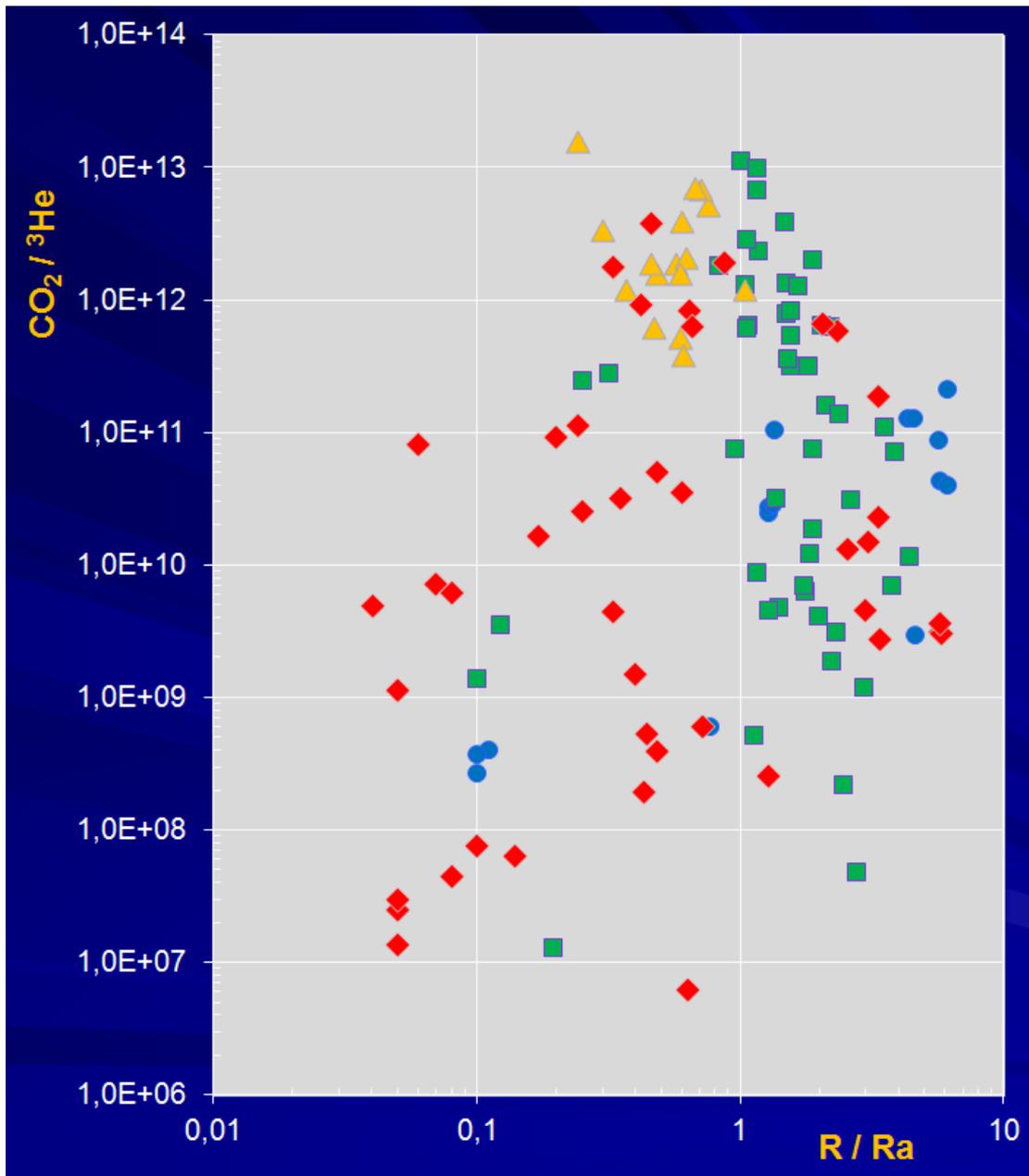


Рис. 6а. Диаграмма соотношений в изотопно-геохимической углерод-гелиевой ( $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ) и изотопно-гелиевой ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) системах для углекислоты газов вулканов, фумарол и гидротерм и разгрузок разрывных нарушений в различных регионах Западного Тетиса (Valyaev, Dremine, 2013).

