УДК 556.314 DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4466 Шифр специальности ВАК 1.6.6

# Распределение стабильных изотопов H, O и C в природных водах района Тазовского нефтегазокондексатного месторождения (Ямало-Ненецкий автономный округ)

# О.Е. Лепокурова<sup>1,2<sup>™</sup></sup>, И.С. Иванова<sup>1</sup>, А.Н. Пыряев<sup>3</sup>, О.А. Исмагулов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Томск, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия <sup>3</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск, Россия <sup>4</sup> 000 «Меретояханефтегаз», г. Тюмень, Россия

# <sup>™</sup>LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Аннотация. Актуальность. Исследование изотопного состава воды и растворенных веществ позволяет определить не только их генезис, но и процессы фракционирования, происходящие в системе «вода-порода-газорганическое вещество» с течением времени, т. е. по мере прохождения различных этапов эволюции состава вод. Интерес к подземным водам арктических регионов Западной Сибири дополнительно связан с широким распространением здесь на глубинах пластовых вод нефтяных отложений и возможным влиянием на состав приповерхностных вод процессов криогенной метаморфизации. Цель: изучить и сопоставить изотопный состав кислорода, водорода и углерода в природных водах Ямало-Ненецкого автономного округа для выделения условных изотопных маркеров, а также для возможности проследить эволюцию изотопного состава вод вдоль вертикального разреза в районе Тазовского нефтегазоконденсатного месторождения. Объекты: поверхностные (речные, почвенные и озерные), подземные воды зоны активного водообмена Ямало-Ненецкого автономного округа и пластовые воды нефтегазоносных отложений Тазовского месторождения. Методы. Исследование изотопного состава кислорода, водорода вод, а также углерода водорастворенной углекислоты проводилось в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск) с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device и GasBench II. Результаты и выводы. Приведены данные по изотопному составу кислорода, водорода и водорастворенного углерода для природных вод Ямало-Ненецкого автономного округа. Определены характерные тренды изменения изотопного состава вод и растворенной углекислоты для различных водных объектов. Показано, что поверхностные и подземные воды активного водообмена по изотопному составу (δD и δ<sup>18</sup>O) являются инфильтрационными. По мере движения вод вниз по разрезу, с увеличением времени взаимодействия в системе «вода-порода» и повышением температур среды изотопный состав значительно утяжеляется с уклоном от глобальной линии метеорных вод вправо. Составлена схема эволюции изотопного состава водорастворенного углерода в регионе согласно полученным и некоторым литературным данным. Несмотря на широкий диапазон значений δ<sup>13</sup>С от –30,4 до 23,6 ‰, в регионе, по-видимому, присутствуют только два источника углекислоты: биогенный и атмосферный, при этом для подземных вод превалирующим является биогенный.

**Ключевые слова:** Поверхностные и подземные воды, нефтяные воды, стабильные изотопы водорода, кислорода, углерода, эволюция, генезис, мерзлота, Тазовское месторождение

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность Западно-Сибирскому филиалу Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН в лице Андрея Гарьевича Плавника в организации доставки проб пластовой воды. Исследование выполнено в рамках проекта РНФ № 24-27-00372.

**Для цитирования:** Распределение стабильных изотопов Н, О и С в природных водах района Тазовского нефтегазокондексатного месторождения (Ямало-Ненецкий автономный округ) / О.Е. Лепокурова, И.С. Иванова, А.Н. Пыряев, О.А. Исмагулов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 2. – С. 157–169. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4466 UDC 556.314 DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4466

# Distribution of stable H, O and C isotopes in natural waters in the area of the Taz oil and gas condensate field (Yamalo-Nenets autonomous region)

O.E. Lepokurova<sup>1,2⊠</sup>, I.S. Ivanova<sup>1</sup>, A.N. Pyrayev<sup>3</sup>, O.A. Ismagulov<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS, Tomsk, Russian Federation
 <sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation
 <sup>3</sup> Institute of Geology and Mineralogy of SB of RAS, Novosibirsk, Russian Federation
 <sup>4</sup> Meretoyakhaneftegaz LLC, Tyumen, Russian Federation

<sup>™</sup>LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru

Abstract. Relevance. The study of isotopic composition of water and dissolved substances makes it possible to determine not only their genesis, but also the fractionation processes occurring in the "water-rock-gas-organic matter" system over time, i. e. as different stages of the evolution of water composition pass through. Interest in the groundwater of the Arctic regions of Western Siberia is additionally associated with the widespread occurrence of oil deposits at the depths of formation waters and the possible influence of cryogenic metamorphization processes on composition of near-surface waters. Aim. To study and compare the isotopic composition of oxygen, hydrogen and carbon in natural waters of the Yamalo-Nenets autonomous region to identify conditional isotopic markers, as well as to be able to trace the evolution of the isotopic composition of waters along a vertical section in the area of the Taz oil and gas condensate field. Objects. Surface (river, soil and lake), underground waters of the active water exchange zone of the Yamalo-Nenets autonomous region and formation waters of oil and gas deposits of the Taz field. Methods. The study of the isotopic composition of oxygen, hydrogen, and carbon of waterdissolved carbon dioxide was carried out in the Research Equipment Sharing Center at the Institute of Geology and Mineralogy SB RAS using Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253 equipped with H/Device and GasBench II for sample preparation. Results and conclusions. The paper introduces the data on isotopic composition of O, H and C for natural waters of the Yamalo-Nenets autonomous region. The authors have determined the characteristic trends in changes in the isotopic composition of water and dissolved carbon dioxide for various water bodies. Surface and underground waters with active water exchange in terms of isotopic composition ( $\delta D$  and  $\delta^{18}O$ ) are infiltration. As water moves down the section, with an increase in the time of interaction of the "water-rock" system and increase in temperatures, the isotopic composition becomes significantly heavier with a slope from the GMWL to the right. The authors compiled the diagram of the evolution of water-dissolved carbon isotopic composition in the region according to the obtained and some literature data. Despite the wide range of  $\delta^{13}$ C values from -30.4 to 23.6  $\%_0$ , there are, obviously, only two sources of carbon dioxide in the region: biogenic and atmospheric, with biogenic being predominant for groundwater.

**Keywords:** Surface and underground waters, oil waters, stable isotopes of hydrogen, oxygen, carbon, evolution, genesis, permafrost, Taz field

Acknowledgements: The research was financially supported by the RSF no. 24-27-00372.

**For citation:** Lepokurova O.E., Ivanova I.S., Pyrayev A.N., Ismagulov O.A. Distribution of stable H, O and C isotopes in natural waters in the area of the Taz oil and gas condensate field (Yamalo-Nenets autonomous region). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 2, pp. 157–169. DOI: 10.18799/24131830/2024/2/4466

# Введение

Состав природных вод претерпевает значительные изменения за время прохождения атмогенного, биогенного, литогенного этапов формирования и далее, в глубь по геологическому разрезу, на стадиях диа- и катагенезиса. Одним из интересных объектов для изучения формирования состава вод являются природные воды арктических регионов по следующим причинам: 1) в приповерхностных условиях дополнительно могут накладываться процессы криогенной метаморфизации (изменение минерализации и состава вод при оттаивании– промерзании мерзлых пород) [1]; 2) в глубинных условиях широко распространены пластовые воды нефтяных месторождений, которые можно рассматривать как один из конечных этапов формирования вод. При этом химический состав вод в регионе по последним данным достаточно изучен в отличие от химического состава поверхностных [2–3], неглубокого залегания [4] и глубоких нефтяных [5–8], а вот работ по изотопному составу вод не так много. Имеются данные по  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  почвенных, речных и озерных вод [9], снегу [10], льду [11], некоторых подземных вод [12, 13]; недавно вышла большая комплексная работа по  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  и  $\delta^{13}C$ пластовых нефтяных вод [14] и статья авторов по аналогичным данным в системе «почвы–просадки– озера–реки» [15]. Исследования распределения  $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$  и  $\delta^{13}C$  природных вод региона от поверхностных до нефтяных пока не проводились.

