Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем нефти и газа Российской академии наук

На правах рукописи

Пунанова Светлана Александровна

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ НАФТИДОВ В ПРОЦЕССЕ ОНТОГЕНЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЯЗИ С НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬЮ

Специальность 25.00.12 – Геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений

Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Москва, 2017

оглавление

ГЛАВА 1.	ОЦЕ НАФ	КА ИЗУЧЕННО ИДОВ	ОСТИ	МИКРОЭЛЕМ	ЕНТНОГО	СОСТАВА	
ГЛАВА 2.	РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В КАУСТОБИОЛИТАХ						
	2.1.	опоставительная оц	ценка сод	ержаний микроэл	ементов в кау	стобиолитах	
	2.2.	Закономерности концентрирования микроэлементов в каустобиолитах сланценосных и нефтегазоносных бассейнов					
	2.3.	обенности накопл омплексов	ения в н	ефтях V и Ni и	их металлоп	орфириновых	
	2.4.	Распределение микроэлементов по фракциям и компонентам нефти					
ЛАВА 3.	ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НАФТИ ДОВ В ПРОЦЕССЕ ОНТОГЕНЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЯЗИ С НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬЮ						
	3.1.	глеводородные ског	пления ра	анней генерации .			
	3.2.	идротермальные не	фти				
	3.3.	Углеводородные скопления главной зоны нефтеобразования					
	3.4.	глеводородные ског	пления зо	оны гипергенеза (биодеградиро	ванные)	
'ЛАВА 4.	СТАДИЙНОСТЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НАФТИДОВ, КАТАГЕНЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИЯ СОСТАВА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И МЕТАЛЛО						
	HOP	ИРИНОВЫХ КОМ -	MILIERC	ОВ		•••••	
	4.1.	глеводородные ско	пления зо	оны катагенеза			
	4.2.	ладииность трансфиновых комплексов	ормации нафтило	состава микроэл	ементов и м	еталлопорфи-	
ЛАВА 5.	ТИП МЕТ	ЗАЦИЯ НЕФТЕЙ ЛПОПОРФИРИН(і по со овых к	ОДЕРЖАНИЮ І Сомплексов	МИКРОЭЛЕ	МЕНТОВ И	
ГЛАВА 6.	О ПОЛИГЕННОЙ ПРИРОДЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НЕФТИ: ИСТОЧ НИКИ						
	6.1	икроэлементы неф	ти унасле	елованы от исхол	ного живого в	ещества	
	6.2.	икроэлементы неф	ти заимст	вованы из окруж	аюшей срелы		
	6.3.	икроэлементы неф	ти привн	есены из глубинн	ых зон земної	й коры	
'ЛАВА 7.	МЕТ ИНФ НОВ	ДИЧЕСКИЕ ОСН РМАЦИИ О МИ Е НАУЧНОЕ НА	НОВЫ І ІКРОЭЛІ ПРАВЛІ	КОМПЛЕКСНО Ементном со Ение – прикл	ГО ИСПОЛ Оставе на Падная Мі	ЬЗОВАНИЯ ФТИДОВ - ЕТАЛЛОГЕ	
	пил	афтидов				•••••	
	7.1.	орреляция и диффе	ренциаци	ия нефтей по микр	оэлементном	у составу	
	7.2.	Іикроэлементные кр аническое вещество	ритерии 1 о и диагно	сенетических связ остика нефтепрои	зей нефть – ра зводящих тол	ассеянное ор- щ	
	7.3.	Іикроэлементные кр ценке перспектив не	ритерии г ефтегазон	ри выявлении ис юсности	точников неф	ти и при	
	7.4.	Иикроэлементы при иментальные исслед	и оценке и дования)	и выявлении миг	рационных не	ефтей (экспе-	
	7.5.	собенности микроэ ерии их различия	элементно	ого состава нефто	ей и конденса	атов как кри-	
ЗАКЛЮЧ	ЕНИЕ						
список	СОКР	ЩЕНИЙ И УСЛОІ	вных о	БОЗНАЧЕНИЙ			
СПИСОК	лите	АТУРЫ					

введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время геохимические исследования в нефтяной геологии приобретают всё большую значимость и **актуальность**. Всё разнообразие геологических процессов, происходивших при захоронении первичного исходного для нефтеобразования органического вещества (OB) и дальнейшее преобразование углеводородов (УВ), отражено в особенностях состава нефти, в частности, в содержании и соотношениях микроэлементов (МЭ).

Интерес к изучению соединений МЭ в каустобиолитах связан с характером их реакции на различия геологических условий и геохимических процессов формирования горючих ископаемых, их влиянием на технологические параметры переработки последних, возможностью являться объектами комплексного извлечения металлов из них и поддерживается, по-нашему мнению, следующими факторами:

• микроэлементы нафтидов являются индикаторами онтогенеза УВ и должны быть использованы при решении многих проблем нефтяной геологии;

- перспективностью получения товарных соединений тех или иных МЭ из каустобиолитов;
- их негативным влиянием на процессы нефтепереработки;

• вероятностью образования при добыче и переработке горючих ископаемых соединений некоторых МЭ, представляющих опасность для среды обитания и непосредственно для людей.

Актуальность диссертационной работы состоит в изучении и разработке совокупности геолого-геохимических критериев влияния онтогенеза углеводородов на МЭ состав нафтидов, и, в результате, в разработке системного подхода к комплексному использованию этих критериев при решении задач нефтегазовой геологии.

Степень разработанности темы исследования

В нефти и её производных выявлено более 60 элементов. Представляется, что только технические ограничения препятствуют обнаружению в нефтях почти всех элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Концентрации их невысоки, однако они несут важную информацию, которую нам, ученым, необходимо считывать. В применении к ним укрепился термин «микроэлементы» (в иностранной литературе «Trace elements» или «Spurenelementen»), введенный А.П. Виноградовым для Zn, Br, Mn, Cu, I, As, B, F, Pb, Ti, V, Cr, Ni, Sr, встречающихся в живом веществе от 1 до 100 г/т, а элементы в концентрациях от 100 до 1000 г/т были им обозначены как макроэлементы [65].

По содержанию и характеру распределения элементов в природных нафтидах можно реконструировать историю формирования нефтегазоносных бассейнов (НГБ) различного тектонического типа (особенности первичного материала, областей сноса, вулканической и гидротермальной деятельности, палеофациальные условия диагенеза и др.). Изучение состава МЭ нафтидов дает возможность определять генетические источники нефтей и их производных. Комплекс выявленных критериев МЭ состава нефтей различной генерации, связанный с первичными процессами нефтеобразования и вторичными процессами преобразования нафтидов, помогает уточнять оценку перспектив нефтегазоносности территорий, а также прогнозировать физико-химические свойства нефтей, их углеводородный и металлогенический составы, как следствие, оценить эффективность проектов, т.е. получать информацию для решения важных геолого-геохимических вопросов нефтегазопоисковой геологии. Все эти вопросы актуальны и решаются в предлагаемой диссертационной работе. Промышленно-сырьевой аспект базируется на оценке металлоносности каустобиолитов как рудного сырья, поскольку содержания некоторых элементов в них иногда превышают рудные концентрации, и существует возможность их попутного промышленного извлечения из побочных продуктов при процессах их переработки. Технологический аспект обусловлен негативным влиянием некоторых элементов, содержащихся в каустобиолитах, на используемое оборудование при их добыче и переработке. Не менее важный аспект изучения содержаний потенциально токсичных элементов в каустобиолитах связан с образованием в процессах их переработки и, в меньшей степени, при добыче, высоких концентраций токсичных соединений этих МЭ, например, радиоактивных, ртути и др., представляющих угрозу окружающей среде, т.е. экологический аспект проблемы.

Однако пока не разработана совокупность геолого-геохимических критериев влияния онтогенеза УВ на МЭ состав нафтидов, и не решены проблемы их комплексного использования в связи с проблемой нефтегазоносности недр. Понимание источников накопления МЭ в нафтидах способствует углублению знаний механизмов захоронения, диагенетических и катагенетических преобразований, степени взаимодействия с породами и водами. Освещению и разработке этих проблем и посвящена предлагаемая диссертационная работа, что и определяет её **актуальность.** Кроме того, система геохимических микроэлементных показателей и рекомендуемые на её основе методические приемы их использования при геолого-геохимических оценках перспектив нефтегазоносности, изложенные в работе, представляют **новое направление** прикладной металлогении нафтидов. Это направление на современном этапе развития науки является **актуальным** и **научно значимым**.

Цели и задачи исследования

Целью работы является создание научно обоснованного комплекса информативных микроэлементных показателей онтогенеза нафтидов осадочных бассейнов для повышения эффективности геолого-геохимических методов оценки перспектив нефтегазоносности.

4

Разработка комплекса геохимических показателей нефтеносности на основе МЭ состава пластовых углеводородных флюидов и ОВ пород и оценка металлогении нафтидов предусматривали системный подход и последовательное решение следующих задач.

- Сопоставительная оценка содержаний МЭ в нефтях, сланцах и углях, т.е. каустобиолитах одного генетического ряда. Выделение типоморфных (характеристических элементов). Характеристика сланценосных и нефтеносных бассейнов по особенностям распределения МЭ.
- Анализ закономерностей формирования МЭ состава нафтидов НГБ различной тектонической позиции в связи с онтогенезом УВ. Этапность преобразования нафтидов в залежах от глубокопогруженных горизонтов до приповерхностных скоплений – путь от катагенно преобразованных флюидов до биодеградированных (гипергенно измененных). Выявление информативных МЭ показателей состава флюидов, отвечающим этим процессам.
- 3. Типизация нефтей месторождений осадочных бассейнов по особенностям концентрационного распределения МЭ и металлопорфириновых комплексов (МПК).
- 4. Выявление источников МЭ в нефтях, формирующих металлогеническую специализацию НГБ.
- Совершенствование практических методов комплексного использования информации по составу МЭ нафтидов для оценки перспектив нефтегазоносности.

Фактический материал и личное участие автора

Основу диссертационной работы составляет большой аналитический и экспериментальный материал по МЭ составу, содержанию и структурным особенностям МПК нефтей и ОВ пород различного фациального облика и термической зрелости, собранный автором из литературных источников и полученный самостоятельно: в лаборатории Ядерной геофизики МИНХиГП под руководством К.И. Якубсона (1966–1969 гг.), в лаборатории геохимии осадочных пород ИГиРГИ под руководством Л.А. Гуляевой и В.А. Чахмахчева (1970-2000 гг.), в лаборатории Анализа осадочных бассейнов под руководством Ф.С. Ульмасвая (2001-наст. время), по программе Президиума РАН в связи с оценкой прогноза нефтегазоносности глубокозалегающих отложений Западной Сибири в группе акад. А.Н. Дмитриевского и В.Л. Шустера, а также при творческом сотрудничестве с В.А. Трофимовым, П.А. Василенко, М.Я. Шпиртом, Р.З. Мухаметшиным, Ф.Р. Бабаевым, Д.Н. Нукеновым и др. Автором совместно с сотрудниками лабораторий отобраны в полевых условиях и проанализированы пробы нефтей и образцы пород по месторождениям и на площадях Волго-Уральского, Западно-Сибирского, Тимано-Печорского, Южно-Каспийского, Северо-Кавказско-Мангышлакского и др. НГБ. Определение МЭ состава проб нефтей и экстрагированных из пород органическими растворителями битумоидов проводилось при участии и под руководством автора на приборе AAS-3, а содержание МПК на приборе Specord.

При участии автора выполнены экспериментальные исследования по: 1 – распределению МЭ по температурным фракциям для установления их приуроченности к определенным компонентам нефти; 2 – термолизу ОВ пород сапропелевого и гумусового типов в различных режимах с целью исследования МЭ состава, выявления различий и оценки характера перераспределения МЭ при катагенетических процессах; 3 – взаимодействию нефтей с пластовыми водами с целью установления возможности поглощения нефтью МЭ из контактирующих вод; 4 – по прогреву пород баженовской свиты Западной Сибири с целью диагностики их нефтематеринских свойств и оценки реализации ими генерационных способностей; 5 – по фильтрации нефтей через различные пористые среды для выявления показателей миграционных нефтей. Проанализирован обширный литературный и экспериментальный материал по геологии и геохимии УВ скоплений НГБ России, Азербайджана, Белоруссии, Грузии, Западной Туркмении, Казахстана, США, Западной Канады, Бразилии, Австралии, Гватемалы, Новой Зеландии, Индонезии, Китая, Израиля, Нигерии, Венесуэлы.

Методы исследования

В работе применены статистические, информационные, геохимические, аналитические методы исследования, основывающиеся на: 1 – широком охвате большого фактического материала по комплексу МЭ каустобиолитов осадочных бассейнов различной тектонической природы; 2 – комплексировании данных по МЭ и УВ составу нафтидов, их физико-химическим свойствам с привязкой к геолого-геохимической ситуации региона; 3 – выявлении корреляционных связей МЭ состава каустобиолитов различного генезиса с составом МЭ окружающих сред – пластовых вод, живого вещества, ОВ, глинистых пород и пород континентальной коры, а также установлении законов распределения содержаний МЭ в нефтях; 4 – использовании результатов экспериментальных и лабораторных исследований по распределению МЭ в нефтях и ОВ пород для корректировки и доказательности результатов природных наблюдений.

Научная новизна

1. Впервые проведена классификация МЭ в каустобиолитах одного генетического ряда – нефтях, углях и сланцах с целью уточнения места микроэлементной характеристики нефтей в общем генетическом ряду каустобиолитов. Выявлены отличительные особенности распределения типоморфных МЭ в сланценосных и нефтеносных бассейнах.

2. Впервые разработана по МЭ показателям генетическая диагностика УВ систем, близких по положению в разрезе и физико-химическим свойствам: первичных незрелых (раннекатагенетических) флюидов и вторично преобразованных – гипергенно измененных (биодеградированных). Рекомендованы информативные МЭ критерии отличия этих систем, апробированные на нефтях различных НГБ.

6

3. Впервые установлены количественные пределы изменений МЭ соотношений в нефтях и ОВ пород, фиксирующие положение верхней и нижней границ главной зоны нефтеобразования (ГЗН).

4. Впервые проведена научно обоснованная типизация нефтей по особенностям распределения МЭ в процессе онтогенеза, которая служит убедительной базой для прогнозирования фазового состояния, химического типа флюида и его металлогении.

5. Впервые установлено полигенное происхождение МЭ в нефтях и утверждается, что живое вещество бассейна седиментации является доминирующим источником МЭ нефтей, ответственным за металлогеническую специализацию НГБ.

6. Впервые разработана система геохимических микроэлементных показателей и рекомендуемые на её основе методические приемы их использования при геолого-геохимических оценках перспектив нефтегазоносности.

Теоретическая и практическая значимость

Методологические приемы комплексного использования информации по МЭ составу нафтидов, разработанные в работе, т.е. **прикладная металлогения нафтидов**, является новым научным направлением, которое с успехом может применяться в совокупности с другими геолого-геохимическими данными при оценке перспектив нефтегазоносности в общем цикле нефтегазопоисковых работ. Такая система интерпретации данных по МЭ составу нафтидов и ОВ пород осуществлена нами по Волго-Уральскому, Западно-Сибирскому, Северо-Кавказско-Мангышлакскому, Тимано-Печорскому, Южно-Каспийскому, Предкарпатскому и другим НГБ.

Результаты исследования показали необходимость комплексного подхода к месторождению каустобиолитов как промышленному объекту освоения не только УВ сырья, но и металлов. Установлены критерии прогноза и обнаружения высокообогащенных металлами нефтей, образованных в процессах гипергенного преобразования, что позволяет давать оценку товарных качеств нефтей еще на поисковом этапе, степени сохранности залежи и определять их положение на шкале вертикальной зональности нефтеобразования. В зависимости от содержания металлов будут меняться цена сырья, методика разведки и разработки, технология переработки и осуществляться различные мероприятия по охране окружающей среды. Значимость этих работ определяется большой заинтересованностью современного мира в перспективности комплексного использования металлосодержащих нафтидов. А на современном этапе развития вопрос восполнения ресурсов, прогноз и оценка качества нефти являются острейшими и дискуссионными не только в научном плане, но и в экономическом и даже геополитическом.

В связи с этим, работа представляет не только **теоретический интерес, связанный с познанием процессов онтогенеза нафтидов, но и практическую значимость.** Решение задачи может быть тиражировано практически на все осадочные бассейны.

7

Защищаемые положения

- 1. Научно обоснованная **типизация нефтей** по особенностям распределения МЭ и МПК в процессе онтогенеза, которая служит убедительной базой для прогнозирования фазового состояния, химического типа флюида и его металлогении.
- 2. Унаследованность «биогенных» элементов нефтей от живого вещества (V, Ni, Zn, Cu, Fe, Co, Co, Cu, As, Mo, Ag, I, Br, B, «биогенных» по определению В.И. Вернадского). Несмотря на полигенность источника всех МЭ в нефтях, именно биогенный комплекс элементов, отличный от состава вмещающих пород и магматических эманаций, является доминирующим. Именно он парагенетически связан в нефтях и организмах и формирует изначально МЭ тип нефти – ванадиевый или никелевый.
- Методические основы использования информации о микроэлементном составе нафтидов прикладная металлогения нафтидов – новое научное направление, способствующее повышению эффективности оценки перспектив нефтегазоносности недр.