Данные по публикациям: Caracausi et al., 2013; Polyak et al., 2009; Cinti et al., 2011; D'Alessandro et al., 2010)

Условные обозначения:

● – Южные Апеннины (Италия); 
 ▲ – Центральная Италия; 
 ◆ – Греция; 
 ■ – Эльбрус, Казбек

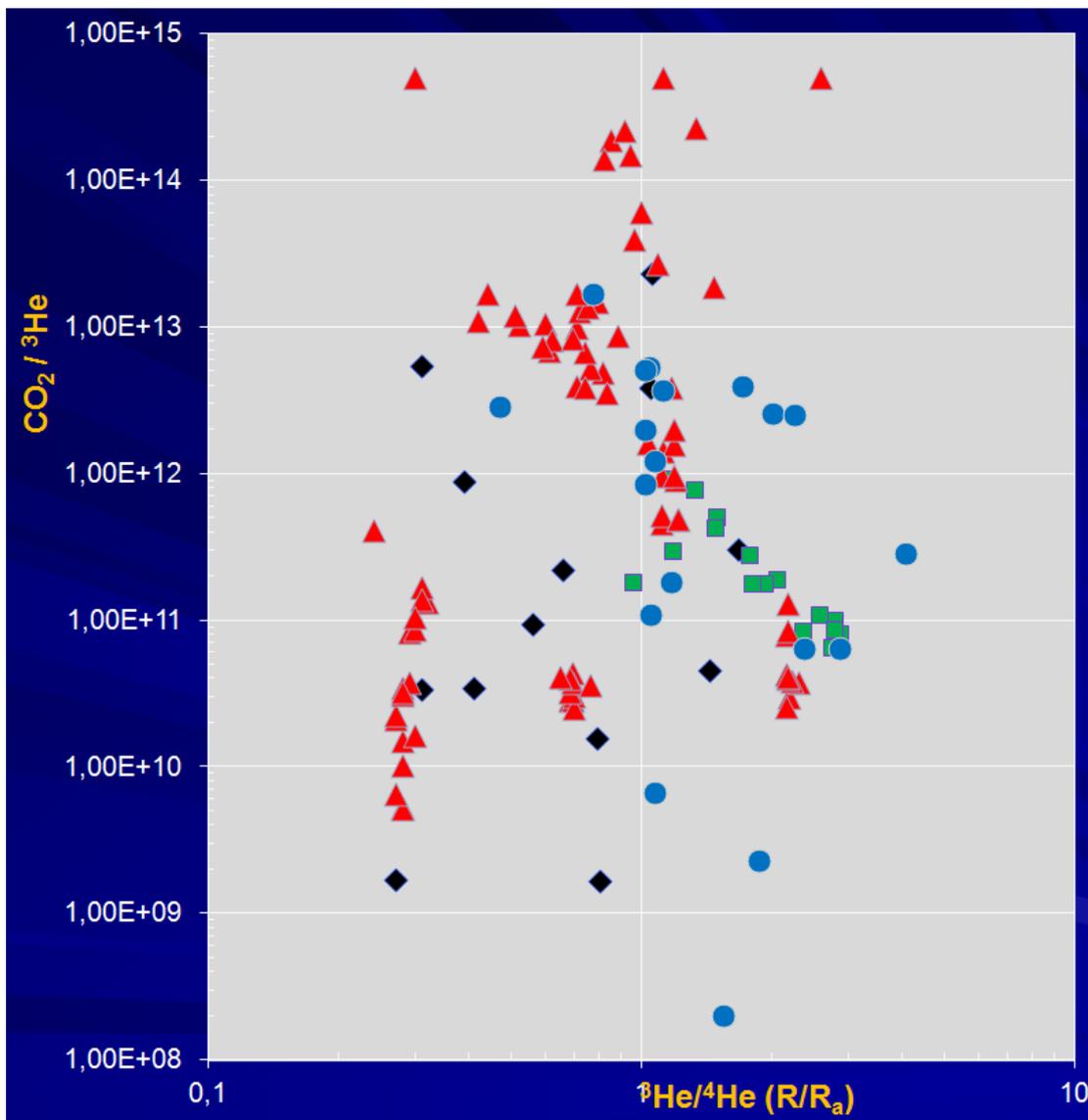


Рис. 6б. Диаграмма соотношений в изотопно-геохимической углерод-гелиевой ( $\text{CO}_2/{}^3\text{He}$ ) и изотопно-гелиевой ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) системах для углекислоты газов вулканов, фумарол и гидротерм и разгрузок разрывных нарушений в различных регионах Турции (Valyaev, Dremn, 2013).