В 2022 г. в районе Тазовского нефтегазоконденсатного месторождения были получены новые данные по изотопному составу пластовых вод в контуре водонефтяного контакта. Интерес к данному месторождению связан с технологией добычи углеводородов, а именно, с отсутствием системы заводнения пласта для поддержания пластового давления, что гарантирует получение более объективных результатов по химическому и изотопному составу природной воды. К тому же в данном регионе накоплен массив данных по поверхностным и подземным водам зоны активного водообмена [15], что позволит проследить эволюцию изотопного состава вод вдоль вертикального разреза и определить реперные показатели для каждого водного объекта. Иными словами, цель настоящего исследования - изучить и сопоставить изотопный состав О, Н, С в природных водах Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО) (поверхностные, подземные воды зоны активного водообмена и пластовые воды нефтегазоносных отложений Тазовского месторождения) для выделения условных изотопных маркеров.

# Объекты и методы исследования

Территория исследований относится к арктической зоне Западной Сибири, для которой характерны наличие многолетней мерзлоты и обилие болот, озёр и рек, а также наличие крупнейших залежей углеводородов в мире [16]. Почвенный покров представлен в основном торфяными, преимущественно олиготрофными, почвами. Водноболотный и озерный покров может варьировать от 20 до 80 % в течение года, в зависимости от сезонных гидрологических условий. Питание рек происходит в основном за счет осадков, преимущественно снеговых, в меньшей степени – дождевых, а также болотно-грунтовыми водами. Замедленный круговорот веществ в условиях низких температур и заболоченность водосборов способствуют накоплению в поверхностных водах широкого спектра органических веществ [3, 9, 15]. В разрезе песчаноглинистых отложений выделяются два гидрогеологических этажа. Верхний этаж, характеризующийся свободным газоводообменом, представлен туронпалеогеновым и эоцен-четвертичным водоносными комплексами, содержащими пресные воды. Гидрогеологические условия осложнены наличием преимущественно сплошного распространения многолетнемерзлых пород (ММП) до глубины 400–450 м. Питание подземных вод происходит в основном в летний период за счет инфильтрации атмосферных осадков. Нижний гидрогеологический этаж слагают сверху вниз: апт-альб-сеноманский, неокомский, юрский водоносные комплексы, содержащие высоконапорные термальные минерализованные воды [7].

Полевые исследования проходили в течение трех лет, в летне-осенний период 2020-2022 гг. Объектами изучения были: 1) поверхностные воды: 9 речных, 11 озерных, 2 пробы почвенных вод и 3 пробы воды просадок (начальная стадия образования термокарстовых озер) и 2) подземные воды: 19 проб из скважин на хозяйственно-питьевое водоснабжение (в основном атлым-новомихайловский водоносный горизонт) и 3 пробы из нефтедобывающих скважин (апт-альб-сеноманский водоносный комплекс) (рис. 1). Для сравнения также были привлечены данные по водам, отобранным на Западно-Малобалыгском, Унтыгейском и Федоровском месторождениях. Всего изучен изотопный состав 49 проб воды и 1 пробы нефти.

В полевых условиях измерялись: температура, pH, Eh и быстроизменяющиеся компоненты. Аналитические исследования проводились стандартными методами в Томском политехническом университете и Томском филиале Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН. Исследования изотопного состава кислорода, водорода вод, а также углерода водорастворенной углекислоты (DIC - dissolved inorganic carbon) проводились в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований СО РАН (г. Новосибирск) с помощью прибора Isotope Ratio Mass Spectrometer FinniganTM MAT 253, снабженного приставками пробоподготовки H/Device, GasBench II и FlashEA 1112, согласно методикам [17-20], относительно материалов сравнения МАГАТЭ: NBS-18 и NBS-19 - при измерениях  $\delta^{13}C_{DIC}$ ; IAEA-CH7, USGS-24 и NBS-22 – при измерениях  $\delta^{13}C_{opr}$ ; VSMOW2, SLAP2 и GISP – при измерениях  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  [21] Погрешность измерений не превышала 0,2 ‰ при анализе изотопного состава углерода и кислорода и 2 ‰ – водорода. Полученные значения по углероду приведены относительно мирового стандарта VPBD (Vienna Pee Dee Belemnite – Венский стандарт Белемнита формации Пии Дии), по кислороду и водороду – относительно VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water - BeHский стандарт средней океанической воды).



Рис. 1. Схема точек отбора проб в ЯНАО

*Fig. 1.* Scheme of sampling points in Yamalo-Nenets Autonomous Region (YaNAR)

# Химический состав природных вод

Поверхностные воды. Практически повсеместно на исследуемой территории преобладают ультрапресные (минерализация от 2 до 130 мг/л) воды с высокими концентрациями растворенного органического вещества (РОВ) (Сорг до 122 мг/л) и широким диапазоном значений рН от 3,9 до 7,9. В направлении просадка–озеро–река увеличивается минерализация и рН вод, но уменьшаются концентрации РОВ, состав вод меняется от сложного органо-сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатного аммонийно-кальциево-натриевого (болота, просадки) до гидрокарбонатного кальциевого (реки) [3].

Подземные воды верхнего гидрогеологического этажа. Рассматривались в основном воды, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения, в большинстве случаев атлым-новомихайловского водоносного горизонта. Воды пресные с минерализацией от 29 до 357 мг/л, рН от 5,5 до 7,9, температура 2-5 °C. По химическому составу воды в основном гидрокарбонатные кальциевые с минерализацией 29-289 мг/л, отобраны с глубин 10-180 м. Лишь три пробы подземной воды имеют содовый состав с повышенным содержанием хлор-иона (до 87 мг/л), соленостью 191-357 мг/л, отобранные с глубин 100-244 м. Концентрации органических веществ значительно ниже, чем в поверхностных водах – 0,6–12,7 мг/л. Криогенная метаморфизация подземных вод вследствие многократного промерзания и оттаивания водовмещающих отложений верхнего этажа ведет к постоянным колебаниям минерализации, росту Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> ионов [1].

Подземные воды нижнего гидрогеологического этажа. Изучена достаточно небольшая выборка, состоящая из трех проб воды апт-альбсеноманского водоносного комплекса Тазовского месторождения, также для сравнения использовались данные по двум пробам вод, отобранных на Западно-Малобалыгском и Федоровском месторождениях в аналогичных горизонтах. Воды в основном нейтральные (pH 6,9–7,4) с величиной общей минерализации 18,3–20,2 г/л, по химическому составу достаточно однотипные – хлоридные натриевые [22].

#### Результаты и их обсуждение

Изотопный состав – это соотношение различных изотопов одного и того же химического элемента в образце, в данном случае воды. Колебания значений таких соотношений определяется как генезисом веществ, так и процессами фракционирования, происходящими в системе «вода–порода–газ–органическое вещество» с течением времени [23–25].

Изотопный состав вод и водорастворенного углерода природных вод исследуемой территории представлен в табл. 1, 2: усредненный по поверхностным водным объектам – в табл. 1 [15] и детальный по подземным водам – в табл. 2. Также были рассчитаны и приведены в таблицах: величина дейтериевого эксцесса (d<sub>exc</sub>), т. е. недостаток дейтерия от его количества в равновесном состоянии с кислородом [26], рассчитанный по уравнению  $d_{exc}=\delta D-8\times \delta^{18}O$ ; и кислородный сдвиг (КС), рассчитанный по уравнению КС=( $\delta D$ -10)/8.