Степень достоверности и апробация результатов

Эффективное решение поставленных задач стало возможным благодаря комплексному анализу уникального фактического материала, накопленного диссертантом по нефтям как зарубежных НГБ, так и России. Теоретической базой проводимых изысканий являются научные разработки, созданные автором при изучении МЭ и УВ состава нефтей различных регионов, и результаты экспериментальных исследований. Такой подход диссертанта от дедукции к индукции, т.е. от общего к частному и от частного к общему, определяет высокую степень достоверности полученных результатов исследования. Этому же способствует и большой набор методов исследования: статистических, информационных, геохимических, аналитических и, в целом, системный подход к решению проблемы.

Основные положения диссертационной работы представлены и обсуждены на *Всесоюзных семинарах, совещаниях, конференциях* «Органическое вещество современных и ископаемых осадков» (М., 1979; Ташкент, 1982), по стабильным изотопам в геохимии (М., 1980), по геохимии углерода (М., 1981, 1986), по высокомолекулярным соединениям нефти (Томск, 1985), «Нефтегазообразование на больших глубинах» (Ивано-Франковск, 1986), по химии нефти (Томск, 1989); на Всероссийских конференциях и школах (в т. ч. с международным участием) «Фундаментальный базис новых технологий нефтяной и газовой промышленности» (М., 2007), «Глубокая переработка твердого ископаемого топлива – стратегия России в XXI веке» (Звенигород, 2007), «Дегазация Земли» (М., 2008, 2010), «Успехи органической геохимии» (Новосибирск, 2010), «Системный подход в геологии: теоретические и прикладные аспекты» (М., 2011), «Фундамент, структуры обрамления Западно-Сибирского мезозойско-кайнозойского осадочного бассейна, их геодинамическая эволюция и проблемы нефтегазоносности» (Тюмень, 2012), «Нетрадиционные ресурсы углеводородов: распространение, генезис, прогнозы, пер-

спективы разработки» (М., 2013), «Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья (Якутск, 2015), «Современная гидрогеология нефти и газа» (М., 2015), «Уникальные литологические объекты через призму их разнообразия» (Екатеринбург, 2016); на международных научно-практических конференциях «Прогноз нефтегазоносности фундамента молодых и древних платформ» (Казань, 2001), «Минерально-сырьевой потенциал неосвоенных земель Татарстана - состояние, оценка, перспективы» (Казань, 2002), «Проблемы водных ресурсов, геотермии и геоэкологии» (Минск, 2005), «Природные битумы и тяжелые нефти», «Геологические проблемы развития углеводородной сырьевой базы Дальнего Востока и Сибири» (СП-б., 2006), «Инновационные технологии в геологии и разработке углеводородов» (Казань, 2009), «Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений» (Казань, 2012), «Инновационное развитие нефтегазового комплекса Казахстана» (Актау, Казахстан, 2013), «Комплексный подход к использованию и переработке угля» (Душанбе, 2013), «Проблемы повышения эффективности разработки нефтяных месторождений на поздней стадии» (Казань, 2013), «Трудноизвлекаемые и нетрадиционные запасы углеводородов: опыт и прогнозы» (Казань, 2014), «Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов» (Казань, 2015), «Инновации в разведке и разработке нефтяных и газовых месторождений» (Казань, 2016); на международных симпозиумах «Нетрадиционные источники углеводородного сырья и проблемы его освоения» (СП-б., 1992), «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение» (Казань, 2015); на Кузбасском международном угольном форуме (Кемерово, 2013); на XIV, XVIII-XXI Губкинских чтениях (М., 1996, 2009–2016); на международных конференциях и симпозиумах по химии нефти (Томск, 1991), 4th Conference of European Association of Petroleum Geoscientists & Engineers (Paris, France, 1992) ,9th Symposium «Genesis Oil deposits» (Beijing, 1994); «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (М., 2002), «Дегазация Земли» (М., 2002, 2006), «Генезис нефти и газа» (М., 2003), «International Meeting on Organic Geochemistry» (IMOG 2005 – Seville, Spain; IMOG 2011 – Interlaken, Switzerland; IMOG 2013 – Costa Adeje, Tenerife, Canary Islands, Spain; IMOG 2015 - Prague; IMOG 2017 - Florence, Italy), «Состояние, тенденции и проблемы развития нефтегазового потенциала Западной Сибири» (Тюмень, 2006–2009), Ouadrennial IAGOD Symposium «Under standing the Genesis of Ore Deposits to Meet the Demandsof the 21st Century» (Moscow, 2006), Congress on Organic Geochemistry (ALAGO-Salvador, Brazil, 2006), «Современное состояние наук о Земле», посвященной памяти В.Е. Хаина (М., 2011), «Новые идеи в науках о Земле» (М., 2011), «Новые идеи в геологии нефти и газа» (M., 2000; 2002; 2004; 2005; 2015, 2017), «International Conference on Geoinformatics – Theoretical and Applied Aspects (Kiev, 2011, 2012, 2013)», «Углеводородный потенциал больших глубин: энергетические ресурсы будущего – реальность и прогноз» (Баку, 2012), «Санкт-Петербург. Геонауки – инвестиции в будущее» (СП-б., 2014), «Ресурсовоспроизводящие, малоотходные и природоохранные технологии освоения недр» (Тбилиси, 2014; Бишкек, 2015), International Conference & Exhibition «Understanding the Harmony of the Earth's Resources through Integration of Geosciences» (Saint Petersburg, 2016), General Assembly European Geosciences Union, EGU (Vienna, Austrian, 2016), «Каспийский регион: трудноизвлекаемые, нетрадиционные и остаточные нефти, АтырауГео-2017» (Атырау, Республика Казахстан, 2017), «Современные проблемы геохимии, геологии и поисков месторождений полезных ископаемых (Минск, Республика Беларусь, 2017) и других форумах.

Публикации

По теме диссертации опубликовано более **300** печатных работ, из которых **5** монографий (4 в соавторстве), **110** статей в рекомендованных ВАКом отраслевых («Геология нефти и газа», «Нефтяное хозяйство», «Нефтепромысловое дело», «Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений», «Георесурсы») и в академических журналах («Нефтехимия», «Геохимия», «Химия твердого топлива», «Доклады Академии наук»), из них **53** публикации входят в базу данных Scopus; более **170** публикаций в материалах научных мероприятий – в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций и симпозиумов и трудах институтов; **30** – в электронных средствах, таких как Springer link Berlin и др.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав и заключения, изложенных на 288 страницах машинописного текста, снабжена 104 рисунками и 58 таблицами. Список литературы включает 506 наименований.

Благодарности

Автор выражает благодарность коллегам, с которыми работает более 15 лет в Институте проблем нефти и газа РАН, акад. А.Н. Дмитриевскому, Л.А. Абуковой, К.И. Якубсону, Св.А. Сидоренко, Ф.С. Ульмасваю, В.Л. Шустеру, Б.М. Валяеву, Б.И. Писоцкому, О.П. Абрамовой, М.П. Юровой, Т.Л. Виноградовой, С.А. Добрыниной, А.В. Самойловой, Т.И. Шиловской, А.П. Шиловскому, коллегам и друзьям из других научных центров, поддержавших автора в научном и творческом плане, М.Я. Шпирту, Р.З. Мухаметшину, Ф.Р. Бабаеву, М.В. Родкину, Д. Нукенову, Г.П. Каюковой, Р.П. Готтих, коллегам по предыдущему месту работы в Институте геологии и разработки горючих ископаемых, с которыми автор участвовал в полевых, экспериментальных и аналитических работах по сбору образцов нефтей и пород и определению в них содержания МЭ и порфиринов, В.А. Трофимову, Г.Н. Гордадзе, В.И. Тихомирову, И.Ф. Лосицкой, М.С. Зонн, И.К. Чепиковой, В.М. Мазур, Р.А. Твердовой, Е.Я. Поделько. Автор преклоняется перед светлой памятью своих учителей профессоров Л.А. Гуляевой и В.А. Чахмахчева, под руководством которых проработала многие годы, познала романтику и многогранность аналитической, научной, экспериментальной и исследовательской работы.

ГЛАВА 1. ОЦЕНКА ИЗУЧЕННОСТИ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАФТИДОВ

Глава посвящена рассмотрению, обобщению и анализу опубликованных результатов по состоянию изученности микроэлементного состава нафтидов в основном по геологогеохимическому направлению их использования, которые, по-нашему мнению, необходимы для научного обоснования и решения поставленных в диссертации задач. Технологическим, промышленным и экологическим работам, связанным с МЭ составом нафтидов, отведено существенно меньше внимания, чем геолого-геохимическим. Основной акцент в главе уделен основополагающим работам по оценке металлоносности нафтидов. Вспомнить, оценить и отдать дань уважения ученым, работы которых способствовали движению науки в этом направлении, по кирпичику составляя целостное здание. Некоторые исследователи продолжают успешно разрабатывать научные проекты, других – уже нет с нами.

МЭ состав нафтидов заинтересовал ученых еще с конца 19-ого века, практически сразу же после обнаружения в золе нефти при ее сжигании соединений V и Ni (J.J. Kyle, 1892; W. Ramsay, 1924; А.П. Виноградов, Г.Р. Бергман, 1935). Так, в «Кратком отчете о научноисследовательской работе биохимической лаборатории АН СССР за 1935 год» сказано «В результате расширения исследования по распространению ванадия в биосфере удалось показать высокое содержание ванадия в золе ряда русских нефтей (ухтинских, стерлитамакских, чусовских городков) и в ряде твердых битумов – свыше 50% V₂0₅ в золе в некоторых случаях (А.П. Виноградов и Г.Г. Бергман). Далее были произведены многочисленные исследования над содержанием ванадия в сланцах и в наземных растениях (Г.Г. Бергман)» [66; 363, стр. 531].

Среди исследований, проводимых по изучению МЭ состава нафтидов, целесообразно выделить два крупных направления. Ученые первого направления в постановке своих задач и выполнении разработок исходят из органической модели происхождения нефти (осадочномиграционной); мы назвали это направление *органической металлогенией нафтидов*. Ученые второго направления, истоки которого были заложены несколько позднее первого, придерживаются или полигенного, или глубинного происхождения нефти и в своих построениях чаще проводят сопоставительные анализы МЭ состава мантийных флюидов и нефтей. Это направление – *неорганической металлогении нафтидов*. В главе дано описание работ и их анализ по научным школам: *московской, питерской, сибирской, казанской, казахской, бакинской*. Деления эти весьма условны, т.к. направления взаимосвязаны, а применены нами для более упорядоченного описания огромного количества изысканий по этой проблематике. Идеи подпитывают друг друга, исследователи объединяются в творческие коллективы из различных научных и производственных центров, что позволяет науке разрастаться и вглубь, и вширь.

Органическая металлогения нафтидов

В 30–50 годах прошлого века были поставлены исследования по изучению состава МЭ нефтей в нефтяных геологических институтах Москвы – в Институте геологии и разработки горючих ископаемых (ИГиРГИ), в те годы называвшимся Институтом нефти Академии наук, и Ленинграда – во Всероссийском нефтяном научно-исследовательском геологоразведочном институте (ВНИГРИ), ранее известном как Геологоразведочный институт нефти и позднее как Нефтяной геологоразведочный институт (НГРИ).

Московская школа

Яркими представителями московской плеяды ученых в ИГиРГИ являлись Л.А. Гуляева, Е.С. Иткина, И.И. Ромм [122]. В дальнейшем исследования были продолжены и развиты В.А. Завьяловым, В.А. Чахмахчевым, И.Ф. Лосицкой, Е.Я. Поделько, В.И. Тихомировым, С.А. Пунановой, З.В. Якубсон, Т.А. Гордадзе, З.П. Кукушкиной, Р.И. Семеновой и др. Фундаментальные геохимические исследования нефтей и битумоидов, экстрагируемых из пород органическими растворителями, проводились в комплексе с детальным изучением физико-химических свойств нефтей и их УВ состава с учетом палеогеографических, палеотемпературных, геотектонических и других реконструкций и касались различных НГБ – Тимано-Печорского, Волго-Уральского, Западно-Сибирского, Северо-Кавказско-Мангышлакского и ряда других. Важным результатом этого этапа можно считать установление отношения V/Ni в нефтях как генетического корреляционного признака. Впервые в 1945 году при изучении нефтей месторождений Урало-Поволжья Л.А. Гуляевой [118] было отмечено, что для нефтей многих регионов, связанных с палеозойскими залежами, величина отношения V/Ni составляет от 2 до 5, для нефтей из мезозойских отложений эта величина близка к единице, а для нефтей из третичных отложений значительно ниже единицы. Однако при увеличении числа наблюдений универсальность этого показателя не подтвердилась, хотя и отмечалось, что в каждой нефтегазоносной области нефти, связанные с одновозрастными нефтегазоносными комплексами, имеют близкие отношения V/Ni, значительно отличаясь от нефтей из других литолого-фациальных комплексов иного возраста. Подчеркивалась стабильность соотношений V/Ni (1941; 1952; 1954; 1968) для нефтей из девонских, каменноугольных и пермских отложений центральной части Урало-Поволжья [119]. В дальнейшем и для Тимано-Печорского НГБ было показано отличие по этому показателю нефтей терригенного девона (1,5-3,5) от нефтей карбонатной толщи девона (0,3-0,8) [422]. Исследование содержаний МЭ проводилось в основном химическим методом. С учетом МЭ состава нафтидов делались выводы о корреляции в системе нефть – нефть, нефть – рассеянное органическое вещество (РОВ), выделялись нефтематеринские свиты, предполагаемые УВ системы миграционного генезиса. Так, Л.А. Гуляевой и И.С. Иткиной [121] на основании сходства содержаний и отношений V, Ni и Fe в нефтях алайского яруса и битумоидах сузакского сланца

Южно-Таджикской депрессии (V/Ni < 1) высказано предположение, что нефть генетически связана с ОВ именно этого сланца. Нефти бухарского яруса характеризуются иными соотношениями (V/Ni = 5–6), что свидетельствует, по мнению авторов, о другом генерационном источнике. На основе коэффициентов корреляции содержаний 16 элементов в нефтях и палеозойских битумоидах Тимано-Печорского НГБ В.А. Завьялов проводит визуальную оценку участия OB осадочных толщ региона в нефтеобразовании [151].

Важной задачей для привлечения состава МЭ нефтей при комплексных геохимических исследованиях являлось изучение связи МЭ с компонентами нефтей. Л.А. Гуляевой и др. была установлена связь свинца с масляными компонентами нефтей, а бора – с омыляемыми компонентами смол; т.е. бор присутствует в нефтях в основном в виде комплексных соединений с кислыми компонентами – карбоновыми кислотами, фенолами и др. В щелочной среде часть этих соединений растворима в воде [123]. О связи бора в породах с ОВ и содержанием битумо-идов отмечалось Е.Я. Поделько для мезозойских отложений Баргойской впадины Забайкалья [301]. Им же обнаружены высокие содержания этого элемента в нефтях Иркутского амфитеатра Восточной Сибири (18–32 г/т) [302].

В 60-70 гг. прошлого века под руководством Л.А. Гуляевой проводились и экспериментальные исследования. При этом был применен для того времени более современный метод анализа – атомно-абсорбционный, и расширен комплекс определяемых элементов. Изучение процессов взаимодействия нефтей с водами низкой минерализации показало, что нефти легко окисляются с новообразованием смол и асфальтенов, причем происходит вымывание из нефтей цинка, реже меди, возможно свинца, содержание кобальта остается постоянным. Ванадий же сорбируется из пластовых вод, концентрация его существенно возрастает на контактах нефтьвода [124]. В эти и последующие годы в лаборатории начали проводиться исследования по изучению связи МЭ состава нефти и ее золы с составом МЭ живого вещества, пластовых вод и глинистых пород. [125; 126]. В 1974 году в издательстве «Недра» вышла монография С.А. Пунановой «Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции» [313]. «Работа С.А. Пунановой является первой и весьма плодотворной попыткой обобщения обширных данных по составу МЭ нефтей СССР с учетом геологических и геохимических факторов» – писала редактор издания проф. Л.А. Гуляева. Автором впервые отмечалось, что размещение нефтей, обогащенных МЭ (ванадиевого типа), и обедненных ими (никелевого типа), контролируется не возрастом вмещающих отложений, а историей развития НГБ. Также впервые было показано, что в золе нефтей широкого возрастного диапазона накапливается одна и та же группа элементов в повышенных концентрациях – V, Ni, Zn, Pb, I, Br, в несколько меньших – Cu, Co, As, Mo. Сопоставление элементов в нефтях и живых организмах, по мнению автора, явно свидетельствует об их генетическом единстве и о том, что

источником МЭ, по крайней мере, большинства из них, является живое вещество, захороняющееся в придонных водах водоемов. Н.Б. Вассоевич согласился с выводами С.А. Пунановой, отметив, что такой результат можно «справедливо расценить как еще одно доказательство биогенной природы исходного для нефти углеводородистого OB» [61, стр. 71]. Кроме того, Н.Б. Вассоевич, отмечая «крупный вклад в геохимию МЭ нефтей», констатировал, что «книга может служить и уже служит учебным пособием по курсу геохимии нефти» [61, стр. 72]. Позднее, в 80–90-ых годах, под руководством В.А. Чахмахчева сотрудниками лаборатории Е.Я. Поделько, С.А. Пунановой, Е.Р. Разумовой, И.Ф. Лосицкой и другими проводились экспериментальные работы по прогреву РОВ сапропелевого и гумусового типов для изучения влияния температур на особенности изменения их МЭ состава. На основании проведенных экспериментов и природных наблюдений были выявлены МЭ критерии катагенно измененных нафтидов. Таковыми оказались соотношения ряда МЭ: V/Pb, V/Fe, V/Au, V/Cu, Ni/Fe [303; 331]. С.А. Пунановой и Н.И. Жарковым были также поставлены опыты по фильтрации нефтей через различные пористые среды и выявлены МЭ критерии миграционных нефтей [149; 421; 334; 460]. В эти и в последующие годы появились обобщающие статьи по характеру накопления МЭ в нефтях многих регионов и особенностям генетического отношения в нефтях V/Ni [317; 328; 489]. В общий комплекс геохимических работ лаборатории были включены исследования по содержанию в нефтях и битумоидах ванадиевых и никелевых МПК (на примере месторождений нефти Тимано-Печорского НГБ, Предкавказья, Западной Сибири [314].