Данные по публикациям: Mutlu Halim et al., 2008; Wiersberg et al., 2011; de Leeuw et al., 2007; Italiano et al., 2013)

Условные обозначения:

 – Западная Anatolia; 
  – Грабен Büyük Menderes; 
  – Северо-Анатолийская зона разломов; 
  – Восточно-Анатолийская зона разломов

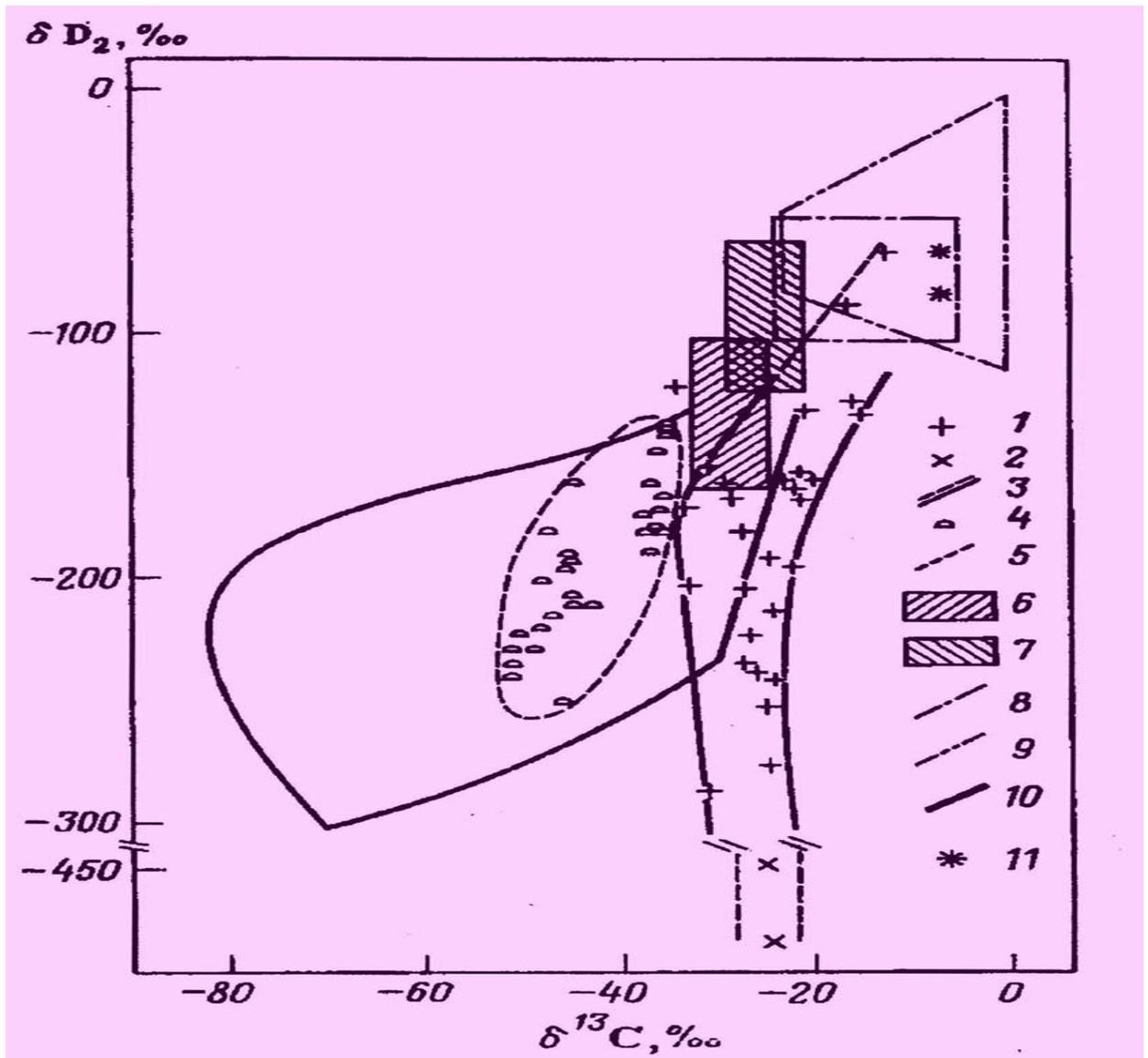


Рис. 7. Диаграмма изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и водорода  $\delta\text{D}$  метана в различных типах природных газов и их источников (Валяев, Титков, 1985)