Для сравнения с глобальной линией метеорных вод (ГЛМВ, – Global Meteoric Water Line – GMWL) [27] были нанесены фигуративные точки по изотопному составу вод разных водных объектов на диаграмму  $\delta D - \delta^{18} O$  (рис. 2). Также была показана зависимость КС от  $d_{exc}$  (рис. 3), которая, конечно, легла в прямую линию и имеет обратную линейную корреляцию, но она оказалась показательной для выделения реперных показателей по каждому водному объекту.

Table 1.         Isotopic composition of surface waters in the north area of Western Siberia								
Водный объект	N	δ <sup>2</sup> H (VSMOW)	δ180 (VSMOW)	KC/OS	d <sub>exc</sub>	$\delta^{13}C_{DIC}$ (VPDB)		
Water body	IN	%0						
Почвенные воды	2	<u>-110,2106,2</u>	<u>-15,315,0</u>	<u>-0,50,3</u>	<u>12,614,1</u>	<u>-23,517,9</u>		
Soil water	2	-108,2	-15,1	0,4	13,8	-20,7		
Речные воды	0	<u>-126,8100,0</u>	<u>-16,912,3</u>	<u>-1,11,4</u>	<u>-1,318,7</u>	<u>-17,23,9</u>		
River water	9	-111,7	-15,1	0,1	9,2	-10,4		
Воды просадок	2	<u>-101,389,6</u>	-14,011,6	-0,10,9	<u>2,910,9</u>	-23,019,5		
Depressions water	5	-94,5	-12,6	0,5	6,3	-21,7		
Озерные воды	11	<u>-101,669,3</u>	-14,17,3	-0,22,8	<u>-12,111,</u> 3	-25,96,0		
Lake water	11	-87.2	-10.2	19	-5.2	-14.8		

**Таблица 1.** Изотопный состав поверхностных вод севера Западной Сибири **Table 1.** Isotopic composition of surface waters in the north area of Western Sibe

Примечание: в числителе – пределы содержаний, в знаменателе – средние значения; N – количество проб воды; КС – кислородный сдвиг.

Note: in the numerator – the limits (range of values) of the contents, in the denominator – the average values; N – number of the water samples; OS – oxygen shift.

Таблица 2.	Изотопный	состав	подземных	вод	севера З	Западной	Сибири

 Table 2.
 Stabile isotope composition of groundwaters in the north area of Western Siberia

Номер пробы	ВК (ВГ)	Глубина, м	δ <sup>2</sup> H (VSMOW)	δ <sup>18</sup> O (VSMOW)	KC/OS	d <sub>exc</sub>	$\delta^{13}C_{DIC}$ (VPDB)	
Sample number	AC (AH) Depth, m %0							
Подземные воды верхнего гидрогеологического этажа								
Groundwater of the upper hydrogeological level								
2209	Q	5	-122,8	-15,9	0,7	4,3	-19,2	
2210		16	-133,4	-17,8	0,1	9,2	-21,0	
2221		17	-126,2	-17,1	-0,1	10,4	-10,0	
2117		23	-128,2	-18,2	-0,9	17,6	-15,3	
2112		30	-117,2	-16,9	-1,0	18,2	-10,0	
2115	₽ (₽₃ <sup>1-2</sup> at+nm)	41	-129,8	-18,7	-1,2	19,7	-30,4	
2114		50	-120,6	-16,8	-0,5	13,6	-19,9	
2216		65	-127,1	-17,1	0,1	9,4	-19,0	
2208		70	-120,4	-16,1	0,2	8,6	-8,7	
2116		80	-127,3	-18,3	-1,2	19,3	-4,7	
2107		100	-135,2	-19,1	-1,0	18,0	-6,8	
2108		100	-133,6	-18,8	-0,8	16,4	-6,9	
2101		101	-135,0	-19,6	-1,4	21,5	-4,1	
2219		120	-132,7	-17,7	0,1	9,0	-18,7	
2103		128	-130,2	-18,3	-0,7	15,8	-5,4	
2222		155	-133,1	-17,8	0,1	9,0	-10,6	
2123		180	-129,0	-17,8	-0,4	13,5	-18,9	
2207		244	-126,7	-16,9	0,2	8,4	-13,7	
Унтыгейское месторождение		200	102.1	10.0	1.0		4.7	
Untygeyskoe field		200	-103,1	-12,3	1,δ	5,5	-4,/	
Подземные воды нижнего гидрогеологического этажа								
Groundwater of the lower hydrogeological level								
3115		1220	-64,2	-8,4	0,9	2,8	18,2	
4107		1255	-62,1	-8,5	0,5	6,1	22,0	
6104	К <sub>1-2</sub>	1240	-61,4	-7,9	1,0	2,1	23,6	
Западно-Малобалыгское		1550	-60,3	-6,5	2,3	1,8	0,3	
Zapadno-Malobalygskoe	]	1220						
Федоровское Fedorovskoe		1370	-63,4	-7,9	1,3	1,1	2,4	



**Рис. 2.** Диаграмма δD-δ<sup>18</sup>O с нанесением данных по изотопному составу вод (стрелками показана эволюция состава вод): 1 – почвенные воды; 2 – речные воды; 3 – воды просадок; 4 – озерные воды; 5 – подземные воды верхнего гидрогеологического этажа; 6 – подземные воды апт-альб-сеноманского водоносного горизонта

**Fig. 2.** Diagram  $\delta D - \delta^{18}O$  with stable isotope composition of investigated waters (arrows show the evolution of water composition): 1 – soil waters; 2 – river waters; 3 – depressions waters; 4 – lake waters; 5 – groundwaters of the upper hydrogeological level; 6 – groundwaters of the Aptian-Albian-Cenomanian aquifer



**Рис. 3.** Диаграмма зависимости КС-d<sub>exc</sub>. Условные обозначения – на рис. 2

Fig. 3. Diagram OS vs d<sub>exc</sub>. Symbols are in Fig. 2

На линию метеорных вод хорошо ложатся группы точек, отвечающие изотопному составу речных ( $\delta D$  от -126,8 до -100,0 ‰ при  $\delta^{18}O$  от -16,9 до -12,3 ‰) и почвенных вод ( $\delta D$  от -110,2 до -106,2 ‰ при  $\delta^{18}O$  от -15,3 до -15,0 ‰). Рассматривая вариации изотопного состава природных вод региона в контексте его преобразования, полученные диапазоны значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ , пожалуй, можно назвать начальным этапом изменения изотопного состава. Далее эволюционное развитие идет двумя путями: 1) на поверхности формируются сначала просадки, затем озера; 2) воды фильтруются через почвы и породы в подземные воды.

Озёрные воды формируются в застойном режиме, вода успевает нагреться по сравнению с речными и почвенными водами, начинают проявляться эффекты эвапотранспирации [28]. На диаграмме  $\delta D - \delta^{18} O$  это выражается как в утяжелении значений  $\delta D$  от –101,6 до –69,3 ‰ и  $\delta^{18} O$  от –14,0 до –7,3 ‰ (более теплые условия формирования), так и в отклонении фигуративных точек вправо от ГЛМВ (проявление процессов испарения).