Л.А. Гуляева с сотрудниками разрабатывала проблему возможности переноса сложных металлоорганических соединений, присутствующих в нефтях и битумоидах, в сжатом углеводородном газе в растворенном состоянии. Было показано, что в сжатом пропане при давлении 30,0–50,0 МПа и температуре 130°С растворяются компоненты нефтей и битумоидов, содержащие Si, Al, Fe, V и Ni, а также, вероятно, и другие элементы. При этом концентрации МЭ, перешедших в газовый раствор, ниже, чем в нефтях, однако их соотношения остаются близкими к исходным пробам [120]. Эти экспериментальные данные подтверждены в дальнейшем в работах И.С. Старобинца и Э.В. Курганской (ВНИИЯГГ). Результаты сопоставительного анализа МЭ состава нефтей и конденсатов Туркменистана свидетельствуют о возможности переноса мЭ в газовой фазе. Несмотря на отсутствие в газоконденсатах тяжелых смолистоасфальтеновых компонентов, в них были выявлены те же элементы, что и в нефтях. – I, Br, K, Cl, Co, Fe, Ni, Cr, Pb и др. [229; 366]. В настоящее время всесторонние исследования газоконденсатных систем в плане количественных оценок содержания в них МЭ проводит В.И. Петренко и др. [288–291] (Северо-Кавказский федеральный университет). Отмечено, что в газоконденсатах и конденсационных водах (на примере гигантского месторождения в Алжире Хасси Эрмель) обнаружены многие химические элементы, представляющие практический и научный интерес [289].

Исследование МЭ состава нефтей в лаборатории ядерной геофизики МИНХ и ГП (Московский институт нефтехимической и газовой промышленности, теперь Государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина) (зав. лаб. А.И. Холин) методом нейтронноактивационного анализа в начале 70-ых годов проводилось И.Д. Беркутовой, И.М. Злотовой и др. под руководством К.И. Якубсона. Изучались связи МЭ состава нефтей с температурными фракциями и компонентами нефтей. Было показано, что основная часть Со, Zn и Ga в нефтях связана с асфальтенами, As присутствует практически во всех фракциях, включая и бензиновую. Детально были изучены нефти Западного Предкавказья. Для выделения геохимических типов нефтей авторы в комплексе с физико-химическими свойствами нефтей впервые успешно применили величину содержания кобальта в смолисто-асфальтеновых компонентах, с которыми этот элемент связан. Анализируя содержания Со, As, Ga и их соотношения в нефтях, а также содержание Со в асфальтенах Анастасиевско-Троицкого месторождения Западного Предкавказья, И.Д. Беркутовой высказано мнение о процессах вертикальной миграции при формировании отдельных залежей месторождения [41; 42].

Обобщения содержания МЭ в нефтях различных регионов позволили Т.А. Ботневой [50] (ВНИГНИ) в конце 80-ых годов разработать классификацию МЭ по их содержанию в нефтях. В первую группу включены элементы, концентрация которых в нефтях выше кларковых содержаний элементов в осадочных породах – V, Mo, Br, Hg. Высокие концентрации этих элементов были обнаружены в нефтях Сурхан-Вахшского региона Узбекистана (V = 520 г/т, Mo = 15 г/т), Волго-Урала (Br = 15 г/т) и Предкавказья (Hg = 1,0 г/т). Содержания Zn, Ni, Cu, As, Ag – вторая группа элементов – близки и в нефтях и в породах. А содержания третьей группы элементов в нефтях существенно ниже кларковых значений (Fe, Al, Na, Mn, Ba, Sr, Cr, Co, Pb, Sn, B, Ca, Be, Ti, Si). С увеличением объема исследованного материала эти данные претерпели определенные уточнения.

Комплексный подход к проблеме МЭ состава каустобиолитов демонстрируется с начала 2000 годов и до сего времени сотрудниками ИПНГ РАН, ИГИ РАН и, в последние годы, ИНХС РАН и ГЕОХИ РАН. В ИПНГ РАН в лаборатории анализа осадочных бассейнов под руководством Ф.С. Ульмасвая (с 2016 года сектор осадочных бассейнов) геохимической группой (Т.Л. Виноградова и С.А. Пунанова) проводятся исследования по выявлению геохимических особенностей нефтей различных НГБ мира. Дается исчерпывающая геолого-геохимическая ситуация месторождений с УВ и МЭ характеристиками флюидов, которые увязываются с процессами онтогенеза в динамически разнообразных НГБ. Публикуется ряд статей по особенностям УВ и МЭ состава нефтей ранней генерации, катагенно и гипергенно преобразованных и монография

[70–72; 325; 490; 492; 493]. Разрабатываются вопросы генезиса МЭ в нафтидах. С.А. Пунановой опубликовано несколько обобщающих работ об основных источниках МЭ в нефтях, где впервые вводится термин полигенность относительно генезиса МЭ в нафтидах, о типизации МЭ в связи с онтогенезом УВ, о методах интерпретации данных по содержанию МЭ в нефтегазопоисковой геологии [320; 488; 490]. В 2014 году в ООО «Издательский дом Недра» вышла обзорная монография Ф.Р. Бабаева и С.А. Пунановой «Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей» [24]. Геолого-геофизические и геохимические исследования по заданию Президиума РАН проводятся в ИПНГ РАН под руководством акад. А.Н. Дмитриевского и В.Л. Шустера, и посвящены они нефтегазоносности доюрских отложений и фундамента Западной Сибири. Материал по геолого-геохимические особенностям осадочных юрских и доюрских отложений удачно дополняется данными о содержании МЭ в нефтях и ОВ пород, что позволяет более эффективно проводить оценку перспектив нефтегазоносности этих объектов [142; 335; 436–438].

Изучение в лаборатории Н.А. Скибицкой, так называемой, матричной нефти (остаточные не эмигрирующие битумоиды, не растворяющиеся в органических растворителях) карбонатных резервуаров нефтегазоконденсатных и конденсатных месторождений показало содержание в ней большого количества МЭ, причем концентрации гелия и целого ряда драгоценных, редких и редкоземельных элементов имеют аномально высокие значения [140; 141; 357]. В лаборатории ИПНГ РАН под руководством Л.А. Абуковой проводятся модельные эксперименты по отжатию поровых вод из глинистых отложений (О.П. Абрамова и др.). Авторы зафиксировали, что поровые воды, выделяемые при уплотнении горючих сланцев-кукерситов, содержат повышенные концентрации металлов (V, Ni, Cu, Ti) за счет их выноса из минеральной составляющей исходных пород [1; 3].

В бывшем Институте горючих ископаемых (ИГИ РАН) и Институте нефтехимического синтеза (ИНХС РАН) исследования проводятся под руководством проф. М.Я. Шпирта, и посвящены они критическому рассмотрению и обобщению опубликованных и собственных результатов как по технологическим аспектам МЭ состава каустобиолитов, способам извлечения металлов из горючих ископаемых, так и по геохимическим аспектам. Учеными собран и проанализирован большой материал по нефтегазоносным, сланцевым и угольным бассейнам мира [425–429; 497]. В 2012-ом году опубликованы обобщающие монографии М.Я. Шпирта с соавторами [406; 430]. В монографиях рассмотрены геохимические и технологические вопросы, освещающие принципы получения соединений ценных металлов, и методические приемы изучения распределения МЭ при переработке горючих ископаемых, выявлены соотношения между МЭ во всех типах каустобиолитов, установлены закономерности накопления МЭ в каустобиолитах конкретных месторождений осадочных бассейнов. В ГЕОХИ РАН под руководством акад. Э.М. Галимова при исследованиях прогноза нефтегазоносности УВ систем от Арктики до Баренцева моря по комплексу геохимических данных использованы содержания и соотношения V и Ni [89]. В работе показано, что конденсаты областей преимущественного газонакопления (Ямал, Карское море, месторождения Харасавейское, Русановское и др.) характеризуются никелевой металлогенией, отношением V/Ni < 1 (0,11–0,53) и высокими значениями П/Ф (1,5–4,5), что свидетельствует об исходном OB гумусового типа угленосных формаций. Нефтяные системы областей преимущественного нефтенакопления, таких как Печорское море (месторождения Приразломное, Медынское и др.), мегавал Барроу, Аляска (месторождения Прудо-Бей, Майли-Пойнт и др.), отвечают ванадиевой металлогении с отношением V/Ni > 1, которое колеблется в пермо-триасовых нефтях от 1,5 до 11,5, а П/Ф = 0,65–1,29. По мнению исследователей, эти показатели свидетельствуют об исходном OB сапропелевого типа морского генезиса [89].

Питерская школа

Такая же яркая и высокопродуктивная, как и московская, представляется и ленинградская ветвь геохимиков-исследователей металлогенического направления изучения нафтидов, сконцентрированная в основном во ВНИГРИ. В то же время, что и в ИГиРГИ, т.е. с середины прошлого века, проводится комплексное изучение МЭ состава нефтей, твердых битумов и OB пород различных регионов России. Основоположником этого направления по праву можно считать С.М. Катченкова. Именно, начиная с его работ, содержание МЭ в нефтях сопоставляется с содержанием элементов в осадочных породах и пластовых водах [178]. Им было проведено детальное изучение распределения МЭ в осадочных породах платформ и геосинклиналей, отмечались высокие концентрации элементов в глинистых отложениях и подчеркивались общие закономерности в распределении элементов для отдельных типов осадков на протяжении от палеозоя до кайнозоя. Вслед за В.И. Вернадским, А.П. Виноградовым и Л.А. Гуляевой, С.М. Катченков считал, что элементы наследуются нефтью из материнского ОВ илов, однако и не отрицал возможности новообразования элементосодержащих комплексов. При этом ведущими факторами в распределении МЭ в нефтях по мнению исследователя являлось время, гидрогеологический режим и окислительно-восстановительный потенциал [177; 180]. Изменение отношения V/Ni он связывал с климатической зональностью, считая, что в условиях гумидного климата интенсивнее проходит процесс химического выветривания и активнее высвобождаются подвижные формы присутствующих в породах элементов [179]. Ряд других исследователей ВНИГРИ в эти же годы придавали большее значение влиянию вторичных факторов на процесс накопления V и Ni в нефтях, считая возможным попадание их в нефть на путях миграции или непосредственно в залежи. Эта гипотеза наиболее детально была освещена в работах О.А. Радченко и Л.С. Шешиной [336–339]. Авторами отмечался параллелизм в возрастании содержания серы, порфиринов, смолисто-асфальтеновых веществ и ванадия при переходе от нефтей, бедных серой, к нефтям, вторично осерненным, сернистым мальтам и асфальтам и далее к сернистым асфальтитам, что свидетельствует о вторичности обогащения нефтей этими компонентами уже в залежи. Влияние гидрогеологического фактора и вторичность обогащения нефтей V и Ni за счет пластовых вод поддерживали Н.И. Богородицкая, М.С. Гуревич (ВСЕГЕИ) [46; 127] и др.

Особенности связи V и Ni с компонентами нефтей исследовались П.Я. Деменковой с сотрудниками на примере нефтей месторождений Волго-Уральской области. Определялось содержание V и Ni непосредственно в асфальтенах, силикагелевых и петролейно-эфирных смолах и маслах. Было установлено, что эти элементы концентрируются в основном в асфальтенах и силикагелевых смолах, причем в смолах их содержание заметно ниже, чем в асфальтенах. Отмечалось, что Ni в нефтях теснее связан с азотом, а V с серой [132; 135]. Несколько позднее, уже в 60-ых годах были исследованы особенности распределения ванадил- и никельпорфириновых комплексов в нефтях Сахалина, Волго-Урала и других регионов [133–134]. Высокие корреляционные зависимости между содержаниями этих элементов в нефтях показаны в работах М.Д. Белонина [39].

Проблемы формирования, размещения и поиска, разведки и освоения промышленнованадиеносных нефтей освещены в работах В.В. Грибкова [115; 116], А.А. Рюмина [343], С.П. Якуцени и др. [446], рассмотревших эти вопросы с геологических, геохимических и гидрогеологических позиций. На основе изучения промышленно ванадиеносных нефтей мира (Канада, Венесуэла, Россия и другие регионы) сформулированы критерии их поиска [115]. Благоприятными поисковыми показателями для месторождений высокообогащенных ванадием нефтей и битумов предлагались следующие. Геохимические – тяжелые нефти (плотность 900 кг/м³ и выше) с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов и серы (S > 1%); наличие очагов выветривания окисленных ванадиеносных горных пород. Гидрогеологические – присутствие (в настоящем или в прошлом) вод пониженной минерализации гидрокарбонатнонатриевого или сульфатно-натриевого типа, преимущественно инфильтрационного генезиса с очагами выветренных и окисленных ванадийсодержащих горных пород в областях питания. Геоструктурные – небольшие глубины залегания (менее 2000 м), преимущественная приуроченность к частям разреза под поверхностями несогласий.

Большой вклад в проблему генезиса широкого круга МЭ нефтей, природных битумов и сланцев, а также в объяснение процессов металлогении НГБ мира внесли работы И.С. Гольдберга и др. [97–100]. Ученые подошли к проблеме обогащения металлами нефтей с позиций их единства с горючими и черными сланцами, а также с процессами битумообразования, связав их генетической цепочкой. Дополнительное обогащение битумов возможно, по мнению И.С. Гольдберга, и при эндогенном привносе металлов за счет воздействия интрузий и гидротерм на скопления асфальтовых битумов. Используя концентрационные ряды большого комплекса МЭ и предельные величины их концентраций по основным НГБ бывшего СССР и многим бассейнам зарубежных стран (Канады, США, Венесуэлы, Ливии, Саудовской Аравии, Италии, Албании, ФРГ и др.), И.С. Гольдбергом выделены типы и подтипы нафтаметаллогенических провинций (НМП) [98]. По абсолютному содержанию МЭ в нефтях и битумах автор выделяет три основных типа НМП: I – ванадиевый и никелево-ванадиевый, II – никелевый и ванадиевоникелевый и III – цинковый. Автор, сопоставляя МЭ состав горючих сланцев и доманикитов, являющихся основными нефтематеринскими свитами, считает, что металлогеническая специализация НГБ определяется не только металлоносностью исходного ОВ нефтепроизводящих толщ, но и условиями нефте- и рудообразования, включающими стадии катагенеза, особенности кристаллохимических связей ОВ с минеральными компонентами нефтематеринских пород, а также возможностью обогащения нефтей в зонах инфильтрации.

В конце прошлого века и уже в нынешнем, исследования по изучению особенностей металлогении осадочных бассейнов продолжены рядом ученых ВНИГРИ – В.П. Якуцени [445], Е.И. Кудрявцевой [228], М.Д. Белониным [40], С.П. Якуцени [446-451], А.А. Сухановым, Ю.Э. Петровой и др. [376; 377]. Обобщив огромный фактический материал по содержанию почти 60 элементов в нефтях месторождений России сотрудниками ВНИГРИ при разработке «Атласа карт нефтегазоносности недр России», была создана «Карта попутных полезных ископаемых нефтей и битумов» масштаба 1:5000000. В основу этой карты легли теоретические и практические выводы И.С. Гольдберга [98, 100]. Исследования экологических последствий разработки нефтяных месторождений с повышенным содержанием токсически опасных элементов проведены С.П. Якуцени [450; 451]. Его обзорная монография «Распространенность углеводородов, обогащенных тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков», вышедшая в 2005 г. [450], посвящена геолого-геохимическим закономерностях формирования и распространения в недрах углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями и его биологической (токсической) активности. В книге приводится база данных по содержанию МЭ в нефтях НГБ мира и России. Большое значение монографии в том, что она «ставит на щит» экологические проблемы, экологические риски, призывая человечество серьезнее и понаучному относиться к этим вопросам. В ней детально рассмотрено влияние на человека тех вредных соединений, которые образуются при утилизации отходов нефтяного производства. Автором выполнен анализ токсорисков и предложены основы стратегии превентивной защиты окружающей среды от негативного влияния при освоении углеводородов, обогащенных потенциально токсичными элементами. В последующей работе [451] проанализирована глубинная

зональность в накоплении МЭ нефтей и обращено внимание на достаточно высокие концентрации в нефтях из глубоких горизонтов (более 4,5 км) с низким содержания асфальтовосмолистых компонентов токсичных и летучих элементов Cd, Hg, As, Tn, Se, Mo и др. Как правило, такие нефти встречаются в зонах молодых прогибов, и такое явление может быть связано с продуктами эманации мантии на участках ее активизации.