Условные обозначения: 1-3 – газы фумарол и гидротерм (1 –  $\text{CH}_4/\text{H}_2 > 1$ ; 2 –  $\text{CH}_4/\text{H}_2 < 1$ ; 3 – контур ИП); 4, 5 – газы, образующиеся при пиролизе высокомолекулярных углеводородов; 6 – сырые нефти; 7 – кероген; 8 – ювенильные источники; 9 – метаморфогенные источники; 10 – метан в залежах нефти и газа (суммарно); 11 – изотопная метка  $\text{CH}_4$  для газов Хибинского плутона

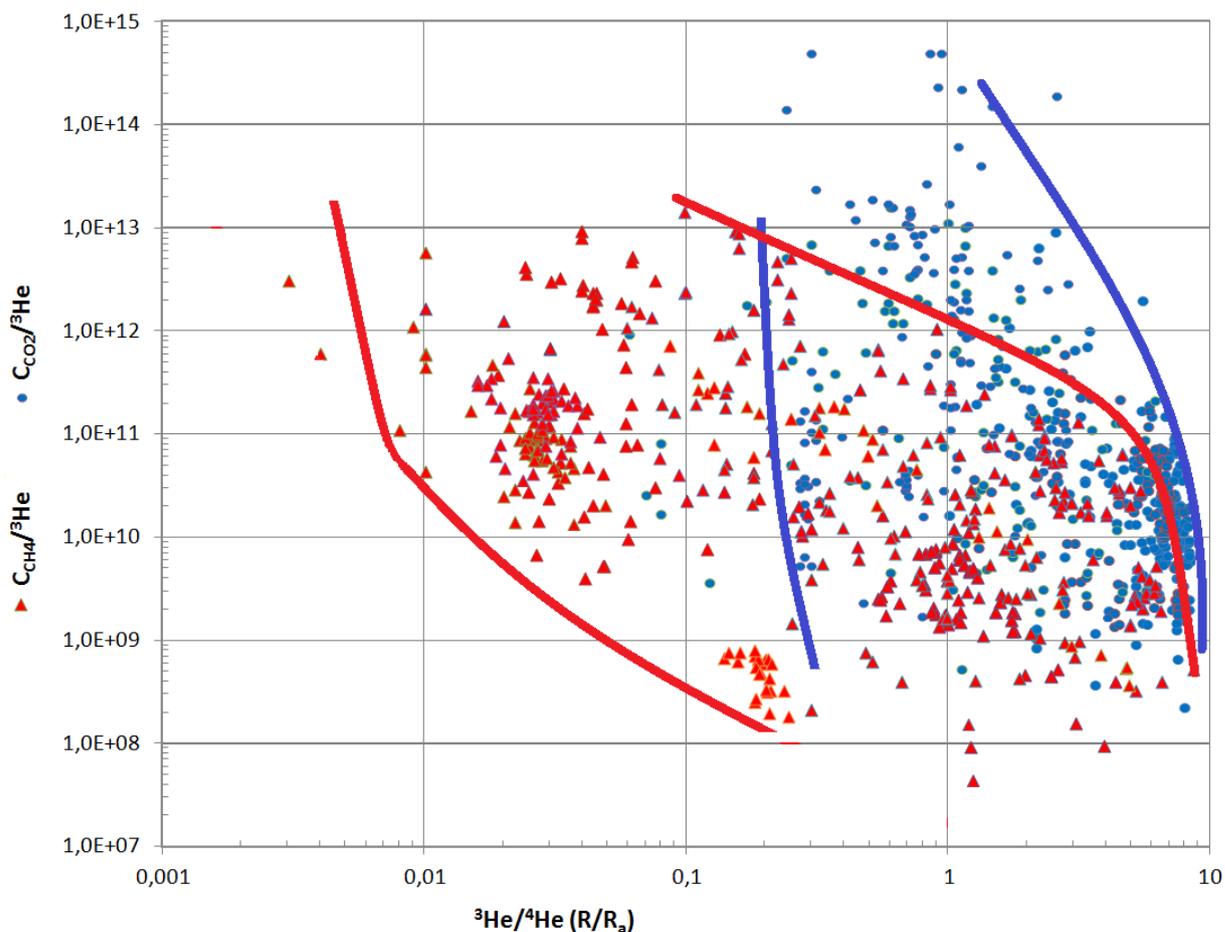


Рис. 8. Объединенная диаграмма изотопно-гелиевых ( ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ) и изотопно-геохимических углерод-гелиевых соотношений для метана ( $\text{C}_{\text{CH}_4}/{}^3\text{He}$ , красный цвет) по рис. 3 и углекислоты ( $\text{C}_{\text{CO}_2}/{}^3\text{He}$ , синий цвет) по рис. 4. (Valyaev, Dremin, 2013).