Подземные воды зоны активного водообмена, наоборот, обеднены тяжелыми изотопами:  $\delta D$  от – 135,2 до –117,2 ‰,  $\delta^{18}O$  от –19,6 до –15,9 ‰, что может быть следствием более холодных условий питания вод. Смещение группы точек изотопного состава влево от ГЛМВ указывает на неравновесные условия формирования влаги этих вод [29]. Отдельные работы [30, 31] объясняют, что такое смещение связано с конденсатогенными условиями их формирования. Но авторы этих работ также подчеркивают, что первопричиной отклонения являются неравновесные условия формирования влаги за счет относительно низких температур. Можно предположить, что в формировании подземных вод верхнего гидрогеологического этажа участвовали воды, образовавшиеся при оттаивании мерзлых пород, широко развитые на данных глубинах.

Намного глубже, в отложениях нижнего этажа, совершенно другая картина. В водах апт-альбсеноманского водоносного горизонта (~1200 м) наблюдается значительное утяжеление изотопного состава: значения δD составляют от -64,2 до -60,3 ‰ при  $\delta^{18}$ О от -8,5 до -6,5 ‰. Проследить полную эволюцию изотопного состава вод в интервале глубин от 200 до 1200 м не представляется возможным, поскольку на текущий момент мы не располагаем полным объемом данных. По-видимому, промежуточное положение между водами верхнего и нижнего этажей занимает проба из атлымновомихайловского горизонта Унтыгейского месторождения со значениями  $\delta D - 103,1 \%$  и  $\delta^{18}O -$ 12,3 ‰ (рис. 2), выбивающаяся из этих двух групп точек. Можно сделать вывод о том, что, по мере просачивания вод из зоны активного водообмена в зону замедленного и весьма замедленного водообменов, изотопный состав воды значительно утяжеляется, особенно по кислороду (КС от 0,5 до 2,3 ‰). Данный эффект довольно ожидаем для вод глубоких водоносных горизонтов и объясняется наличием более высоких температур на глубине и достаточно длительным взаимодействием подземных вод с вмещающими алюмосиликатными горными породами, для которых характерны значения  $\delta^{18}O$ 

Рис. 4. Схема распределения значений  $\delta^{13}C_{DIC}$  в регионе в сравнении с диапазонами *δ*<sup>13</sup>*С* в различных глобальных экологических системах [14, 34–37]. Цветом показаны возможные источники углекислоты. 1 – литературные данные; 2 – данные авторов. Линия  $\delta^{13}C$  (сверху) идет в обратную сторону (от положительных значений к отрицательным), как это принято в литературе по  $\delta^{13}C$ Fia. 4. Scheme of distribution of  $\delta^{13}C_{DIC}$  values in the region in

 $\delta^{13}C_{DIC}$  values in the region in comparison with  $\delta^{13}C$  ranges in various global ecological systems [14, 34–37]. Possible sources of carbon dioxide are shown in color. 1 – literature data; 2 – authors' data. The  $\delta^{13}C$  line (top) goes in the opposite direction (from positive to negative values) as it is customary in the literature on  $\delta^{13}C$ 



на 20–30 ‰ тяжелее, чем в водах [32]. При относительно длительном времени взаимодействия происходит изотопный обмен «легкого» кислорода вод с «тяжелым» кислородом пород [33].

Подтверждает полученные результаты недавно вышедшая работа [14] по изотопному составу более 200 проб вод нефтегазоносных отложений (с возрастом от палеозоя до верхнего мела) северных районов Западно-Сибирского осадочного бассейна, где КС достигает в некоторых случаях 8 и более ‰. Представленные нами данные по водам апт-альб-сеноманского водоносного горизонта укладываются в пределы значений  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$  аналогичных вод всего региона. Если объединить все имеющиеся исследования по водам нефтегазоносных отложений с результатами по водам верхнего гидрогеологического этажа, то, несмотря на общий широкий разброс значений, усредненная линия пройдет по мере возрастания глубины и возраста вмещающих пород с утяжелением  $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ , и с уклоном от ГЛМВ вправо. Однако выборка еще недостаточно представительная и разбросы значений велики, чтобы делать конкретные выводы.

Результаты изучения изотопного состава водорастворенного углерода  $\delta^{13}C_{DIC}$  показали широкий диапазон значений от –30,4 до 23,6 ‰ (табл. 1), т. е. от резко отрицательных до крайне положительных. В причинах такого разброса попробуем разобраться, для наглядности представив схему эволюции состава водорастворенного углерода (рис. 4).

В поверхностных водах интервал значений  $\delta^{13}$ С<sub>DIC</sub> от -25,6 до -3,9 ‰, что в данных условиях указывает на наличие как минимум двух источников углекислоты: легкой биогенной (от -25,6 до -15,6 ‰) и тяжелой атмосферной (от -11,0 до -3,9 ‰). Процесс формирования и изотопного обмена углекислоты между водным и воздушным резервуарами в природных объектах многостадийный и комплексный. Отдельные размышления на эту тему приведены в работах [15, 38, 39]. Комплексный характер изменения изотопного состава DIC в общем виде приводит к следующим наблюдаемым закономерностям для различных природных водоемов региона. В почвенных водах и водах просадок однозначно превалирует биогенный источник СО<sub>2</sub>. В данном случае можно сказать, что гидрокарбонат-ион формировался в восстановительной среде с большим содержанием органических веществ, малой циркуляцией вод и изотопным обменом с атмосферным СО2. Речные и озерные воды характеризуются уже более тяжелыми значениями δ<sup>13</sup>C, указывающими на смешенный источник CO<sub>2</sub>. Здесь «приток» атмосферной углекислоты за счет перемешивания вод становится более ощутимым. Для малых озер (с площадью менее 100 тыс.  $m^2$ ) (рис. 5, *a*) и в истоках, и заводях рек, насыщенных органическим веществом и с малоинтенсивным перемешиванием вод (застойные воды низкая скорость обмена углекислотой с воздухом), вклад биогенной углекислоты в DIC существенно выше. В крупных водоемах с интенсивным течением воды и большой площадью зеркала (реки и крупные озера) вклад атмосферной углекислоты в общий баланс HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> будет бо́льшим.

В пресных подземных водах верхнего гидрогеологического этажа интервал значений  $\delta^{13}C_{DIC}$  от – 30,4 до -4,1 ‰. В целом можно сказать, что воды наследуют изотопный состав гидрокарбонат-иона смешанного поверхностных вод (биогенного+атмосферного) генезиса. Немного настораживает сохраняющийся тяжелый состав углерода, поскольку в данных условиях уже нет дополнительного вклада атмосферного СО<sub>2</sub> и не развиты в таких количествах карбонатные породы, которые обогащены <sup>13</sup>С. Тем не менее источником насыщенной изотопом <sup>13</sup>С углекислоты может служить диффузионная почвенная углекислота [40], отлагающаяся в порах почв, либо вторичные процессы преобразования изотопного состава исходно биогенной углекислоты. В качестве возможных причин можем предположить наличие: 1) бактериальных процессов, переводящих обедненную легкими изотопами углекислоту в метан, оставляя в субстрате DIC, насыщенный <sup>13</sup>C [41], или 2) криогенной метаморфизации, в результате которой более легкий углерод остается во льду, а более тяжелый переходит в жидкость, или же освобождается метан при оттаивании мерзлоты [13]. В поддержку второй причины говорит тот факт, что в двух пробах с максимальными концентрациями ионов хлора (87 и 62 мг/л) и натрия (84 и 52 мг/л), т. е. свидетельствующих о возможной криогенной метаморфизации, как раз тяжелые значения  $\delta^{13}C_{DIC}$  (-6,8 и -6,9 ‰). Однако, судя по зависимости на рис. 5, b, вопрос этот требует дальнейшего изучения, в том числе – определений изотопного состава углерода и водорода в самом метане.