Оценка попутных компонентов тяжелых нефтей России, а также современное состояние проблемы высоко ванадиеносных нефтей представлены в работах А.А Суханова с соавторами [376; 377]. Дана оценка ресурсной базы V в наиболее крупных скоплениях металлоносных нефтей и природных битумов за рубежом и в России, а также приведены объемы потерь V при освоении запасов металлоносного нефтяного сырья. Проанализированы существующие зарубежные и отечественные технологии извлечения V и других ценных металлов из нефтей, природных битумов и продуктов их переработки. Статьи заставляют производственников задуматься о тех невозвратных потерях ценных металлов, которые происходят из-за отсутствия рентабельной и экономически эффективной технологии их добычи и переработки.

Сибирская школа

В середине прошлого века стали проводиться геохимические исследования в Западной и Восточной Сибири, включающие данные по МЭ составу нефтей и продолжающиеся до настоящего времени. Работы А.Э. Конторовича с соавторами [199; 206; 209; 210], М.М. Колгановой [196] и др. показали различие нефтей тюменской и баженовской свит по физико-химическим свойствам и содержанию МЭ, в частности V и Ni и их МПК. Эти отличия объясняются различным исходным типом ОВ – гумусовым и сапропелевым. Битумоиды, генерированные ОВ гумусовой природы, содержали меньше V и Ni при отношении V/Ni < 1, а битумоиды из сапропелевого OB – повышенные концентрации V, Ni, ванадилпорфиринов (Vp) и никельпорфиринов (Nip) при V/Ni > 1. Аномально высокие концентрации V и Vp (до 10%) были выявлены также в РОВ мезозойских отложений Вилюйской синеклизы, отлагавшихся в резко восстановительной среде. При нарастании примеси гумусового материала концентрации МЭ, особенно V, резко падали, Fe преобладало, а Ni распределялся достаточно равномерно. В результате изучения нефтей и ОВ мезозойских отложений Западно-Сибирской плиты и Вилюйской синеклизы сделан вывод о влиянии катагенетических процессов на МЭ состав нафтидов: при возрастании степени преобразованности ОВ концентрации V и Ni резко снижаются [196; 199]. Интересные данные по распределению в смолах нефтей Западной Сибири V различной валентности приводит в своих исследованиях И.В. Гончаров [101], считающий, что соотношение V_{обш}/V⁺⁴ является одним из важнейших генетических параметров нефтей, позволяющий дифференцировать их по особенностям окислительно-восстановительной обстановки осадконакопления исходного

OB и влияния вторичных процессов биодеградации. Именно по этому показателю расчленяются зрелые нефти месторождения Салымское Широтного Приобья, генерированные сапропелевым OB в восстановительных обстановках диагенеза, и слабо преобразованные нефти месторождения Русское, генерированные углистым континентальным OB гумусового типа.

В работах Г.Н. Алешина, В.А. Боброва и др. [8; 9; 45] представлены данные по большому числу МЭ в нефтях Западной Сибири, типизированные по отдельным нефтегазоносным комплексам и тектоническим элементам. Наиболее детально Г.Н. Алешиным и др. изучено распределение Zn, Ni, V, Fe, Cr, Co, Sb, Sc, Hg в смолисто-асфальтеновых компонентах нефтей нейтронно-активационным методом. На примере сеноманских и аптских нефтей месторождений Русское и Советское подчеркнуты различия накопления элементов в тяжелых компонентах нефтей в зависимости от исходного OB.

Комплексные исследования МЭ состава нефтей и пластовых вод нефтяных месторождений представлены в работах А.Э. Конторовича [198], В.М. Матусевича [247], Н.Н. Ушатинского [394] и др. Показано, что пластовые воды Западно-Сибирского НГБ, не связанные с нефтями, содержат существенно меньше V, Ni, Cr, Mo, чем воды, связанные с нефтями, либо с нефтепроявлениями. Результат воздействия нефтей выражается в формировании вблизи залежей зоны восстановления пород и водных ореолов рассеивания МЭ нефтей. По данным В.М. Матусевича [247], максимальная дифференциация состава вод наблюдается вблизи нефтегазоконденсатных залежей, минимальная – вблизи газовых. Кроме того, в ГЗН отмечается максимальная сопряженность процессов накопления и трансформации МЭ в нефтях и водах. Именно эта зона в ряде НГБ является зоной максимального обогащения подземных вод МЭ и OB.

Интересны исследования содержания золота в нефтях Лено-Тунгусского НГБ, проведенные М.С. Поповой (СНИИГГиМС) [307]. Этот элемент представляет интерес в связи с золотоносностью битуминозных формаций Сибирской платформы. В работе отмечено, что повышенные концентрации золота (5,4–8,2 мг/т) встречены в тяжелых нефтях из карбонатных коллекторов, тяготеющих к приподнятым зонам.

И.Н. Зуевой, Н.А. Уткиной, В.А. Каширцевым и др. [159; 160] детально изучены особенности распределения МЭ и МПК в нефтях и ОВ пород из мезозойских отложений Вилюйской синеклизы и из вендско-кембрийских отложений Нептско-Ботуобинской и Анабарской антеклиз. Установлены высокие концентрации V и Ni в нефтях последних, генерированных сапропелевым ОВ. Отмечено влияние вторичных процессов преобразования нефтей на содержание МПК и МЭ. В последующие годы проводятся геохимические исследования по изучению состава высокоуглеродистых пород куонамской горючесланцевой формации. Установлено, что горючие сланцы характеризуются высоким нефтегенерационным потенциалом и высоким содержанием МЭ: Мо, U, Cu, V, Ni, Co, Cr, Sr, Ba и др., и могут рассматриваться как комплексное энергетическое и минеральное сырьё [161].

Казанская школа

Широкие возможности использования данных по МЭ составу нефтей и МПК показаны в работах казанских исследователей Р.А. Галимова и др. [85; 86], А.М. Галиевой [84], А.А. Гибадуллина и др. [94], Г.П. Каюковой, И.Н. Плотниковой и др. [182–185], Р.З. Мухаметшина и др. [254; 255], М.Р. Якубова [443] и др. Г.П. Каюкова с соавторами подошли к оценке содержания МЭ состава нефтей, а также содержания МЭ в асфальтенах нефтей из разновозрастных отложений Ромашкинского месторождения с учетом влияния фундамента [184; 185]. При сравнении содержаний МЭ в нефтях и битумоидах, извлеченных из пород фундамента и из осадочных отложений на Ромашкинском месторождении, показано влияние МЭ состава как исходного ОВ из осадочных нефтематеринских толщ, так и возможный привнос МЭ из глубинных толщ. Причем отмечено, что влияние подтока из фундамента на МЭ состав флюидов может привести к нарушению ранее установленных связей между УВ и МЭ составом нефти. В работах Р.З. Мухаметшина и С.А. Пунановой особое внимание уделено вопросам формирования нефтеносности Южно-Татарского свода. Эти исследователи с большой убедительностью показали, что данные МЭ анализа нафтидов в комплексе с их детальным УВ составом и физико-химической характеристикой при учете геологической истории развития различных тектонических структур, дают возможность проводить эффективную дифференциацию и корреляцию нефтей по площади и разрезу [255; 258]. Эти данные позволили уточнить и дополнить исследования МЭ состава и физико-химических свойств нефтей Волго-Урала, проведённые ранее С.А. Пунановой и Т.И. Гордадзе [327]. Р.З. Мухаметшиным и С.А. Пунановой отмечается высокий нефтегенерационный потенциал и богатая рудная специализация доманиковых отложений [257; 258]. Наряду с решением геохимических проблем при использовании содержаний МЭ в нафтидах, авторы рассматривают вопросы разработки металлоносных каустобиолитов, возможности и способы извлечения из них V и ряда других ценных металлов и особенности металлогении природных твердых битумов Татарстана [256].

Бакинская школа

В середине прошлого века большая группа исследователей Бакинских научных центров начала заниматься изучением МЭ состава нефтей. Под авторством Д.И. Зульфугарлы опубликованы статьи и монография о содержании МЭ в каустобиолитах, пластовых водах Азербайджана, организмах и осадочных породах [162; 163]. Д.И. Зульфугарлы вслед за многими исследователями также считал, что МЭ в нефтях наследуются из исходного OB, генерирующего нефтя-

ные УВ. Изучение содержания МЭ в нефтях и водах нефтяных месторождений Азербайджана, выполненное А.Д. Исраеляном [167; 168], свидетельствовало о том, что многие элементы, содержащиеся в нефтях в повышенных концентрациях, в пластовых водах нефтяных месторождений отсутствуют, либо имеют исчезающе низкие содержания. С конца 60-ых годов и до настоящего времени под руководством Ф.Р. Бабаева проводятся комплексные геохимические исследования распространения МЭ и МПК в нефтях месторождений Апшеронского и Бакинского архипелагов. Моделирование контакта лёгких и тяжелых нефтей с породами, проведенное Ф.Р. Бабаевым (1970) и Д.И. Зульфугарлы (1976), убедительно показало, что нефти не обогащаются элементами из пород. Ад. А. Алиевым, Ф.Р. Бабаевым, И.С. Гулиевым, А.С. Гаджи-Касумовым, Г.С. Мартыновой и др. детально изучены связи УВ и МЭ состава нефтей различных регионов Южно-Каспийского НГБ, выявлены основные закономерности распределения МЭ в нефтях по разрезу и площади региона, установлено, что МЭ являются индикаторами типа исходного ОВ, окислительно-восстановительных условий его захоронения, а также проявлений вторичных процессов преобразования нефтей в залежах. Авторами для обобщений привлечен широкий комплекс МЭ, идентифицированный в нефтях различными методами – химическим, спектральным, нейтронно-активационным. Это Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Be, Zn, Sr, Zr, Mo, Sn, Ba, Pb [10; 21–25; 117].

Казахская школа

В Казахстане еще с середины прошлого века существует очень сильная школа исследователей (Н.К. Надиров, С.Ф. Бакирова, В.П. Солодухин, Д.Н. Нукенов, С.Б. Нуржанова и др.), в которой разрабатываются как геохимические проблемы оценки содержания МЭ и МПК в каустобиолитах, так и вопросы разработки нетрадиционных ресурсов, обогащенных МЭ, и извлечения металлов из промышленно ванадиеносных нефтей. В монографиях акад. Н.К. Надирова [259; 260], в исследованиях С.Ф. Бакировой и др. [31–33] приводится обширная сводка данных по содержанию МЭ в нефтях многих регионов, показано распределение элементов по фракциям нефтей, особое внимание уделено нефтям Прикаспийского региона Казахстана. В работе Р.Н. Насирова даны рекомендации по использованию явления парамагнетизма V, а также абсолютных содержаний металла в нефти для задач разработки нефтяных месторождений [263]. С.Б. Нуржанова изучает проблемы переработки УВ сырья, содержащего V [274; 275]. В работах Д. Нукенова приводятся новые разработки по деметаллизации нефтей и возможности извлечения из них V на примере высокообогащенных металлоносных нефтей Бузачинского свода Республики Казахстан и тяжелых высокованадиевых нефтей из месторождений Татарского свода республики Татарстан [272; 273; 425]. Необходимо отметить, что исследования проводились и проводятся совместно с российскими учеными из Москвы и Казани К.И. Якубсоном, П.А. Василенко, С.А. Пунановой, З.Г. Агафоновой, М.Я. Шпиртом, Р.З. Мухаметшиным.

Исследование металлопорфириновых комплексов

Интересны и плодотворны исследования, направленные на детальное изучение МПК нефтей – ванадиевых и никелевых, проводимые различными коллективами. Большой вклад в познание структурных особенностей порфириновых соединений и характера распределения их содержаний нефтях и битумоидах различных НГБ внесли работы В.Р. Антипенко, Е.А. Белицкой, Т.В. Белоконь, М.П. Богачёвой, В.Н. Бурковой, Р.А. Галимова, И.Н. Зуевой, Л.А. Кодиной, О.А. Радченко, О.В. Серебренниковой, В.И. Титова, В.А. Чиненова, Н.А. Уткиной, Р.М. Якубова и др. Авторы отмечают большую информативность данных о МПК в нафтидах при оценке типа ОВ, генерирующего нефть, при диагностике нефтематеринских отложений, при корреляции нефть – РОВ, при изучении процессов гипергенеза и катагенеза и при решении ряда других химических и геохимических задач. Это диссертационные, монографические, обзорные работы, а также статьи в различных сборниках и журналах [5; 6; 8; 12; 13; 20; 36; 37; 54; 55; 85; 86; 160; 171; 223; 249; 314; 336; 348; 349; 351; 352; 370; 393; 410; 424; 443 и др.].

Исследование микроэлементного состава нафтидов по регионам

К настоящему времени МЭ состав нефти большинства нефтегазоносных регионов России и бывших союзных республик охарактеризован. Стоит сослаться на работы Н. Азизова по нефтям Таджикистана [6], В.И. Ермаковой по нефтям месторождений Краснодарского края [145], Х.К. Касымова [176], опубликовавшего монографию по МЭ нефтей Западного и Южного Узбекистана, Х.К. Нугманова [271], представившего обзор по геохимии ферганских нефтей с данными по их МЭ составу, Н.С. Умахановой [389], изучавшей МЭ состав нефтей Дагестана, Д.С. Коробова [215], который дал МЭ характеристику девонских нефтей Нижнего Поволжья, В.А. Краюшкина и С.Б. Казакова [224], а также Л.М. Самцовой и др. [345], исследовавших МЭ состав нефтей из Днепровско-Донецко-Припятского грабена, Л.М. Смеховой [360] о содержании МЭ в нефтях Саратовского Поволжья, Н.П. Егоровой и О.К. Едренкина [144] о МЭ составе нефтей Башкирии. Л.Д. Меликадзе и др. [248] в своем обзоре дали исчерпывающую информацию о МЭ составе нефтей Грузии, Т.В. Майдль и др. [240] показали характер распределения МЭ в смолах и асфальтенах нефтей и битумоидов Тимано-Печорского НГБ, С.А. Пунанова и Т.А. Сафранов [333] отметили высокую металлоносность нефтей Афгано-Таджикской впадины, связанную с вторичными процессами гипергенного преобразования нафтидов, Н.В. Лопатин и др. исследовали РЗЭ в нефтях Западной Сибири [235]. Н.А. Аникина и др. [11] выявили особенности МЭ состава нефтей Сахалина, обратив внимание на повышенные концентрации в гипергенно измененных нефтях Fe и V. Ю.В. Королева [217] по комплексу МЭ успешно проводит дифференциацию нефтей шести месторождений Калининградской области, К.И. Степанов и С.А. Вешев [369] детально проанализировали в этом же регионе влияние процессов миграции

на МЭ состав нафтидов, Г.А. Пономарева и др. [305; 306], изучившие МЭ состав нефтей месторождений Оренбургской области и распределение в них благородных металлов – платины, палладия, золота, взаимосвязь содержаний МЭ с физико-химическими свойствами нефти, предлагают использовать эти данные для стратиграфической корреляции нефтенасыщенных пластов. Фактический материал исследователей и явился основой для базы данных, с которой работал диссертант при обобщениях по регионам и НГБ.

Неорганическая металлогения нафтидов

Большая группа исследователей из научных, учебных и производственных центров рассматривает металлогению нафтидов в комплексе с глубинными процессами, тектонической активностью магмы, с явлениями дегазации Земли и рудогенезом.