Данные по публикациям представлены на рис. 3–4

Условные обозначения: красным цветом показано суммарное поле метана для нефтегазовых месторождений (см. рис. 3); синим цветом показано суммарное поле углекислоты для флюидов вулканов, фумарол и гидротерм (см. рис. 4); поле наложения красной и синей областей отражает совмещение изотопно-геохимических полей метана и углекислоты

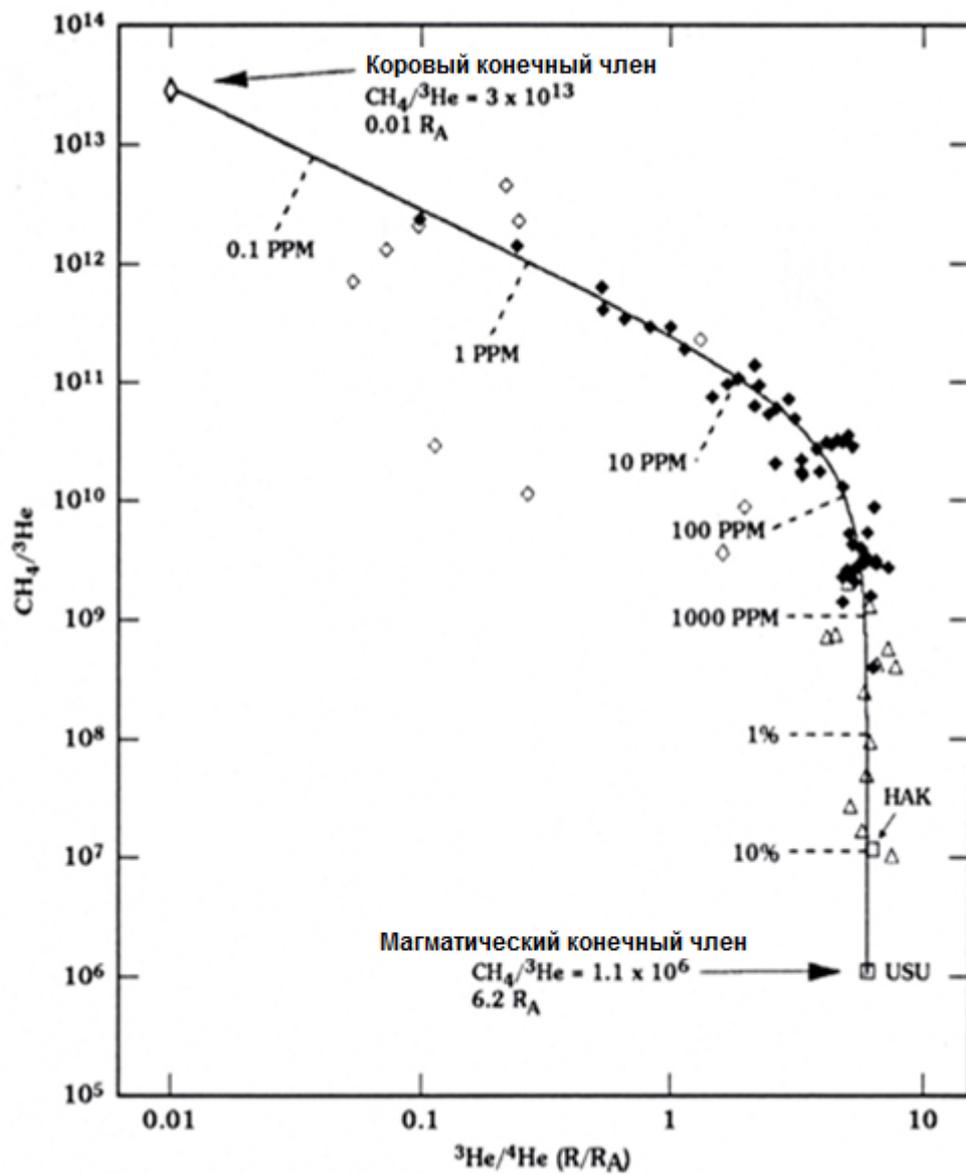


Рис. 9. Модель смешения для гелия и метана в природных газах Японии (Jenden et al., 1993; с изменениями по Н. Craig and Y. Horibe)

Условные обозначения:

◆ – регион зеленых туфов (Япония); ◇ – другие области; △ – полуостров Камчатка