**Рис. 5.** Графики зависимости: а) значений δ<sup>13</sup>С озерных вод от площади озера; b) концентрации ионов натрия от хлора (с точкой внутри – значения δ<sup>13</sup>С >–11 ‰); c) значений δ<sup>13</sup>С природных вод региона от концентрации гидрокарбонат иона. Условные обозначения представлены на рис. 2

Fig. 5. Graphs of dependence of: a)  $\delta^{13}C$  values of lake waters on the lake area; b) concentration of sodium ions on chlorine (with a dot inside –  $\delta^{13}C$  values>–11 ‰); c)  $\delta^{13}C$  values of natural waters in the region on bicarbonate ion concentration. Symbols are in the Fig. 2

Представленная на рис. 5, с изотопноконцентрационная характеристика (ИКХ) [38] изученных вод показательно разделяет воды различных групп и, в первую очередь, - подземные воды аптальб-сеноманского водоносного горизонта. Их точки ИКХ отстоят отдельно от всех других вод, несмотря на близость показателей изотопного состава кислорода и водорода с озерными водами. Речные воды и воды верхних водоносных горизонтов, ожидаемо, занимают промежуточное положение на графике ИКХ между озерными водами и водами глубинных водоносных горизонтов. При этом подземные воды в большей степени насыщены DIC. То есть на графике изотопно-концентрационной характеристики вод прослеживается линейный тренд насыщения вод DIC и тяжелым изотопом  $^{13}$ C по мере погружения во все более глубокие водоносные горизонты.

Поскольку в данном регионе изотопный состав вод замедленного водообмена не был изучен, на схеме (рис. 4) для примера приведены данные по содовым водам Кузнецкого угольного бассейна. Уникальные содовые воды высокой минерализации (до 27 г/л) имеют аномально положительные значения  $\delta^{13}C_{DIC}$  до 30 ‰ [36]. Объясняется такой эффект длительным взаимодействием системы «вода– уголь-метан», что привело к масштабному фракционированию изотопов углерода, в результате которого метан забрал «легкий» углерод, а углекислый газ – «тяжёлый», затем последний унаследовал гидрокарбонат ион. Исследователи сходятся, что данному процессу способствует микробиологическая активность в угольном пласте [37, 42].

Изученные воды апт-альб-сеноманских отложений Тазовского месторождения имеют положительные значения  $\delta^{13}C_{DIC}$  от 18,2 до 23,6 ‰, в водах Западно-Малобалыгского и Федоровского месторождений  $\delta^{13}C_{DIC}$  полегче – от 0,3 до 2,4 ‰. При этом изотопный состав самой нефти достаточно легкий:  $\delta^{13}C = -32,8$  ‰. Более представительная выборка по пластовым водам из работы [14] показала очень широкий диапазон вариаций  $\delta^{13}C_{DIC}$  от -51,8 до 21,8 ‰. Имеются данные и по другим нефтяным бассейнам, например, в Калифорнии и Техасе (США), где  $\delta^{13}C_{DIC}$  варьирует от –20 до 28 ‰ [43] или в Мексике – от –23,6 до 11,2 ‰ [34]. Столь широкий разброс значений объясняется микробиологической деструкцией органического вещества, протекающей по двум схемам: 1) низкие значения  $\delta^{13}$ C (< -10 ‰), вероятно, являются результатом разложения анионов органических кислот сульфатредуцирующими бактериями; 2) высокие значения  $\delta^{13}$ C являются результатом деградации анионов метаногенными бактериями (как в случае и с угольными отложениями, описанными выше). В пластовых водах с температурами выше 80°С значения  $\delta^{13}C_{DIC}$  обусловлены изотопным

равновесием между CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, образованных при термическом декарбоксилировании анионов корот-коцепочечных алифатических кислот (в основном ацетата) [43–45].

В целом в природных водах ЯНАО, если рассматривать эволюцию изотопов водорастворенного углерода всех водных объектов, с увеличением концентрации  $HCO_3^-$  значения  $\delta^{13}C_{DIC}$  увеличиваются (рис. 5, *c*), но необходимо учитывать, что выборка пока не очень представительная.

# Выводы

В работе показано распределение стабильных изотопов О, Н, С в природных водах ЯНАО начиная с поверхностных и до пластовых вод нефтегазовых отложений Тазовского месторождения. По результатам можно сделать несколько выводов.

- 1. По изотопному составу ( $\delta D$  и  $\delta^{18}O$ ) поверхностные и подземные воды активного водообмена являются инфильтрационными. Почвенные и речные воды по составу близки к метеорным, в просадках и озерных водах изотопный состав смешается в сторону утяжеления, особенно по кислороду (КС до 3 ‰), что указывает на наличие процессов испарения. Для пресных подземных вод верхнего гидрогеологического этажа характерен более легкий изотопный состав, что может свидетельствовать о бо́льшей доле участия талых вод многолетнемерзлых пород. Для соленых вод апт-альб-сеноманских отложений Тазовского месторождения характерен более тяжелый изотопный состав с небольшим уклоном от ГЛМВ вправо (КС от 0,5 до 2 ‰), что говорит о большем времени взаимодействия системы «вода-порода» и высоких температурах. Вопрос о возможности смешения инфильтрационных вод с седиментационными требует дополнительных исследований и на данном этапе не рассматривался.
- 2. По изотопному составу водорастворенного углерода ( $\delta^{13}C_{DIC}$ ), совместно с привлечением и других данных по геологии и гидрогеологии региона, в водах ЯНАО присутствуют два источника углекислоты: биогенный и атмосферный. В водах почв и просадок принимает участие только биогенный СО<sub>2</sub>, а в речных и озерных водах, с увеличением размера озер и интенсивности потока движения, начинает принимать активное участие атмосферная утяжеленная углекислота. В подземной гидросфере атмосферная углекислота перестает принимать участие в формировании состава вод. Согласно геологическим условиям не участвует углерод, образующийся при разложении карбонатных пород (по крайней мере, в больших масштабах), и любой глубинный (магматический, метаморфический).

Остается только биогенная углекислота, изменения изотопного состава которой связаны с различными процессами. Пресные подземные воды верхнего этажа наследуют изотопный состав гидрокарбонат-иона поверхностных вод смешанного генезиса. Сохранение достаточно высоких значений  $\delta^{13}C_{DIC}$  при отсутствии атмосферной углекислоты, возможно, связано с криогенной метаморфизацией вод. Более тяжелый состав водорастворенного углерода аптальб-сеноманских отложений может свидетель-

ствовать о разложении анионов органических кислот метаногенными бактериями.