Лидерами этого направления можно считать М.М. Маракушева, Р.П. Готтих и Б.И. Писоцкого. В своих работах Р.П. Готтих и др. рассматривали процессы формирования тяжелых нефтей и отмечали, что в гипергенно преобразованных нефтях содержатся повышенные концентрации U [108]. По мнению А.А. Маракушева, Б.И. Писоцкого и др. «формирование и геохимические обстановки нефтеобразующих флюидов непосредственно связаны со строением нефтегазовых провинций, возрастом их фундаментов, мощностью их коры и осадочного чехла, типом и степенью проявления магматизма, т.е. характером геодинамического развития и эволюции литосферы» [244, стр. 799]. Р.П. Готтих, Б.И Писоцкий, С.В. Винокуров и др. в своих исследованиях [107; 109–111; 114] среди МЭ, обнаруженных в нефтях, особое значение придают лантаноидам как элементам, связанным с глубинными процессами. Между распределением лантаноидов в нефтях месторождений Южно-Татарского свода, Мелекесской впадины и в предполагаемых нефтематеринских породах (доманик) и в океанических водах существуют резкие различия, позволяющие предполагать отсутствие генетических связей между нефтями и породами. Основываясь на различиях отношений Eu и Sm, Yb и Ce, на преобладании Eu над Sm, а также на распределении изотопов Rb и Sr, Sm и Nd в нефтях и доманикитах Республики Татарстан, авторы предполагают, что источник этих металлов находится вне поля осадочного чехла и связан с восстановительными системами глубинных зон земной коры; и что независимо от геолого-тектонического строения региона и геохимических особенностей нефтей, распределение редкоземелных элементов (РЗЭ) в последних значительно дифференцированно и характеризуется европиевой аномалией. Значительные различия в содержаниях МЭ в нефтях и асфальтенах, показанных в виде дискриминационных диаграмм Ni–V–Ti и Pb–Tl–Bi для нефтей Восточной Сибири, Днепровско-Донецкой впадины, Западной Сибири, Южно-Татарского свода, Тимано-Печорской провинции, Сахалина, битумоидов доманикового горизонта верхнего девона и баженовской свиты верхней юры, рассматриваются как результат влияния геодинами-

ческих обстановок и присутствия в них эндогенной составляющей. Эти различия, как считают авторы, неслучайны, а отражают особенности протекания в регионах процессов с участием магматитов различного профиля и сопутствующих им флюидов. Большое внимание этими исследователями придается изотопной характеристике нафтидов [113]. Изотопно-геохимические данные по нафтидам из кристаллических пород Вьетнама и Днепровско-Донецкого авлакогена свидетельствуют о различных источниках МЭ в нефти и подтверждают сложность и многофакторность протекания процессов нафтидогенеза. Для восстановленных флюидов Днепровского грабена таким источником могли служить девонские щелочно-мафитовые и вулканогенноосадочные комплексы основания рифта, а для флюидов вьетнамского шельфа – пестрые вулканогенные островодужные ассоциации и их производные. Детальные исследования по изучению МЭ состава смолисто-асфальтеновых и асфальтеновых фракций нефти Тимано-Печорского НГБ [112] подтвердили различия в содержании и соотношениях между некоторыми элементами в нефти и битумах из месторождений отдельных структурно-тектонических зон региона. В совокупности с использованием геофизических материалов по региональным профилям выделены три группы нефти, приуроченные к Варандей-Адъзвинской, Хорейвейской и Ижма-Печорской областям, что объясняется авторами причинно-следственной связью между строением земной коры, областями локализации скоплений УВ и особенностями их геохимического состава [113; 112].

Б.М. Валяевым и И.С. Дрёминым [57; 58] на большом фактическом материале проведено обобщение изотопно-гелиевых данных («мультирегиональное обобщение» – авторский термин) по грязевым вулканам и месторождениям нефти и газа. Выявленные различия изотопногелиевых характеристик грязевулканической деятельности коррелируются с двумя типами нефтегазоносных регионов и обусловлены особенностями мантийно-корового взаимодействия.

Комплексное геохимическое изучение МЭ состава почв на территории Республики Татарстан, проведённое по инициативе и под руководством проф. В.А. Трофимова в районах с установленной нефтеносностью и наличием глубинных субвертикальных динамических аномалий (глубинной 15–25 км), включающее данные детальных литогеохимических и электрохимических методов исследований, также свидетельствует о возможности миграции некоторых МЭ из глубинных зон земной коры [386; 387].

Большой массив данных и очень эффектное научно обоснованное их обобщение представила группа уральско-тюменско-казанских исследователей (А.В. Маслов, К.С. Иванов, Ю.Л. Ронкин, Ю.Н. Федоров, В.Г. Изотов, К.Ш. Биглов, Л.М. Ситдикова и др.), которые в настоящее время проводят комплексное изучение систематики РЗЭ нефтей Волго-Уральского и Западно-Сибирского НГБ методом ICP-MS (масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме) с использованием высокоразрешающего масс-спектрометра ELEMENT2 [164– 166; 245; 396–399]. По результатам наблюдения авторов, которые основывались на соотношениях величины Eu/Eu*, в формировании МЭ состава нефти Шаимского региона могли принимать участие глубинные флюиды в отличие от нефтей, локализованных в карбонатных коллекторах Волго-Уральской области, МЭ состав которых не претерпел такой подпитки. В обобщающей статье А.В. Маслова с соавторами [246] рассмотрены особенности распределения широкого спектра редких и рассеянных элементов, в том числе редкоземельных и элементов платиновой группы в этих же регионах и высказывается предположение, что геохимические особенности МЭ состава самих нефтей отличаются от МЭ специализации смолисто-асфальтеновых компонентов. Использование содержаний МЭ в нефтях, а также значений их отношений для генетических выводов часто не дает корректных результатов. Однако по отдельным параметрам нефти различных месторождений имеют свое «лицо». Это ставит на повестку дня вопрос о возможности их «паспортизации» на основе микроэлементной систематики.

По инициативе акад. Д.В. Рундквиста в настоящее время проводятся исследования по обобщению массива данных МЭ состава нафтидов различных регионов и выработке критериев влияния геохимических сред на их МЭ характеристику [332; 341]). Анализ корреляционных зависимостей МЭ состава нефтей, углей, горючих и черных сланцев с МЭ составом верхней и нижней континентальной коры, живого вещества и пластовых вод нефтяных месторождений подтвердил сложность процессов формирования МЭ состава нафтидов и влияние эндогенной составляющей.

Комплекс геологических, гидрогеохимических, микробиологических и физикохимических исследований нефтяной площадки Кальдеры вулкана Узон (Камчатка), включающий определение методом ICP-MS широкого спектра элементов в, так называемой, гидротермальной узонской нефти, в нефтяных растворах и гидротермах, был выполнен большим коллективом ученых под руководством акад. Н.Л. Добрецова [143]. Анализ аналитического и опубликованного материала позволил авторам прийти к выводу о вероятности участия как эндогенных, так и экзогенных факторов при формировании МЭ состава этого уникального проявления нафтидогенеза.

О накоплении МЭ в нефтях абиогенным путем за счет мантийных расплавов сообщается в работах М.А. Лурье и Ф.К. Шмидта [239]. Наличие довольно высоких содержаний Hg в нефтяных и газовых залежах также объясняется некоторыми исследователями воздействием глубинных процессов. Однако Н.А. Озерова и Ю.И. Пиковский [276], В.П. Якуцени [445], признают двоякий источник Hg, связывая её появление с глубинными мантийными очагами и с осадочными толщами. Как правило, обогащение ртутью нафтидов происходит в зонах пересечений крупных глубинных разломов.

27

Рудное направление

Многие исследователи, изучающие МЭ состав нафтидов, совершенно обоснованно не обходят вниманием связь процессов нефте- и рудообразования, отмечая при этом парагенезис в пространстве и во времени нефтеносных и рудоносных территорий. Нефтеносность гидротермально вулканических зон часто соседствует с рудообразованием, и, наоборот, процессы рудообразования протекают вблизи НГБ [1; 2; 43; 44; 283]. Термином «нафтаметаллогения» Н.С. Бескровный подчеркнул единство нефте- и рудообразования [43]. Под редакцией Д.И. Горжевского и Д.И. Павлова опубликована большая работа, посвященная вопросам рудо- и нефтеобразования и их парагенетическим связям [283]. Эти вопросы затрагиваются и в других статьях по нафтаметаллогеническим провинциям и закономерностям распределения МЭ в горючих ископаемых [106; 170]. Многие исследователи (И.С. Гольдберг и др., В.В. Грибков, С.П. Якуцени [98; 100; 115; 116; 448] отмечают пространственную связь промышленно ванадиеносных нефтей с выходами на дневную поверхность либо с неглубоким залеганием пород кристаллического фундамента, а также с орогенными поясами, в пределах которых породы также выведены на поверхность (Канадский щит, Гвианский щит, Украинский щит, складчатые сооружения Урала, Тянь-Шаня и др.). Здесь же, в непосредственной близости от скоплений тяжелых нефтей и битумов часто располагаются рудные залежи. С протерозойскими отложениями Канадского щита связаны магматогенные месторождения ванадиеносных титаномагнетитов. В докембрийских породах Гвианского щита расположено крупное железорудное месторождение Эль-Пао. Значительная часть Волго-Уральского НГБ совпадает с западной частью Уральской ванадиевой провинцией, в пределах которой формировались многочисленные рудные месторождения медистых (содержание меди достигает 4%) и волконскоитовых песчаников (V = 0,01-0,24%). В Тимано-Печорском регионе источником V могли быть титаномагнетитовые или ильменитовые песчаники, обогащенные Ti, V и Ni, а для нефтей Варандей-Ядзьвинской зоны – вулканогенный материал, обогащенный V и другими металлами. При создании генетической классификации месторождений тяжелых нефтей и битумов И.С. Гольдберг [98] выделил как органофильный тип накопления МЭ в нефтях, так и вторично-концентрационный вариант обогащения металлами нефтей и битумов. По его наблюдениям нафтиды этого типа содержат значительно больше элементов в рудных концентрациях – наряду с V и Ni, также Mo, U, Se, Hg, Ge, Sc и др. Источником таких высоких концентраций могло служить рудное вещество массивов основных и ультраосновных пород, угленосные отложения, расположенные в области питания пресных или слабоминерализованных вод. В монографии А.А. Озола и в ряде его статей с соавторами на примере Волго-Уральского региона (Татарского свода и близлежащих территорий) рассматриваются процессы полигенного нефтегазо- и рудообразования [277; 278]. В работе А.А. Маракушева с соавторами [243] изучены явления сопряженного сульфидного рудообразования и генерации углеводородов в срединно-океанических хребтах. На основе графических построений геохимических областей термодинамической устойчивости углеродных веществ для стандартных условий, авторы считают, что при фильтрации углеводородных флюидов через рудные расплавы их селективная способность экстрагировать рудные металлы должна возрастать с образованием органических кислот и далее карбоксилатов металлов. Именно эти процессы, по мнению авторов, вероятно и определяют геохимию нефти и ее никелевую или цинковую специализацию. Г.С. Симонян [356] считает, что присутствие в нафтидах металлов, прежде всего V и Ni, может быть объяснено их наличием, наряду с метаном, аммиаком, H₂S, S и N, в мантийных флюидах, и что совместное образование руд и нафтидов в мантийных слоях Земли позволяет объяснить парагенезис нефти и углеводородных газов с точки зрения абиогенного происхождения нефти.

Обзор зарубежных работ

Исследования МЭ состава нефтей появились за рубежом в середине прошлого века и развивались они по тем же самым направлениям, что и в нашей стране. Связь элементов с компонентами нефтей, с фракциями различной температуры кипения, а также с исходным ОВ изучались B.L. Baker et al. [455], J.S. Ball et al. [456], G.W. Hodgson et al. [410; 472–474], R.H. Filby et al. [463-467], T.F. Yen [504; 505], Vlado Valkjvic [500], P.I. Premovie et al. [486] и др. [457; 458; 471; 502]. Показано, что V и Ni связаны с тяжелыми компонентами нефтей, однако часть элементов, таких как Al, Br, Cl, Cu, Hg и Zn, присутствует также и в бензиновых фракциях. Основная масса металлов находится в нефти в виде растворимых УВ соединений. Природа этих соединений до сих пор вызывает споры, считается, что это ванадиевые-, никелевые-, медные- и цинкопорфирины, а для Hg и Pb, возможно и других металлов, допускается соединения со связью С-Н типа диалкил- или диарилртути и др. Появление V и Ni в виде МПК происходит в ранний период преобразования ОВ, т.к. экспериментально установлено, что время протекания реакций преобразования хлорофилла, содержащегося в исходном ОВ, через феофетин в МПК очень незначительно. О биогенном происхождении ванадия свидетельствуют массспектрометрические исследования изотопного состава V в асфальтенах нефти и в керогене, показывающие преобладание изотопов ⁵⁰V, характерных именно для биологических объектов. Геохимические выводы о возможности и причинах накопления в нефтях V и Ni и об их соотношениях приведены в работах M.D. Lewan, который, основываясь на диаграммах Eh-Ph, считает, что обогащенность нефтей V и его преобладание над Ni или наоборот, объясняются различиями окислительно-восстановительных обстановок осадконакопления нефтематеринских пород [479; 480]. Б. Тиссо и Д. Вельте с использованием многочисленных источников представили содержание V и Ni в 175 нефтях мира различного происхождения [381].

Данные о содержании МЭ в нефтях используются для корреляции и дифференциации нефтей по площади и разрезу. В нефтях Предкарпатского прогиба Я. Новина-Злотницкая (J. Zlotnicka) [270; 502] на основании идентификации 24 элементов выделила несколько групп нефтей, придавая при этом генетически важное значение Zn и Sn, обусловленное спецификой состава и типа исходного ОВ. В нефтях Венгрии Ш. Рети с соавторами [340] обнаружили различия в содержании Sn, Zn, Ge, Be и связали эти изменения с особенностями состава пород, с которыми контактировала нефть. Детальное изучение содержания 35 элементов и U в 102 пробах зол нефти месторождений США было проведено H.L. Hyden [475]. На основе анализа материалов исследования, автор отметил существенные отличия нефтей трех крупных регионов США: Мидконтинента, Скалистых гор и Западного Побережья, связанные с возрастом нефтесодержащих отложений. Подобные исследования проводились также В. Hitchon, R.H. Filby; R.H. Filby, S.D.J. Olsen et al. по месторождениям Альберты (Канада) и США [471; 465]. Классификация нафтидов Новой Зеландии по составу 16 МЭ отражена в работе A. Frankenberger et al. [468]. Отмечаются очень низкие концентрации практически всех изученных МЭ в нефтях и конденсатах. Концентрация V по сравнению со многими нефтями других регионов понижена на два порядка, а Ni – на один, а соотношение V/Ni < 1. Аналогичные содержания МЭ в нефти характерны для регионов Китая. Источником нефтей и конденсатов послужило специфическое ОВ растительного происхождения.

Влияние процессов вторичного преобразования нефтей на их МЭ состав также освещается в зарубежной научной литературе. Ряд исследователей ссылается на использование данных по МЭ составу и физико-химическим свойствам нефтей при реконструкции миграционных процессов. L.C. Bonham [458] установил постепенное снижение содержания V, Ni и Cu в нефтях нижнепенсильванских отложений на участке Семинол (штат Оклахома), объясняя эту закономерность природным хроматографическим эффектом, возникающим при региональной миграции нефти. На примере залежей в девонских рифогенных отложениях Канады G.W. Hodgson, B.L. Baker [472] показали, что в предполагаемом направлении миграции нефти в ней снижается содержание асфальтенов, смол, V, Ni и сернистых соединений. В многопластовых месторождениях Венгрии Будафа и Левасси в направлении верхних горизонтов содержание V и Ni в нефти также уменьшается [340]. Аналогичные изменения отмечены в северной части Ирана на месторождениях Киркук, Эйн-Залах и других, где нефти из меловых продуцирующих толщ мигрировали в отложения миоцен-плиоцена (H. Al-Shahristani, M.L. Al-Atvia [454]). Существование связи между МЭ составом и степенью катагенетической превращённости отмечается в нефтях месторождений Индии штата Гудшарат. В более легких катагенно преобразованных нефтях уменьшаются величины отношений V/Fe, V/Ca, V/Zn в связи со значительным уменьшением в них содержания V (T.N.V. Rachavan, Y.K. Agrawal [494]). Cs. Sajgo et al. [496] на примере распределения МЭ в нефтях Паннонского бассейна Венгрии, отметили, что Co, V, Ni и Mo, находящиеся в ассоциации с полярными компонентами, показывают прямую зависимость от термического изменения нефтей; их содержание значительно убывает от нефтей наименьшей зрелости до высокозрелых, что связано с их приуроченностью к более высокомолекулярным нефтяным фракциям. Связь концентраций Fe, Zn, As и Hg с термическими превращениями нефтей неоднозначна, более сложна, чем предполагалось ранее. Исследования L. Lopez et al. [481] нефтей и их смолисто-асфальтеновых компонентов из месторождений Маракаибского бассейна Венесуэлы показали влияние процессов гипергенеза на содержания V, Ni и S. Нефти месторождений области Западная Мара классифицируются как очень тяжелые и тяжелые, с очень высокими содержаниями серы (5,6–6,2%), V (954–999 г/т) и Ni (91–96 г/т). Нефти области Мара – среднетяжелые, с относительно более низкими содержаниями серы (2,5–3,0%), V (206–260 г/т) и Ni (14–24 г/т). Состав биомаркеров свидетельствует о генетическом единстве нефтей, а наблюдаемые различия в физико-химических свойствах и содержании МЭ объясняются процессами биодеградации, которые с большим размахом проявились на площади Западная Мара.

В работе F. Galarraga et al. [469] исследовалось содержание S, V и Ni, а также соотношений V/Ni в нефтях из бассейнов Латинской Америки (Венесуэла) и Испании. Этим величинам придается большое значение в плане дифференциации нефтей и установления фациальных и окислительно-восстановительных условий, которые преобладали в бассейнах седиментации исходных нефтематеринских отложений. Результаты позволяют получить общую диаграмму с четырьмя хорошо прослеживаемыми зонами, определяемыми соотношением V/Ni и/или содержанием Ni.

Изучение биомаркеров, содержание 10 элементов и МПК проведено в нефтях из 30 скважин Маракаибского бассейна Западной Венесуэлы в районе Альтуритас М. Escobara et al. [462]. Исследованные нефти – не биодеградированные, средней стадии преобразованности, генерированы единой нефтематеринской свитой Ла Луна, отлагавшейся в бескислородной восстановительной среде морского бассейна. Идентифицированные элементы авторы делят на две группы. Первая – элементы Cd, Cu, Mo, Zn, которые являются ассоциированными с коллоидными комплексами или имеют халькофильные связи, вторая – V, Ni, МПК и некоторые полярные соединения являются индикаторами вторичной миграции нефти при образовании месторождения Марчелина. При движении нефти с юго-востока на северо-запад под влиянием сорбционных хроматографических эффектов в нефтях происходит изменение этих показателей.

Комплексное изучение УВ состава нефтей, включая биомаркерный анализ, и содержание 22 элементов НГБ Потигуар (Бразилия) [461], показало, что при приближении залежей к поверхности содержание элементов возрастает параллельно значительному утяжелению нефтей в результате гипергенных процессов. В наиболее измененных и биодеградированных пробах нефтей выявляется значительное увеличение плотности и концентраций большинства МЭ; меняются концентрации (г/т) Ni (5,4–25,0), V (3,7–13,8), Fe (0,36–4,68), увеличиваются также содержания Co, Se, Cu, Pb, As, Cr, Mo, Ga и отношение Ni/V (1,4–1,8). Аналогичные изменения содержаний МЭ отмечены в нефтях НГБ Нигерии [453]. Данные УВ состава нафтидов подтверждают процессы биодеградации, а изменение биомаркеров сопряжено с изменением МЭ состава нефтей.

Jargalsaikhan Sainbayar et al. [476] в нефтях бассейнов Татsagbulag и Tsagaan Els Монголии был определен 31 элемент. В изученных нефтях высоки концентрации Na, Ni, B, тогда как содержания Ba, Bi, Be существенно ниже. Li не был обнаружен в нефтях. Большое количество Na (20,98–35,6 г/т) указывает на контакт нефти с пластовыми водами. Концентрации редких элементов Y, La, Sc в нефтях очень малы и составили 0,01–0,07 г/т. Нефти этих бассейнов генерированы OB отложений третичного и мезозойского возраста, отлагавшимися в болотноозерных лакустриновых фациальных обстановках. Соотношение V/Ni составляет 0,15–0,34, что характерно для нефтей, образовавшихся в таких условиях. Исследовалось также содержание МЭ и в температурных фракциях (200°С–350°С, 350°С–450°С и выше 450°С). Детальный УВ состав, содержание биомаркеров и данные по МЭ характеристике нефтей месторождений Западной Пустыни Египта приведены в работе F. Abubakr et al. [452]. Основываясь на данных УВ и МЭ состава флюидов, авторы выделяется две группы нефтей, связанные с различным исходным OB, окислительно-восстановительными условиями его захоронения и вероятно стадиями их термической превращенности.

В работе Р. Szatmari et al. [498], основанной на гипотезе о глубинном источнике происхождения нефти, высказывается предположение о связи МЭ составов нефти и серпентинитовых перидотитов. Исследование 24 МЭ в 68 нефтях из различных НГБ субконтинентальной Бразилии показало хорошую корреляцию между нефтями и СІ хондритами и перидотитами мантии, слабую корреляцию с океанической и континентальной корой и отсутствие корреляции с морской водой. Содержания в мантии и нафтидах таких элементов как Co, Ni, Cu, Zn, Ga, La, Ce, Nd схожи друг с другом, что, по мнению авторов, указывает на их общее мантийное происхождение; содержания V – варьируют.

Большое внимание в зарубежной литературе придается исследованиям радиоактивных элементов в каустобиолитах и, в частности, в нефтях. Mohammed Hesham et al. [470] определили методами INAA и ICP-MS концентрации U, Th, Hf, Zr в золах нефтяного топлива из месторождений Египта. Проведённые измерения показывают, что содержания U и Th находятся между 0,3–1,7 г/т, что соответствует среднемировому уровню

Как явствует из приведенного обзора, содержание МЭ определено в нефтях месторождений большинства НГБ мира. Исследования проводились с разными целями, различными аналитическими методами, изучен различный комплекс МЭ. К середине 80-х годов в связи с развитием аналитической базы идентификации МЭ в нафтидах (нейтронно-активационный, атомноабсорбционный, флуоресцентный и атомно-эмиссионный анализы) содержание МЭ в нафтидах в купе с их детальной УВ и физико-химической характеристикой приобрели большую значимость в общем комплексе геолого-геохимических исследований. Результаты и анализ приведенных в главе работ подтверждают сложный характер накопления и преобразования МЭ в нафтидах, связанный как с ОВ осадочных пород, так и с глубинными процессами дегазации Земли. Установлено, что МЭ содержатся в различных компонентах нефти, часть в виде металлоорганических соединений (МПК, соединений типа алкил- или арилсвинец) и перегоняются с определенными фракциями. Основная часть металлов связана с асфальтенами, тогда как Fe, Cu, Сг, Мл, Рb и некоторые другие больше тяготеют к смолам. Между концентрациями пар элементов, в том числе V и Ni, существуют вполне устойчивые соотношения, которые практически остаются неизменными во всех нефтяных фракциях. Считается, что такие соотношения элементов сформировались в исходном ОВ изначально, не претерпевают существенных изменений и, таким образом, являются генетическими. По содержанию МЭ в конкретных нефтегазоносных районах проводится корреляция и дифференциация нефтей, выделяются группы и подгруппы нефтей, генерированные различным исходным органическим материалом, а также подверженные процессам вторичного гипергенного преобразования.

В последние десятилетия внимание к изучению МЭ состава нефтей и их производных значительно возросло, что связано с обнаружением в нефтях ряда месторождений высоких содержаний металлов, сравнимых с рудами, позволяющее рассматривать нефтяное месторождение как промышленный объект добычи не только УВ сырья, но и металлов. С точки зрения содержания металлов многие нефти просто уникальны. Очевидно, учитывая металлогению нафтидов, особым спросом будут пользоваться как экологически чистые, так и значительно металлоносные сорта нефтей.

Несмотря на большой объем научных проработок, на современном этапе развития научных знаний данная проблема не имеет достаточно ясного концептуального освещения. Многие вопросы не решены или их решение достаточно дискуссионно. Фундаментальных работ глубокого научного плана по оценке металлоносности нафтидов, по выявлению универсальных МЭ критериев нефтей в связи с онтогенезом УВ, по геохимическим аспектам использования содержания МЭ в этих видах ресурсов также недостаточно. Довольно часто, как следует из обзора, в исследованиях российских и зарубежных коллег освещается содержание МЭ в нефтях отдельных регионов или стран (Татария, Казахстан, Бразилия, дельта Нигера, Египет, Венгрия, Монголия и др.). Основные направления и успешные результаты исследований в мировой науке сводятся: к оценке радиоактивных элементов в горючих ископаемых; к характеру распространенности потенциально вредных (токсичных) металлов в нефтях и в связи с этим к оценке экологических рисков; к геохимическим аспектам содержаний МЭ в нефтях и конденсатах на примере конкретных регионов.

В связи с имеющимися пробелами в оценке геохимической информативности данных по содержанию МЭ в нафтидах, автор диссертации стремился на основе собственных исследований с привлечением накопленной обширной базы данных (см. литературу к гл. 1), выявить основной источник МЭ в нефтях, проследить изменение МЭ в нефтях в процессе онтогенеза, т.е. от образования рассеянных УВ, до их скопления, жизни и далее разрушения нефтяных углеводородов, и, таким образом, создать единую генетическую схему комплексного изменения и преобразования свойств нефтей, в частности МЭ, как единого целого на всех уровнях развития этой системы. И показать, что абсолютное содержание МЭ, а также порядок концентрационного их распределения в нефтях и ОВ пород являются геохимическими индикаторами первичных процессов нефтеобразования и вторичных явлений при их преобразовании, т.е. функцией геологической истории региона. Экспериментальные исследования, проведенные автором, и комплекс МЭ показателей, который при этом получен, апробированы в Тимано-Печорском, Волго-Уральском, Предкавказско-Мангышлакском, Западно-Сибирском и др. НГБ. Системный подход к решению поставленных в диссертации задач дал возможность создать методические основы (методологические приемы) комплексного использования информации по МЭ составу нафтидов в нефтегазопоисковой геологии для более эффективной оценки перспектив нефтегазоносности недр, которые сформировали новое направление – прикладную металлогению нафтидов.

35

ГЛАВА 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В КАУСТОБИОЛИТАХ

В настоящее время в России и за рубежом геохимические исследования, связанные с оценкой нефтеносности и рудоносности каустобиолитов, приобретают все большую значимость (Л.А. Абукова, О.К. Баженова, Т.К. Баженова, Э.М. Галимов, Г.Н. Гордадзе, М.В. Дахнова, В.И. Ермолкин, А.А. Карцев, В.Ю. Керимов, А.Э. Конторович, И.Н. Плотникова, О.М. Прищепа, В.А. Скоробогатов, А.В. Ступакова, В.А. Чахмахчев и др. [2; 23; 24; 29; 30; 87; 103; 104; 117; 128; 138; 140; 146; 174; 186; 187; 202; 205; 207; 299; 311; 354; 359; 374; 413]. Об этом свидетельствует большой объем публикаций российских исследователей таких научных центров как Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН (Новосибирск), ВНИГРИ (Санкт-Петербург), Институт химии нефти РАН (Томск), кафедра геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ (Москва), ВНИГНИ (Москва) и др., посвященных изучению состава OB каустобиолитов на молекулярном уровне, идентификации в них МЭ современными методами исследования, проведение в Новосибирске международной конференции «Успехи органической геохимии» (2010) и I Международной конференции в Баку «Нефтегенерационный потенциал больших глубин» (2012), международных симпозиумов по органической геохимии (ІМОС) (Норвегия, 2011; Испания, 2013; Чехия, 2015; Италия, 2017), международных симпозиумов по нефтехимии (США, Китай). Высокая активность ученых-геохимиков при общем спаде в России научных изысканий связана с осознанием исследователями-практиками необходимости детального изучения состава каустобиолитов, т.е. необходимости понимания, из чего же состоит то богатство, которым человечество пользуется уже многие годы, что же мы добываем из недр Земли. Многочисленные геохимические исследования уже достаточно точно показали, что физико-химические свойства нефтей, углей, сланцев (черных и горючих), их УВ состав, содержания и соотношения их рудных компонентов есть функция исходного ОВ, литофациальных условий его захоронений, последующей аккумуляции и разрушения, т.е. геологической истории развития осадочных бассейнов.

Новый всплеск геохимического изучения каустобиолитов, в частности горючих и черных сланцев, приходится на последние годы в связи с их все возрастающей значимостью. Это настоящий бум, который называется «сланцевый газ, сланцевая нефть». В это понятие «все включено» – и газогидраты, и газы угольных месторождений, и газы горючих и черных сланцев, и закупоренная в сланцах остаточная нефть. Со временем все приобретет научную подоплеку, все будет расклассифицировано. О большом значении, интересных задачах органической геохимии в нефтяной геологии в связи с понятием сланцевой революции существует уже общирная литература [4; 130; 131; 202; 207; 227; 253; 264; 267; 282; 284; 286; 310; 311; 372; 374; 404] и др.

Во второй главе, содержащей 4 раздела, рассмотрены особенности содержания и распределения МЭ в сланцах, нефтях и углях, чтобы иметь представление о месте МЭ характеристики нафтидов в общем генетическом ряду каустобиолитов (раздел 2.1); закономерности распределения МЭ в сланценосных и нефтеносных бассейнах (раздел 2.2); особенности концентрирования в нефтях V, Ni и их МПК (раздел 2.3); приуроченность МЭ к определенным компонентам нефтей и температурным фракциям (раздел 2.4). Результаты исследования необходимы для корректного применения данных по МЭ в связи с нефтегазоносностью.

Предварить главу диссертант решил ссылкой на несколько общепризнанных геохимических классификаций элементов, в основе которых лежит Периодический закон Д.И. Менделеева. Классификации В.М. Гольдшмидта (1923), В.И. Вернадского (1927), А.Е. Ферсмана (1933), Н.А. Солодова (1932), А.Н. Заварицкого (1950) и других подразделяют химические элементы по их геохимическому сходству, т. е. по признаку их совместной концентрации в определённых природных системах (Таблица 2.1; Рисунок 2.1) [62; 63].

Номер группы	Группа	Элементы	Число элементов	Содержание, %	
Ι	Благородные газы	He, Ne, Ar, Rr, Xe	5	5,44	
II	Благородные металлы	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au	7	7,66	
III	Циклические элементы	H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, As, Se, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Te, Ba, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi	44	47,82	
IV	Рассеянные элементы	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, I, Cs, Ta	11	11,95	
V	Элементы сильно радиоактивные	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U	7	7,61	
VI	Элементы редких земель	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	15	16,30	

Таблица 2.1 – Геохимические группы элементов по В.И. Вернадскому [62; 63]




Рисунок 2.1 – Геохимические классификации элементов Н.А. Солодова (вверху) и А.Н. Заварицкого (внизу)

Так, А.Н. Заварицкий разделил таблицу Д.И. Менделеева на 10 блоков: 1) благородные газы (от He до Rn); 2) элементы горных пород – Na, Mg, Al, Si, K, Ca и др.; 3) магматических эманаций – B, F, P, Cl, S и др.; 4) элементы группы железа – Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и др.; 5) редкие элементы – Sc, P3Э, Nb, Ta и др.; 6) радиоактивные элементы – Ra, Th, U и др.; 7) металлические рудные элементы – Cu, Zn, Sn, Hg, Ag и др.; 8) металлоидные и металлогенные элементы – As, Sb, Bi, Se и др.; 9) платиновые элементы; 10) тяжелые галогены – Br и I.

Элементы, обнаруженные в нефтях, выделены желтым цветом (<u>https://ru.wikipedia.org/wik</u>). Некоторые из этих классификаций использованы при дифференциации нефтей на классы, однако чаще рассматривались содержания МЭ в каустобиолитах без их привязки к классификациям в связи с недостатком материала.

2.1. Сопоставительная оценка содержаний микроэлементов в каустобиолитах

В этом разделе главы проведено сопоставление содержаний 42 МЭ в углях, нефтях и сланцах большинства бассейнов мира, зольность которых принята равной соответственно 20% и 0,1%; горючие и черные сланцы с зольностью 50 и 80% и содержанием OB 20–80% и 8–20%. Для сравнения привлекались средние содержания МЭ в глинистых породах (с зольностью более 90% и OB менее 8%) и живом веществе (по А.П. Виноградову [68; 69], Я.Э. Юдовичу и М.П. Кэтрис [439; 440–442], Е.А. Романкевичу [342] и др.).

Опубликованные в литературе различными авторами средние содержания МЭ в указанных типах каустобиолитов или их золах (минеральных веществах, полученных при сжигании при температуре 500–550°С) представляют собой среднеарифметические или среднегеометрические значения, полученные с помощью различных аналитических методик с неодинаковой чувствительностью и точностью [14–16; 192; 193; 346; 353; 378; 390; 406; 427; 430; 477; 483; 484; 495; 499; 506] и др. В обобщенном нами виде на основе опубликованной зарубежной и отечественной информации эти данные приведены в Таблице 2.2 и на Рисунке 2.2.

Среднеарифметические значения не являются средневзвешенными величинами, поскольку усреднение проводилось по числу образцов, а не по массе проанализированных объектов. Кроме того, для большинства МЭ характерно резко неравномерное содержание даже в пределах одного пласта. Эти два обстоятельства существенно уменьшают точность оценок средних содержаний. Несмотря на эти соображения, анализ и сравнение средних содержаний МЭ в каустобиолитах вполне правомерны для решения научных и прикладных задач. В Таблице 2.3 суммированы данные по величинам кларков МЭ в глинистых породах и рассчитанные нами параметры, характеризующие степень обогащения каустобиолитов МЭ.

38

	Co	держание (1	C	T/T)	П			
MO	X7	Сла	нцы	N	Сла	нцы	TT 1	Группы
MЭ	УГОЛЬ	Горючие	Черные	УГОЛЬ	Горючие	Черные	Нефть	M 9 [439]
Li	15	60	31	74,6	120	38,6	*_	1
Rb	15,6	139,1	74	77,8	286,4	92,5	337,9	1
Cs	0,64	5	4,7	3,2	10,0	5,8	61,5	1
Sr	103,5	270	189	518,7	493,2	233,9	450	1
Ba	128	560	500	632,8	1121	623,8	298,3	1
Be	2,7	3	2	10,5	6,0	2,5	0,5	2
Sc	2,7	15	12	13,4	29,9	15,0	2,8	2
Y	7,54	26	26	37,6	54,3	32,6	_	2
Yb	0,94	_	2,8	4,7	_	3.5	_	2
La	11.7	36	27,9	59.0	71.2	34,6	9,2	2
Ce	21	80	58	105.1	158.2	72.3	-	2
Eu	0,4	_	1.2	2.0	_	1.5	2.0	2
Nd	9.36	_	33.0	46.7	_	41.4		2
Sm	1.7	_	5.4	8.5	_	6.8		2
Pr	2 4	_	4.2	12.0	_	5.2	_	2
Gd	1.8	_	4 7	9.0	_	5.9	_	2
Ga	6.4	20.0	16.0	31.6	40.0	19.9	76.8	2
Ge	2.4	1.9	2 4	11.0	3.8	3.0	24	2
B	63	130	56	315.3	260	70.1	2,7	2
Ti	1620	1350	3015	8085.1	3051	3763	0.2	3
7r	36	160	120	180.8	320.0	1/0.2	7.9	3
	1.2	2.0	120	6.0	920,7 9 1	5.2	7,9	3
	1,2	3,9	4,2	0,0	0,1	3,3 0 7	- 1 1	2
111 Sm	3,8 11.0	4,8	0,90	19,0	9,1	0,/	1,1	3
Sn V	24.7	3,0	3,9 205.4	3,3	9,9	4,8	0,14	3
V Nih	24,7	130	205,4	120,4	260	257,1 12.8	39370	3
Mo	2,2	2.0	20.0	10,9	<u> </u>	25.1	1216	3
W	2,7	2,0 2.2	20,0	12,0	43	3.6	1210	3
U	2,3	3.3	8.5	10.9	6.6	10.7	20	3
Re	0.001	0,0005	0,9	0.005	0,001	1,13	_	3
Cu	11,8	45,6	69,5	60,0	91,4	86,3	370	5
Ag	0,05	0,08	1,0	0,25	0,16	1,25	4,2	5
Au	0,03	0,002	0,007	0,15	0,004	0,009	0,50	5
Zn	28	100	128	140,1	198,9	160,0	2350	5
Hg	0,15	0,18	0,27	0,9	0,36	0,34	2560	5
Pb	12,8	22	21	63,3	44,1	26,0	0,65	5
As	18,8	13	29,9	94,0	26,0	37,3	248,3	6
Se	3,0	15,0	8,7	16,9	29,8	10,8	289,8	6
Cr	14,0	100 510	<u> </u>	740.2	200,0	119,8	485,9	7
Nin Co	155	510 10	400	/49,2	20.0	499,5	288,2	/ 7
Ni	4,0	60.5	70.3	50.5	147.8	22,33 86.9	320 14170 2	7

Таблица 2.2 – Среднее содержание МЭ в каустобиолитах и их золах (Шпирт, Пунанова [427])

Примечание. Прочерк в таблице означает, что среднее содержание элемента не установлено.