3. Это первый этап в изучении эволюции изотопного состава природных вод региона, которое мы собираемся продолжать с привлечением бо́льшего фактического материала и углублением в расшифровках. Но уже сейчас определены некоторые реперные характеристики по изотопному составу, на которые можно ориентироваться при интерпретации формирования химического состава вод.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Бешенцев В.А., Семенова Т.В. Криогенез пресных подземных вод Западно-Сибирской равнины (в пределах Ямало-Ненецкого нефтегазодобывающего района // Геология, поиски и разведка месторождений нефти и газа. – 2014. – № 1. – С. 6–11.
- Major-ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia / I.S. Ivanova, O.G. Savichev, N.S. Trifonov, Yu.V. Kolubaeva, N.A. Volkova // Water. - 2021. - Vol. 13. - P. 3107.
- 3. Особенности формирования химического состава поверхностных вод арктических территорий Западной Сибири / Е.А. Солдатова, И.С. Иванова, Ю.В. Колубаева, Д.А. Соколов // Геохимия. 2022. Т. 67. № 11. С. 1142–1156.
- 4. Бешенцев В.А., Семенова Т.В., Трофимова Н.С. Гидрогеохимия пресных подземных вод северной части ЗСМБ (в пределах Ямало-Ненецкого нефтегазодобывающего региона). Тюмень: Изд-во ТИУ, 2017. 233 с.
- 5. Вертикальная и латеральная гидрогеохимическая зональность подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна / Б.П. Ставицкий, А.Р. Курчиков, А.Э. Конторович, А.Г. Плавник // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2006. № 5–6. С. 58–84.
- Нефтегазовая гидрогеология Западно-Сибирского мегабассейна / В.М. Матусевич, А.Р. Курчиков, Т.В. Семенова, О.Л. Павленко. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2008. – 100 с.
- 7. Подземные воды мезозойского гидрогеологического бассейна в пределах северной части Западно-Сибирского мегабассейна / В.А. Бешенцев, Т.В. Семенова, Р.Н. Абдрашитова, М.Д. Заватский. Тюмень: ТИУ, 2021. 170 с.
- Новиков Д.А., Вакуленко Л.Г., Ян П.А. Особенности латеральной гидрогеохимической и аутигенно-минералогической зональности оксфордского регионального резервуара Надым-Тазовского междуречья // Геология и геофизика. – 2019. – Т. 60 (6). – С. 843–859.
- Using stable isotopes to assess surface water source dynamics and hydrological connectivity in a high-latitude wetland and permafrost influenced landscape / P. Ala-Aho, C. Soulsby, O.S. Pokrovsky, S.N. Kirpotin, J. Karlsson, S. Serikova, S.N. Vorobyev, R.M. Manasypov, S. Loiko, D. Tetzlaff // Journal of Hydrology. – 2018. – Vol. 556. – P. 279–293.
- 10. Изотопно-кислородный и дейтериевый состав снежного покрова Западной Сибири на профиле от Томска до Обской губы / Ю.К. Васильчук, В.П. Шевченко, А.П. Лисицын, Н.А. Буданцева, С.Н. Воробьев, С.Н. Кирпотин, И.В. Крицков, Р.М. Манасыпов, О.С. Покровский, Ю.Н. Чижова // Доклады академии наук. 2016. Т. 471. № 5. С. 590–594.
- 11. Чижова Ю.Н., Бабкин Е.М., Хомутов А.В. Изотопный состав кислорода и водорода повторно-жильных льдов Центрального Ямала // Лед и снег. 2021. Т. 61 (1). С. 137–148.
- 12. Соколовский Л.Г., Поляков В.А. Изотопно-гидрогеохимическое изучение подземных и поверхностных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна и Уральской сложной гидрогеологической складчатой области // Разведка и охрана недр. – 2010. – № 7. – С. 65–71.
- Methane in West Siberia terrestrial seeps: origin, transport, and metabolic pathways of production / A.F. Sabrekov, I.E. Terentieva, G.J. McDermid, Y.V. Litti, A.S. Prokushkin, M.V. Glagolev, A.V. Petrozhitskiy, P.N. Kalinkin, D.V. Kuleshov // Global Change Biology. – 2023. – Vol. 29 (18). – P. 5334–5351.
- Новиков Д.А., Пыряев А.Н. Стабильные изотопы О, Н, С в подземных водах нефтегазоносных отложений северных районов Западно-Сибирского осадочного бассейна // Геология и минеральные ресурсы Сибири. – 2023. – Т. 2 (54). – С. 23–30.
- 15. Лепокурова О.Е., Иванова И.С., Пыряев А.Н. Использование стабильных изотопов водорода, кислорода и углерода при интерпретации условий формирования поверхностных водных объектов Ямало-Ненецкого автономного округа // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 6. – С. 7–19.
- Khafizov S., Syngaevsky P., Dolson C.J. The West Siberian Super Basin: the largest and mostprolific hydrocarbon basinin the world // AAPG Bulletin. – 2022. – Vol. 106 (3). – P. 517–572.
- Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO<sub>2</sub> / M. Górka, P.E. Sauer, D. Lewicka-Szczebak, M.O. Jedrysek // Environmental Pollution. – 2011. – Vol. 159. – P. 294–301.
- Epstein S., Mayeda T. Variation of O<sup>18</sup> content of waters from natural sources // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1953. Vol. 4 (5). – P. 213–224.
- 19. Nelson S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analysed by continuous flow methods // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2000. № 4. P. 1044–1046.
- 20. Новые данные по распространению и изотопная характеристика остатков мамонта Mammuthus Primigenius (Proboscidea, Elephantidae) в позднем плейстоцене минусинской котловины (Южная Сибирь) / Д.Г. Маликов, С.В. Святко, А.Н. Пыряев, К.А. Колобова, И.Ю. Овчинников, Е.Л. Маликова // Зоологический журнал. 2023. Т. 102. № 8. С. 924–938.

- 21. Reference products for environment and trade. URL: https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx (дата обращения 17.10.2022).
- 22. Плавник А.Г., Сальникова Ю.И. Гидрогеохимия сеноманских отложений района Тазовского месторождения // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2023. Т. 2. № 2. С. 191–196.
- 23. Zhang C., Li X., Ma J. Stable isotope and hydrochemical evolution of shallow groundwater in mining area of the Changzhi Basin, northern China // Environmental Earth Sciences. 2022. Vol. 81. P. 294.
- 24. Isotopic and geochemical interpretation of groundwater. under the influences of anthropogenic activities / Z. Li, Q. Yang, Y. Yang, H. Ma, H. Wange, J. Luoa, J. Bian, J.D. Martin // Journal of Hydrology. 2019. Vol. 576. P. 685–697.
- 25. Water isotope analyses and flow measurements for understanding the stream and meteoric recharge contributions to the Poiano evaporite karst spring in the North Apennines, Italy / F. Ronchetti, M. Deiana, S. Lugli, M. Sabattini, V. Critelli, A. Aguzzoli, M. Mussi // Hydrogeology Journal. 2023. Vol. 31. P. 601–619.
- 26. Dansgaard W. Sable isotopes in precipitation // Tellus. 1964. Vol. 19. P. 435-463.
- 27. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters // Science. 1961. Vol. 133. P. 1702-1703.
- Newman C.P., Poulson S.R., Hanna B. Regional isotopic investigation of evaporation and water-rock interaction in mine pit lakes in Nevada, USA // Journal of Geochemical Exploration. – 2020. – Vol. 210. – P. 106445.
- Deuterium excess in marine water vapor: dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation / M. Benetti, G. Reverdin, C. Pierre, L. Merlivat, C. Risi, H.C. Steen-Larsen, F. Vimeux // Journal of Geophysical Research: Atmospheres. – 2014. – Vol. 119. – P. 584–593.
- D'amore F., Panichi C. Geochemistry in geothermal exploration // International Journal of Energy Research. 1985. Vol. 9 (3). P. 277–298.
- Oxygen isotopes as a tool to quantify reservoir-scale CO<sub>2</sub> pore-space saturation / S. Serno, S. Flude, G. Johnson, B. Mayer, R. Karolytė, R.S. Haszeldine, S.M.V. Gilfillan // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2017. – Vol. 63. – P. 370–385.
- 32. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. 9<sup>th</sup> ed. Switzerland: Springer Nature AG, 2021. 528 p.
- 33. Ферронский В., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М.: Научный Мир, 2009. 632 с.
- 34. Birkle P., Angulo M., Lima S. Hydrochemical-isotopic tendencies to define hydraulic mobility of formation water at the Samaria-Sitio Grande oil field, Mexico // Journal of Hydrology. 2006. Vol. 317. P. 202–220.
- 35. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968. 226 с.
- Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation conditions // Applied Geochemistry. – 2020. – Vol. 116. – 104579.
- Colding S., Boreham C.J., Esterle J.S. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters // International Journal of Coal Geology. - 2013. - Vol. 120. - P. 24-40.
- 38. Пыряев А.Н., Новиков Д.А., Максимова А.А. Стабильные изотопы как инструмент контроля границ закрытых экосистем на примере бассейна р. Витим // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – № 5. – С. 148–157.
- 39. Изотопно-концентрационная характеристика природных вод Новосибирской области как инструмент контроля их взаимодействия с окружением / А.Н. Пыряев, Д.А. Новиков, А.А. Максимова, Ф.Ф. Дульцев, А.С. Деркачев, А.В. Черных, А.А. Хващевская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 2. – С. 22–33.
- 40. Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: sources of DIC and their magnitudes // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – Vol. 236. – P. 419–429.
- Assessing sulfate reduction and methane cycling in a high salinity pore water system in the northern Gulf of Mexico / J.W. Pohlman, C. Ruppel, D.R. Hutchinson, R. Downer, R.B. Coffin // Marine and Petroleum Geology. - 2008. - Vol. 25. -P. 942-951.
- 42. Biogeochemical controls on methane generation: a review on Indian coal resources / T. Adsul, S. Ghosh, S. Kumar, B. Tiwari, S. Dutta, A.K. Varma // Minerals. 2023. Vol. 13. P. 695.
- 43. Carothers W.W., Kharaka Y.K. Stable carbon isotopes of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in oil-field waters –implications for the origin of CO<sub>2</sub> // Geochimica et Cosmochimica Acta, – 1980. – Vol. 44 (2). – P. 323–332.
- 44. Microbial communities and sulfur isotopes of the cenozoic sulfurous oil reservoirs in the southwestern Qaidam Basin, Western China / Y. Jiao, L. An, W. Wang, J. Ma, Ch. Wu, X. Wu // Geology Scientific reports. 2023. 368942843.
- 45. Geological control on carbon isotope equilibrium and kinetic fractionation of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in microbial coalbed and shale gas systems / X. Chen, M. Tao, Z. Zhou, G. Holland, Y. Wang // Chemical Geology. 2023. Vol. 635. 121609.

#### Информация об авторах

**Олеся Евгеньевна Лепокурова**, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; профессор отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru; https://orcid.org/ 0000-0003-0252-197X

**Ирина Сергеевна Иванова**, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Томского филиала Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. ivanovais\_1986@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-6240-2724

**Александр Николаевич Пыряев**, кандидат химических наук, научный сотрудник Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3. pyrayev@igm.nsc.ru

**Олег Айтжанович Исмагулов**, начальник Управления лицензирования, подготовки проектов и работы с государственными органами ООО «Меретояханефтегаз», Россия, 625048, г. Тюмень, ул. 50 лет Октября, 14. Ismagulov.OA@gazprom-neft.ru

Поступила в редакцию: 10.01.2024 Поступила после рецензирования: 16.01.2024 Принята к публикации: 25.01.2024

#### REFERENCES

- 1. Beshentsev V.A., Semenova T.V. Cryogenesis offresh underground waters in west siberian plane. (within Yamal-Nenets oil and gas production region). *Geology, prospecting and exploration of oil and gas fields*, 2014, no. 1, pp. 6–11. (In Russ.)
- Ivanova I.S., Savichev O.G., Trifonov N.S., Kolubaeva Yu.V., Volkova N.A. Major-ion chemistry and quality of water in rivers of Northern West Siberia. *Water*, 2021, vol. 13, 3107 p.
- Soldatova E.A., Ivanova I.S., Kolubaeva Yu.V., Sokolov D.A. Features of the formation of the chemical composition of surface water in the arctic territories of western Siberia. *Geochemistry*, 2022, vol. 67, no. 11, pp. 1142–1156. (In Russ.)
- 4. Beshentsev V.A., Semenova T.V., Trofimova N.S. *Hydrogeochemistry of fresh groundwater in the northern part of the West Siberian Basin (within the Yamalo-Nenets oil and gas producing region)*. Tyumen, TIU Publ., 2017. 233 p. (In Russ.)
- 5. Stavitsky B.P., Kurchikov A.R., Kontorovich A.E., Plavnik A.G. Vertical and lateral hydrogeochemical zoning of groundwater in the West Siberian oil and gas basin. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2006, no. 5–6, pp. 58–84. (In Russ.)
- 6. Matusevich V.M., Kurchikov A.R., Semenova T.V., Pavlenko O.L. *Oil and gas hydrogeology of the West Siberian megabasin*. Tyumen, TyumGNGU Publ., 2008. 100 p. (In Russ.)
- 7. Beshentsev V.A., Semenova T.V., Abdrashitova R.N., Zavatsky M.D. *Groundwater of the Mesozoic hydrogeological basin within the northern part of the West Siberian megabasin*. Tyumen, TIU Publ., 2021. 170 p. (In Russ.)
- 8. Novikov D.A., Vakulenko L.G., Yan P.A. Lateral zoning of groundwater chemistry and authigenic mineralogy in the oxfordian regional reservoir of the Nadym–Taz interfluve. *Russian Geology and Geophysics*, 2019, vol. 60, no. 6, pp. 662–674. (In Russ).
- Ala-Aho P., Soulsby C., Pokrovsky O.S., Kirpotin S.N., Karlsson J., Serikova S., Vorobyev S.N., Manasypov R.M., Loiko S., Tetzlaff D. Using stable isotopes to assess surface water source dynamics and hydrological connectivity in a high-latitude wetland and permafrost influenced landscape. *Journal of Hydrology*, 2018, vol. 556, pp. 279–293.
- Vasilchuk Yu.K., Shevchenko V.P., Lisitsyn A.P., Budantseva N.A., Vorobyov S.N., Kirpotin S.N., Kritskov I.V., Manasypov R.M., Pokrovsky O.S., Chizhov Yu.N. Oxygen isotope and deuterium composition of the snow cover of Western Siberia on the profile from Tomsk to the Gulf of Ob. *Reports of the Academy of Sciences*, 2016, vol. 471, no. 5, pp. 590–594. (In Russ.)
- 11. Chizhova Yu.N., Babkin E.M., Khomutov A.V. Isotopic composition of oxygen and hydrogen in ice wedges in Central Yamal. *Ice and Snow*, 2021, vol. 61, no. 1, pp. 137–148. (In Russ.)
- 12. Sokolovsky L.G., Polyakov V.A. Isotope-hydrogeochemical study of underground and surface waters of the West Siberian artesian basin and the Ural complex hydrogeological folded region. *Exploration and protection of subsurface resources*, 2010, no. 7, pp. 65–71. (In Russ.)
- Sabrekov A.F., Terentieva I.E., McDermid G.J., Litti Y.V., Prokushkin A.S., Glagolev M.V., Petrozhitskiy A.V., Kalinkin P.N., Kuleshov D.V. Methane in West Siberia terrestrial seeps: Origin, transport, and metabolic pathways of production. *Global Change Biology*, 2023, vol. 29, no. 18, pp. 5334–5351.
- 14. Novikov D.A., Pyryaev A.N. Stable isotopes O, H, C in groundwater of oil and gas deposits in the northern regions of the West Siberian sedimentary basin. *Geology and Mineral Resources of Siberia*, 2023, vol. 54, no. 2, pp. 23–30. (In Russ.)
- 15. Lepokurova O.E., Ivanova I.S., Pyryaev A.N. The use of stable isotopes of hydrogen, oxygen and carbon in interpreting the conditions for the formation of surface water bodies of the Yamalo-Nenets Autonomous Okrug. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334. no. 6, pp. 7–19. (In Russ.)
- 16. Khafizov S., Syngaevsky P., Dolson J.C. The West Siberian SuperBasin: The largest and mostprolific hydrocarbon basinin the world. *AAPG Bulletin*, 2022, vol. 106, no. 3, pp. 517–572.
- 17. Górka M., Sauer P.E., Lewicka-Szczebak D., Jedrysek M.O. Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO<sub>2</sub>. *Environmental Pollution*, 2011, vol. 159, pp. 294–301.
- 18. Epstein S., Mayeda T. Variation of O<sup>18</sup> content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, vol. 4, no. 5, pp. 213–224.
- 19. Nelson S.T. A simple, practical methodology for routine VSMOW/SLAP normalization of water samples analysed by continuous flow methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2000, no. 4, pp. 1044–1046.
- 20. Malikov D.G., Svyatko S.V., Pyryaev A.N., Kolobova K.A., Ovchinnikov I.Yu., Malikova E.L. New data on the distribution and isotopic characteristics of the remains of the mammoth Mammuthus Primigenius (Proboscidea, Elephantidae) in the Late Pleistocene of the Minusinsk Basin (Southern Siberia). *Zoological Journal*, 2023, vol. 102, no. 8, pp. 924–938. (In Russ.)
- 21. Reference products for environment and trade. Available at: https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx (accessed 17 October 2022).
- 22. Plavnik A.G., Salnikova Yu.I. Hydrogeochemistry of Cenomanian deposits of the Tazovskoye deposit area. *Interexpo Geo-Siberia*, 2023, vol. 2, no. 2, pp. 191–196. (In Russ.)
- 23. Zhang C., Li X., Ma J. Stable isotope and hydrochemical evolution of shallow groundwater in mining area of the Changzhi Basin, northern China. *Environmental Earth Sciences*, 2022, vol. 81, pp. 294.
- 24. Li Z., Yang Q., Yang Y., Ma H., Wange H., Luoa J., Bian J., Martin J.D. Isotopic and geochemical interpretation of groundwater. under the influences of anthropogenic activities. *Journal of Hydrology*, 2019, vol. 576, pp. 685–697.