В качестве этих параметров приняты степени концентрирования МЭ каустобиолитами Q_i и их золами Q_i^A по сравнению с их средними содержаниями в глинистых породах (К). Элементы, для которых величины Q > K названы по Я.Э. Юдовичу и др. [440] характеристическими или типоморфными. Введение поправочного коэффициента для кларковой величины, равного 1,13, ранее не учитываемого для расчета Q_i^A , связано с тем, что при прокаливании глинистых пород при температуре 550–900°С происходит их дегидратация с уменьшением массы на 12– 14% и соответственным увеличением содержания МЭ в среднем на 13% [427].

В нефтях содержатся ничтожные количества минеральных примесей (зольность обычно \leq 0,1%), и МЭ сосредоточены только в металлоорганических соединениях в относительно небольшой доле с высокой молекулярной массой, вследствие чего содержание МЭ в них обычно невелико. По этим причинам концентрация МЭ в нефти значительно меньше его среднего содержания в глинистых породах. Поэтому более информативно сопоставление содержаний МЭ в расчете на золу нефтей, т.е. параметр Q_i^A.

Обращает на себя внимание большой диапазон изменения концентраций элементов в природных объектах, существенно повышенные концентрации многих элементов в золе каустобиолитов, отличие золы нефтей по содержанию МЭ от золы углей, сланцев и глинистых пород: обогащение золы нефтей Hg, Mo, Se, Co, Ni, V и обеднение Be, Sc, La, Pb, Zr, Ti (Рисунок 2.2). Столь существенные отличия по большому числу МЭ можно объяснить различным исходным органическим материалом (высшей и низшей наземной растительностью для углей и планктоногенным для нефтей и сланцев), а также условиями дальнейшего преобразования OB (окислительно-восстановительной обстановкой, скоростью захоронения, глубиной и стадией компенсированности прогибания).

На Рисунке 2.3 показана степень концентрирования МЭ (Qi^A) в расчете на золу каустобиолитов. Кривые на графике ранжированы по величине Qi^A нефтей. Наиболее резкие отличия наблюдаются при сравнении содержаний МЭ в золе нефтей и глинистых породах. Выделяется большая группа элементов, которыми зола нефтей по сравнению с глинами значительно обогащена – Co, As, Zn, Cs, Ag, Ni, Au, V, Se, Mo, Hg, Cu. Содержания Ti, Pb, Zr, Th, La, Be существенно ниже их содержаний в глинах, а концентрации Sc, Mn, Ba, Sr, Ge, Rb, Ga, Cr очень близки. Концентрации большинства МЭ в углях либо меньше, либо статистически не отличаются от их средних содержаний в глинистых породах (величины 1,13 K_i) и только для Au, Se, Mo, Hg, Ge, As статистически выше. Значительно меньше различия в степени обогащения МЭ горючих и черных сланцев по сравнению с кларками глинистых пород: черные сланцы обогащены Ag, Se, Mo, Hg, a горючие – Cs, Se.

	К ₁ – клар-		Qi		QiA				Группы
MЭ	ки глинис-		Сла	нцы		Сла	анцы		МЭ
	тых пород	Уголь	Горючие	Черные	Уголь	Горючие	Черные	Нефть	[439]
Li	60	0,25	1,0	0,52	1,1	1,77	0,57	_	1
Rb	130	0,12	1,07	0,57	0,53	1,95	0,63	2,3	1
Cs	2,0	0,32	2,5	2,35	1,42	4,42	2,57	27,2	1
Sr	450	0,23	0,6	0,42	1,02	0,97	0,46	0,88	1
Ba	800	0,16	0,7	0,625	0,7	1,24	0,69	0,33	1
Be	3,0	0,7	1,0	0,67	3,1	1,77	0,74	0,15	2
Sc	10	0,27	1,5	1,2	1,19	2,65	1,33	0,25	2
Y	26	0,29	1,0	1,0	1,28	1,85	1,11	_	2
Yb	2,2	0,43	_	1,27	1,9	_	1,41	_	2
La	90	0,13	0,4	0,31	0,58	0,7	0,34	0,09	2
Ce	50	0,42	1,6	1,16	1.86	2.8	1,28	_	2
Eu	0.95	0,42	_	1.26	1.86	_	1,4	1,43	2
Nd	26	0.36	_	1.27	1.59	_	1.41	_	2
Sm	4.5	0.38	_	1.2	1.68	_	1.33		2
Pr	7.1	0.34	_	0.59	1.5	_	0.65		2
Gd	3.8	0.47		1.24	2,1		1.37	_	2
Ga	20	0.32	1.0	0.8	1.4	1.77	0.88	3.4	2
Ge	1.6	1.5	1,0	1.5	6.6	2.1	1.67	1.32	2
B	100	0.63	1,2	0.56	2.79	2.3	0.62		2
Ti	4500	0.36	0.3	0.67	1.59	0.6	0.74	0.00004	3
Zr	200	0.18	0.8	0.6	0.8	1.42	0.66	0.035	3
Hf	3.0	0.4	13	1 4	1 77	2.39	1 55	-	3
Th	12	0.32	0.4	0.58	1,77	0.67	0.64	0.08	3
Sn Sn	10	0,52	0,1	0,30	0.49	0.88	0.43	0.012	3
V	130	0.19	1.0	1 58	0.82	1.77	1 75	268	3
Nb	130	0,17	1,0	1,50	0.88	2.74	1,75		3
Mo	2	1,2	1,0	10	5,3	1,77	11,1	538	3
W	1,8	1,3	1,2	1,6	5,75	2,1	1,77	_	3
U	3,7	0,59	0,9	2,3	2,6	1,59	2,55	4,8	3
Re	0,0002	<5	2,5	4500	<22,5	4,4	4978	_	3
Cu	57	0,2	0,8	1,22	0,93	1,42	1,34	5,7	5
Ag	0,1	0,5	0,8	10	2,2	1,42	11,1	37,2	5
Au	0,003	10	0,7	2,3	44	1,15	2,55	147,5	5
Zn	80	0,35	1,25	1,6	1,55	2,2	1,//	26	5
Dh	20	3,0	3,0	5,4	15,9	0,4	5,97 1 1 5	45000	5
ΓU Δe	13	1 45	1,1	7 3	2,0 6 4	1,95	<u>1,13</u> 25 /	16 0	6
Se	0.6	<u>1,73</u>	25	14.5	25	4 4	15.9	427.4	6
Cr	100	0.14	1.0	0.96	0,62	1.77	1.06	4.3	7
Mn	850	0,18	0,6	0,47	0,78	1,06	0,52	0,3	7
Со	19	0,24	1,0	0,95	1,04	1,86	1,04	14,9	7
Ni	95	0,11	0,7	0,74	0,47	1,33	0,81	132	7

Таблица 2.3 – Степень обогащения каустобиолитов микроэлементами (жирным шрифтом выделены типоморфные МЭ) (Шпирт, Пунанова [427])



Рисунок 2.2 – Среднее содержание микроэлементов в золе каустобиолитов и глинистых породах (ранжировано по углям) (Шпирт, Пунанова [428])



Рисунок 2.3 – Степень концентрирования микроэлементов в золе каустобиолитов и сланцев (по отношению к кларкам глин, ранжировано по нефтям) (Шпирт, Пунанова [428])

Можно констатировать, что одни и те же МЭ (по А.П. Виноградову – биофильные элементы) характеризуются наиболее высокой степенью концентрирования во всех видах каустобиолитов, что подтверждает их генетическое единство и значительное отличие от осадочных пород. К сожалению, ряд элементов с неустановленными средними данными исключен при построении графика. Полученные выводы, очевидно, справедливы только для средних содержаний МЭ в каустобиолитах, тогда как сопоставительные показатели для нефтей, сланцев и углей отдельных месторождений могут быть иными вследствие значительного отличия содержания МЭ от средних.

Для выявления зависимости концентрирования МЭ от их общих геохимических характеристик в различных типах каустобиолитов использовали классификацию, предложенную [439; 440], с выделением следующих групп МЭ: 1) типичные катионогенные литофилы; 2) катионо- и анионогенные литофилы с постоянной валентностью; 3) катионо-анионогенные литофилы с переменной валентностью; 4) типичные анионогенные литофилы; 5) металлы – тиофилы; 6) неметаллы – тиофилы; 7) сидерофилы группы железа. В Таблицах 2.2 и 2.3 соблюдена подобная группировка МЭ, но исключена группа 4, так как нет надежной информации по содержаниям галогенов в нефтях и углях, а бор перенесен в группу 2. С учетом сказанного МЭ были разделены в зависимости от величин Q_i и Q_i^A на различные классы, отличающиеся степенью обогащения по отношению к кларкам глинистых пород.

I. Q_i < 0,6 – каустобиолиты заметно обеднены МЭ.

II. Q_i = 0,6–1,4 – каустобиолиты и глинистые породы практически не отличаются по содержанию МЭ.

III. Q_i = 1,4–2,0 – каустобиолиты незначительно обогащены МЭ.

IV. Q_i = 2–3,5 – каустобиолиты заметно обогащены МЭ.

V. Q_i > 3,5 – каустобиолиты значительно обогащены МЭ.

В Таблице 2.4 показано распределение МЭ по указанным классам для углей, горючих и черных сланцев и для золы углей, горючих и черных сланцев и нефтей. Элементы группируются в классы, как правило, не в соответствии с классификацией [439]. Традиционные геохимические характеристики МЭ не всегда позволяют объяснить или предсказать степень их концентрирования в каустобиолитах, вероятно, вследствие того, что эти характеристики не учитывают особенностей взаимодействия МЭ с органическими компонентами каустобиолитов и, возможно, не принимают во внимание их содержания в исходном гумусовом или сапропелевом материале. По высоким величинам обогащения каустобиолитов МЭ, особенно золы нефтей и черных сланцев, МЭ 5, 6 и 7-й групп (тиофилы и сидерофилы) – Hg, Se, Au, Ni, Ag, Zn, As, Co, Cr, за исключением Сu, достаточно однородны. Из МЭ 1-й группы только Cs концентрируется в каустобиолитах. Лантаноиды, имеющие весьма близкие химические свойства (группа 2), суще-

ственно отличаются по степени их концентрирования в каустобиолитах. Это своеобразное распределение индивидуальных лантаноидов, например, Eu, выявляется и для нефтей отдельных месторождений [107]. Все каустобиолиты значительно обогащены лишь Мо и Re (группа 3). Следует отметить дифференциацию в углях щелочных металлов и РЗЭ по значению коэффициентов Q_i^A : для Li, Rb, Sc, La величины $Q_i^A < K_i$, а для Cs, Y и остальных лантаноидов выше 1,13K_i.

Variana	Классы микроэлементов								
Каусто-	Ι	II	III	IV	V				
ОИОЛИТЫ	$Q_i \leq 0, 6$	$Q_i = 0,6-1,4$	$Q_i = 1, 4-2, 0$	$Q_i = 2,0-3,5$	$Q_i > 3,5$				
	По содержан	нию на сухую массу в	саустобиолита	ı					
Угли	Li, Rb, Cs, Sr, Ba, Sc, Y, Yb, La, Ce, Eu, Nd, Sm, Pr, Gd, Ga, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, V, Nb, U, Cu, Ag, Zn, Cr, Mn, Co, Ni	Be, B, Mo, W, Pb	Ge, As	Hg	Re, Au, Se				
Горючие сланцы	Sr, La, Ti, Th, Sn, Mn	Li, Rb, Ba, Be, Y, Ga, Ge, B, Zr, Hf, V, Mo, W, U, Cu, Ag, Au, Zn, Pb, As, Cr, Co, Ni	Sc, Ce, Nb	Re, Cs	Hg, Se				
Черные сланцы	Li, Rb, Sr, La, Pr, B, Zr, Th, Sn, Mn	Ba, Be, Sc, Y, Yb, Ce, Eu, Nd, Sm, Gd, Ga, Ti, Hf, Nb, Cu, Pb, Cr, Co, Ni	Ge, V, W, Zn	Cs, U, Au, As	Hg,Mo, Ag, Se, Re				
	По содеј	ржанию на золу кауст	гобиолита						
Угли	Rb, Sn, Ni, La	Li, Sr, Ba, Sc, Ga, Zr, Th, V, Nb, Cu, Cr, Mn, Co	Cs, Y, Yb, Ce, Eu, Nd, Sm, Pr, Ti, Hf, Zn	Be, Gd, B, U, Ag, Pb	Ge, Mo, W, Re, Au, Hg, As, Se				
Горючие сланцы	Ti	Sr, Ba, La, Th, Sn, Au, Mn, Ni	Li, Rb, Be, Y, Ga, Zr, V, Mo, U, Cu, Ag, Pb, As, Cr, Co	Sc, Ce, Ge, B, Hf, Nb, W, Zn	Re, Cs, Hg, Se				
Черные сланцы	Li, Sr, La, Sn, Mn	Rb, Ba, Be, Sc,Y, Ce, Eu, Sm, Pr, Gd, Ga, B, Ti, Zr, Th, Nb, Cu, Pb, Cr, Co, Ni	Yb, Nd, Ge, Hf, V, W, Zn	Cs, U, Au, As	Hg,Mo, Ag, Se, Re				
Нефть	Ba, Sr, Be, Sc, La, Ti, Zr, Sn, Pb, Mn	Ge	Eu	Ga, Rb	Cs, V, Mo, U, Cu, Ag, Au, Zn, Hg, As, Se, Cr, Co, Ni				

Таблица 2.4 – Классификация микроэлементов в зависимости от степени их концентрирования в различных каустобиолитах (Шпирт, Пунанова [428])

В Таблице 2.5 показаны типоморфные элементы, классифицируемые по величинам коэффициентов $Q_i > 1,4$ и $Q_i^A > 2,0$, в углях, сланцах (горючих и черных) и нефтях, расположенные в рядах по убыванию Q_i или Q_i^A. МЭ с примерно одинаковыми величинами Q_i или Q_i^A показаны в скобках. Общими типоморфными МЭ (по содержанию на сухую массу) для углей и сланцев (черных и горючих) являются Au, Se, Hg, Re; угли отличаются от сланцев только типоморфным Ge. Значительно большее число МЭ можно рассматривать в качестве типоморфных по величине параметра Q_i^A, т.е. по содержаниям в расчете на золу каустобиолитов. По количеству типоморфных МЭ каустобиолиты располагаются в последовательности: нефти (16) > угли (14) > сланцы горючие (12) > черные (9). В скобках – количество типоморфных элементов. Каустобиолиты имеют много общих типоморфных МЭ. По величине Q_i^A общими типоморфными МЭ для углей, черных сланцев и нефтей являются Ag, Au, As, Hg, Mo, Re, Se, U, W. По параметру Q^A можно выделить МЭ, являющиеся типоморфными только для одного вида каустобиолита, а именно: для углей – Ge и Be, возможно, Pb, вероятно, Gd; горючих сланцев – Ce, Nb, Sc, Hf; черных сланцев – нет; нефтей – V,Ni,Co, Cu, Cr, вероятно, Ga, Rb. Следовательно, по сравнению с другими видами каустобиолитов, зола нефтей является наиболее богатой МЭ. Она отличается как числом всех типоморфных МЭ, так и количеством типоморфных МЭ, характерных только для одного вида рассмотренных каустобиолитов.