- 25. Ronchetti F., Deiana M., Lugli S., Sabattini M., Critelli V., Aguzzoli A., Mussi M. Water isotope analyses and flow measurements for understanding the stream and meteoric recharge contributions to the Poiano evaporite karst spring in the North Apennines, Italy. *Hydrogeology Journal*, 2023, vol. 31, pp. 601–619.
- 26. Dansgaard W. Sable isotopes in precipitation. Tellus, 1964, vol. 19, pp. 435-463.
- 27. Craig H. Isotopic variations in meteoric waters. Science, 1961, vol. 133, pp. 1702-1703.
- 28. Newman C.P., Poulson S.R., Hanna B. Regional isotopic investigation of evaporation and water-rock interaction in mine pit lakes in Nevada, USA. *Journal of Geochemical Exploration*, 2020, vol. 210, 106445 p.
- Benetti M., Reverdin G., Pierre C., Merlivat L., Risi C., Steen-Larsen H.C., Vimeux F. Deuterium excess in marine water vapor: Dependency on relative humidity and surface wind speed during evaporation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, vol. 119, pp. 584–593.
- 30. D'amore F, Panichi C. Geochemistry in geothermal exploration. *International Journal of Energy Research*, 1985, vol. 9 (3), pp. 277–298.
- 31. Serno S., Flude S., Johnson G., Mayer B., Karolyte R., Haszeldine R.S., & Gilfillan S.M.V. Oxygen isotopes as a tool to quantify reservoir-scale CO<sub>2</sub> pore-space saturation. International *Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, vol. 63, pp. 370–385.
- 32. Hoefs J. Stable isotope geochemistry. 9th ed. Switzerland, Springer Nature AG, 2021. 528 p.
- 33. Ferronsky V., Polyakov V.A. Isotops of the Earth's hydrosphere. Moscow, Nauchny Mir Publ., 2009. 632 p. (In Russ.)
- 34. Birkle P., Angulo M., Lima S. Hydrochemical-isotopic tendencies to define hydraulic mobility of formation water at the Samaria-Sitio Grande oil field, Mexico. *Journal of Hydrology*, 2006, vol. 317, pp. 202–220.
- 35. Galimov E.M. *Geochemistry of stable carbon isotopes*. Moscow, Nedra Publ., 1968. 226 p. (In Russ.)
  36. Lepokurova O.E. Sodium-bicarbonate groundwaters in southeastern West Siberia, Russia: Compositions, types, and formation
- conditions. *Applied Geochemistry*, 2020, vol. 116, 104579.
  37. Golding S., Boreham C.J., Esterle J.S. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters. *International Journal of Coal Geology*, 2013, vol. 120, pp. 24–40.
- Pyrayev A.N., Novikov D.A., Maksimova A.A. Stable isotopes as a tool to check the boundaries of closed ecosystems, by the example of the Vitim river basin. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2022, vol. 333, no. 5, pp. 148–157. (In Russ.)
- 39. Pyrayev A.N., Novikov D.A., Maksimova A.A., Dultsev F.F., Derkachev A.S., Chernykh A.V., Khvacshevskaya A.A. Isotopeconcentration characteristics of natural waters in the Novosibirsk region as a tool for control of their interaction with the environment. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 2, pp. 22–33. (In Russ.)
- 40. Das A., Krishnaswami S., Bhattacharya S.K. Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: sources of DIC and their magnitudes. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, vol. 236, pp. 419–429.
- 41. Pohlman J.W., Ruppel C., Hutchinson D.R., Downer R., Coffin R.B. Assessing sulfate reduction and methane cycling in a high salinity pore water system in the northern Gulf of Mexico. *Marine and Petroleum Geology*, 2008, vol. 25, pp. 942–951.
- 42. Adsul T., Ghosh S., Kumar S., Tiwari B., Dutta S., Varma A.K. Biogeochemical controls on methane generation: a review on Indian coal resources. *Minerals*, 2023, vol. 13, pp. 695.
- 43. Carothers W.W., Kharaka Y.K. Stable carbon isotopes of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in oil-field waters –implications for the origin of CO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, vol. 44, no. 2, pp. 323–332.
- 44. Jiao Y., An L., Wang W., Ma J., Wu Ch., Wu X. Microbial communities and sulfur isotopes of the cenozoic sulfurous oil reservoirs in the Southwestern Qaidam Basin, Western China. *Geology Scientific reports*, 2023, 368942843.
- 45. Chen X., Tao M., Zhou Z., Holland G., Wang Y. Geological control on carbon isotope equilibrium and kinetic fractionation of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in microbial coalbed and shale gas systems. *Chemical Geology*, 2023, vol. 635, 121609.

#### Information about the authors

**Olesya E. Lepokurova**, Dr. Sc., Leading Researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS, 4, Academichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation; Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. LepokurovaOY@ipgg.sbras.ru; https://orcid.org/ 0000-0003-0252-197X

**Irina S. Ivanova**, Cand. Sc., Senior Researcher, Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS, 4, Academichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. ivanovais\_1986@mail.ru; https://orcid.org/0000-0001-6240-2724

**Aleksandr N. Pyrayev**, Cand. Sc., Researcher, Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, 3, Koptyug avenue, Novosibirsk, 630090, Russian Federation. Pyrayev@igm.nsc.ru

**Oleg A. Ismagulov**, Head of the Department of Licensing, Project Preparation and Work with Government Authorities of Meretoyakhaneftegaz LLC, 14, 50 let Oktyabrya avenue, Tyumen, 635048, Russian Federation. Ismagulov.OA@gazprom-neft.ru

Received: 10.01.2024 Revised: 16.01.2024 Accepted: 25.01.2024