	Тиг	томорфныеМЭ
Каустобиолиты	На сухую массу	На золу
	Q _i > 1,4	$Q_i^A > 2,0$
Vrom	Au Sa Ha Ba Ga As	Au, Se, Hg, Re, Ge, As, W, Mo, Be,
УТОЛЬ	Au, se, ng, ke, de, As	(B, Pb), U, Ag, Gd
	S_{2} Hg (P_{2} C_{3}) (C_{2} S_{2} Nb)	Se, Hg, (Re, Cs), Ce, Nb, Sc, Hf, B,
Торючие сланцы	5e, 11g, (Re, Cs), (Ce, Se, Nb)	Zn, (W, Ge)
	Re, Se, (Ag, Mo), Hg, (Cs, As,	Pa Sa (Ag Ma) Hg (Ca Ag Au II)
черные сланцы	Au, U), (Zn, W, V), Ge	Ke, Se, (Ag, Mo), 11g, (CS, AS, Au, O)
Haday		Hg, Mo, Se, V, Au, Ni, Ag, Cs, Zn,
пефть	-	As, Co, U, Cu, Ga, Cr, Rb

Таблица 2.5 – Типоморфные МЭ в различных каустобиолитах (Шпирт, Пунанова [428])

Примечание. МЭ, являющиеся типоморфными только для одного вида каустобиолита, выделены жирным шрифтом

Из изученных МЭ были выбраны элементы, наиболее показательные для всех типов каустобиолитов, и распределения этих МЭ отношений в нефтях, углях, сланцах и глинистых породах показаны на Рисунке 2.4. Несмотря на имеющие место отличия величин отношений, симбатный характер изменений соотношений пар элементов свидетельствует о том, что накопление типоморфных МЭ в исследуемых каустобиолитах происходит в осадочном процессе однонаправлено. Исключением является Hg и отчасти V. Нефти, по сравнению с другими природными объектами, аномально обогащены этими металлами, что, на наш взгляд, связано с недостаточной достоверностью определения среднего содержания Hg в нефтях [260] и вторичным обогащением ванадием (см. гл. 4).



Рисунок 2.4 – Отношения МЭ в золе каустобиолитов и сланцев (Шпирт, Пунанова [429])

В результате проведенных исследований по сопоставлению микроэлементного состава каустобиолитов получены следующие результаты:

- даны оценки средних содержаний 42 МЭ в углях, нефтях, горючих и черных сланцах и их золах;
- выявлены типоморфные МЭ; типоморфны только для углей Ge, Be, возможно, Pb, Gd; для нефтей – Co, Cu, Ni, V, Cr, вероятно, Rb, Ga; для горючих сланцев – Hf, Ce, Sc, Nb;
- выделено 5 классов МЭ; в наибольшей степени (коэффициент концентрирования более 3,5) обогащена микроэлементами зола нефтей (Cs, V, Mo, Cu, Ag, Au, Zn, Hg, As, Se, Cr, Co, Ni, U) и в наименьшей степени – зола горючих сланцев (Re, Cs, Hg, Se);
- по сравнению с другими каустобиолитами нефти обогащены: Hg, Mo, V, Ni, Co, Se и обеднены Be, Sc, La, Pb, Zr, Ti.

Следовательно, сопоставление абсолютных содержаний и соотношений большого числа МЭ в различных типах каустобиолитов позволяет более ясно представить процессы генезиса последних и оценить перспективность их комплексного использования с получением товарных соединений тех или иных потенциально ценных элементов.

2.2. Закономерности концентрирования микроэлементов в каустобиолитах сланценосных и нефтегазоносных бассейнов

Задачей второго раздела являлась сравнительная оценка содержаний МЭ в сланцах (черных и горючих) и нефтях при рассмотрении по отдельным бассейнам и с привязкой к тектоническим элементам (для нефтей). Высокая рудоносность сланцевых формаций и нефтей, являющихся промышленно обогащенными разностями каустобиолитов, делает необходимым комплексный подход к изучению и разработке этих полезных ископаемых.

Горючий сланец – это осадочная горная порода, глинистая, известковистая, кремнистая, тонкослоистая, при выветривании листоватая или массивная; цвет коричневато-серый, коричневато-желтый. ОВ аквагенное, стадия преобразованности не превышает начальной мезокатагенетической, оно малорастворимо в низкокипящих органических растворителях, но генерирует значительное количество жидких органических продуктов при термической деструкции [126; 192; 193]. Горючие сланцы известны в породах фанерозоя многих стран мира. Черные сланцы – это тонкоплитчатые тонкозернистые осадочные горные породы черного или бурого цвета, ОВ сапропелевого типа более высокой стадии преобразования. Содержание ОВ в них ниже, чем в горючих сланцах и составляет от 8 до 20%. Количество глинистой фракции, как правило, не превышает 30% объемных [83; 100; 232]. При содержании ОВ ниже 8% черные сланцы переходят в разряд обычных глинистых или глинисто-карбонатных пород. Именно черные сланцы, называемые еще доманикитами, по представлениям геохимиков – типичные нефтематеринские свиты. В нефтепроизводящие их превращение происходит при более высоких пластовых температурах, обеспечивающих генерацию достаточно больших количеств газообразных и жидких УВ. Эти отложения являются основными генераторами нефти во многих НГБ мира (Западно-Сибирском, Мексиканском, Тимано-Печорском и др.). Горючие сланцы на современном этапе их развития – это слабо преобразованные аналоги будущих нефтематеринских отложений. Таким образом, сланцы интересны как возможные исходные нефтематеринские свиты, а дополнительная информация, связанная с большой заинтересованностью современного мира в изучении сланцевого газа и сланцевой нефти для последующей разработки, важна в научном и практическом аспекте [4; 131; 310; 372; 404 и др.].

В Таблице 2.6 показаны содержания МЭ в сланцах месторождений Украины, Белоруссии, Эстонии, Германии, США, Габона [192; 193; 390; 483; 506]. Отмечаются весьма значительные вариации содержаний МЭ в месторождениях сланцев. Неравномерность содержаний МЭ в сланцах и, вероятно, различная точность определения МЭ в опубликованных работах весьма затрудняют выявление статистически обоснованных выводов о закономерностях распространения МЭ в горючих и черных сланцах. В то же время, по-видимому, содержание МЭ в горючих и черных сланцах во многом зависит от процессов их взаимодействия с циркулирующими водными растворами, которые способствуют повышению концентраций, в частности, U в ряде их месторождений. Например, на некоторых участках месторождения черных сланцев Габона, расположенного на обширной территории (около 35000 км²) вблизи проявлений урановых руд, обнаружены высокие концентрации U, обусловившие возникновение 15 природных урановых реакторов. Помимо U, эти черные сланцы обогащены также Mn, Au, Ag, Ba и Cr [483].

Опубликовано только небольшое количество экспериментальных работ по изучению форм соединений МЭ в сланцах. По мнению [499], при высоких содержаниях в горючих сланцах пирита Мо мог захватываться в виде кластеров Мо-Fe-S на поверхности его частиц. Затем в процессах диагенеза происходила сульфидизация ОВ, и Мо образовывал прочные ковалентные соединения с органическими высокомолекулярными соединениями. МЭ горючих и черных сланцев могут быть представлены в виде неорганических соединений (изоморфных примесей в минералах золообразующих элементов или собственных минералов), а также химических соединений с ОВ сланцев, но, вероятно, только в незначительной доле с их битуминозными компонентами. Так, в битуминозных компонентах ОВ горючих сланцев относительные содержания некоторых МЭ существенно увеличиваются, но в этих компонентах сосредоточена незначительная доля МЭ исходных сланцев. Так, содержания некоторых МЭ в золе битумоида значительно выше, чем в золе сланца, например, для кашпирского сланца Ni, Cu и Zn соответственно в 377, 114 и 8,8 раза, а для сузакского сланца V, Ni, Zn в 300, 724 и 90 раз [121], но в битумоиды из прибалтийских, кашпирских и сузакских сланцев переходит не более 1% от общего количества МЭ (Ni, Cu, Zn, Pb), а V практически не мигрирует в битумоид из кашпирского и прибалтийского сланцев.

Вероятно, наиболее полное и обоснованное исследование особенностей концентрирования и распределения МЭ в черных сланцах и оценки их средних содержаний выполнено [440]. В Таблице 2.7 приведены полученные при этом величины средних содержаний МЭ (и их точность) в черных сланцах, а также рассчитанные нами по этим данным соотношения (Q_0) между содержаниями МЭ в черных и горючих сланцах всех стран: $Q_0 = C_{ib}/C_{ic}$, где C_{ib} , C_{ic} – средние содержания *i* МЭ соответственно в черных и горючих сланцах. К сожалению, в [440] не указана точность оценок средних величин содержаний МЭ в горючих сланцах, которая, по-видимому, не превышает 0,35 отн. %. Поэтому можно заключить, что при величине $Q_0 = < 0,35$ отн. %, содержания *i* МЭ в черных и горючих сланцах примерно одинаковы.

		Содержание МЭ, г/т											
Месторождение	V	Mo	Ni	Cr	Co	Cu	Sr	Zr	Pb	Ba	Zn	Ti	Mn
Габон [483] *	76	6	47	2–218	4,7	12–190	94	25-63	_	1436	74	4900	300
Маарду, дикти- онемовые слан- цы (Эстония) [390]**	470	84	_	65	12	_	_	_	_	330	_	5400	_
Тоолсе (то же) [390]***	800	434	245	_	23	145	87	172	_	_	_	_	_
Туровское (Белоруссия) [390]	5–500	1–10	5–50	5–500	5–50	5–50	10– 500	5-50	5-100	5–500	_	_	100– 5 [×] 10 ³
Карпатское (Украина), менилитовые сланцы [193; 390]	_	_	50	_	1500	200	100	500	20	50	170	300	10
Вюртенберг (ФРГ) [390]	100–515	4–30	30–219	42–118	7–35	_	_	_	_	_	_	_	_
Грин Ривер (США) [390]	80–110	27	24–70	170	_	44	580– 760	33	27– 100	300	70	1200	420
Шунгит, Россия ****	$\frac{\underline{200-880}}{50}$	$\frac{7-300}{0,3}$	$\frac{15-220}{86}$	$\frac{<0,1-130}{6,1}$	$\frac{5-9}{7}$	$\frac{100-\overline{1900}}{38}$	$\frac{<0,1}{15}$	$\frac{\underline{29}-\underline{31}}{38}$	$\frac{44}{1,6}$	$\frac{320-370}{98}$	$\frac{<0,1-217}{230}$	$\frac{13550}{400}$	$\frac{50-54}{9}$

Таблица 2.6 – Содержание МЭ в черных сланцах некоторых месторождений (Шпирт, Пунанова [430])

Примечание: *Sc 8,6; Ag 2,5; La 45,3; As 6; Au 0,002–0,0075; Rb 139; U 10,8 г/т; ** Rb 210 г/т; *** Rb 94; Y 11; Hg 0,8 г/т; **** по [426]. В числителе – интервалы содержаний в массивных и брекчированных шунгитах (С_{орг} от 50 до 70%), в знаменателе – в выветрелых шунгитах (С_{орг} > 50%).

МЭ	Сь, г/т	$Q_o = C_b/C_c$	МЭ	С _{b, Г} /т	$Q_o = C_b/C_c$
Li	31 ± 2	0,52	La	28 ± 1	0,74
Be	$2 \pm 0,1$	0,66	Re	$0,9 \pm 0,3$	1800
В	56 ± 3	0,43	Hg	$0,\!27\pm0,\!03$	1,5
Sc	12 ± 1	0,8	Pb	21 ± 1	0,95
Ti	3000 ± 100	—	Cs	$4,7\pm0,4$	0,94
V	205 ± 15	1,58	Rb	74 ± 4	0,53
Cr	96 ± 3	0,96	T1	$2 \pm 0,9$	_
Mn	400 ± 20	—	Ce	58 ± 3	0,73
Со	19 ± 1	0,95	Hf	$4,2 \pm 0,2$	1,05
Ni	70 ± 2	1	Th	$7 \pm 0,4$	1,58
Cu	70 ± 3	1,6	Nb	11 ± 1	0,64
Zn	130 ± 10	1,3	Ta	$0,7\pm0,4$	0,41
Ga	16 ± 1	0,8	W	$2,9 \pm 1$	1,6–1,05
Ge	$2,4 \pm 1$	1,26	U	$8,5\pm0,8$	2,6
Sr	190 ± 10	0,76	Au	$0,007 \pm 0,001$	3,5
Y	26 ± 1	0,96	Cd	$5,0 \pm 0,6$	20
Zr	120 ± 5	0,75	In	0,7	—
Mo	$20 \pm 1,5$	10	As	30 ± 3	2,3
Ag	$1,0 \pm 0,1$	12,5	Sb	$5 \pm 0,5$	10
Sn	$3,9 \pm 0,3$	0,78	Se	$8,7 \pm 4$	0,58
Ba	500 ± 20	0,91	Те	2 ± 0.3	_

Таблица 2.7 – Сопоставительная оценка средних содержаний МЭ в черных (С_b) и горючих (С_c) сланцах (Шпирт, Пунанова [430])

Примечание. Выделены элементы, в большей степени концентрирующиеся в черных сланцах.

С учетом параметра Q_0 можно считать, что средние содержания Sc, Cr, Co, Ni, Zn, Sr, Ge, Ga, Zr, Y, Sn, Ba, La, Pb, Cs, Ce, Hf, Nb в черных и горючих сланцах примерно одинаковы. Вследствие ограниченности данных по содержанию Cd и Sb (в горючих сланцах), Tl, In и Te (в черных и горючих сланцах) и низкой точности их определения нельзя сделать обоснованных выводов о различии содержаний этих MЭ в черных и горючих сланцах. Средние концентрации V, Cu, Hg, вероятно, Th, W, As, U и особенно Mo, Re, Ag, Au существенно выше в черных сланцах, a Li, Be, B, Rb, Ta, Se – в горючих сланцах. Следовательно, можно согласиться с Я.Э. Юдовичем и М.П. Кетрис [440], что наиболее характерными элементами всех черных сланцев являются Mo (как Ge для углей), U, Re, вероятно, Ag, Au. Отношение MЭ в черных и горючих сланцах для этих элементов меняется от 1800, максимальной для Re, до 1,5 для Hg. Более детализированные данные по 36 MЭ в различных группах сланцев приведены на Рисунке 2.5. Ранжирование данных проведено нами по содержанию MЭ в горючих сланцах. Существенно преобладают в черных сланцах – Re, Au, Ag, Mo, U, As, V.



Рисунок 2.5 – Распределение элементов в группах черных и горючих сланцев (Пунанова по материалам [440])

В Таблице 2.8 нами приведены типоморфные элементы в сланцах Прибалтики, России, Украины, Белоруссии, Таджикистана, Узбекистана и Казахстана, выделенные по проведенным подсчетам коэффициента концентрации Q_i и Q_i^A (по аналитическим данным [192; 193]). Можно отметить, что сланцы отличают высокие концентрации МЭ, значительная часть которых превышает кларковые. Наиболее высокие содержания МЭ установлены для горючих сланцев Средней Азии: на Байсунском месторождении и ряде месторождений сузакского горизонта, где сумма МЭ (5–7 кг/т) в 5 раз выше среднего, а содержание Мо и V превышает 1000 г/т.

На Байсунском месторождении (палеоген) содержания большого количества МЭ (в расчете на сухое вещество сланца) превышает их кларки: Yb, Co, Be, Ni, V, Ag, Mo, Re, причем подсчитанные нами величины Q_i достигают очень больших значений: для Re – 500, для Mo – 692, для Ag – 143. Несколько ниже, но также очень высоки величины Q_i для сузакского сланца (Таджикистан, ордовик). В этих сланцах содержания Zn, V, Ni, Ag и Mo также значительно выше кларков. Максимальные величины Q_i характерны для Ag – 71 и Mo – 461. Данные по содержанию Re в этих сланцах отсутствуют. Сланцы Украины и Белоруссии содержат меньшее количество типоморфных элементов в расчете на сухое вещество. При пересчете на золу (минеральное вещество) большее количество МЭ попадает в ранг типоморфных, т.к. величины Q_i^A становятся значительно выше. Так, на Байсунском месторождении Q_i^A для Mo составляет 1225, для Ag – 253, для Re – 885, а в сланцах из сузакского горизонта величины Qi^A равны для Мо 816, а для Ag 126. Содержания Re также очень высоки (в золе и на сухой вес) в кукерситах Прибалтики и горючих юрских сланцах Волжско-Печорской провинции, достигая величин соответственно 885 и 500 (Qi^A) [429; 430]. Сопоставление содержаний МЭ в сланцах различного возраста показывает, что четкой связи с возрастом сланценосных формаций выявить не удается. Это объясняется влиянием других факторов, а именно фациальным типом осадков и геоструктурным положением сланценосного бассейна. Максимальное содержание МЭ в горючих сланцах часто приурочено к платформенным формациям (битуминозным породам доманика Русской платформы, баженовской свите Западной Сибири), однако и некоторые глинисто-сланцевые формации геосинклинальных областей также могут быть обогащены МЭ (Байсунское месторождение Узбекистана, сузакские сланцы Таджикистана). Такая приуроченность повышенных концентраций МЭ в каустобиолитах связана с тем, что именно в указанных бассейнах или их частях создавались благоприятные возможности как для сингенетичного (с максимальным проявлением транспортных, ресурсных, барьерных, средообразующих и других функций живого и ОВ), так и для эпигенетичного (температурные, гидротермальные, геодинамические) накопления МЭ в изученных каустобиолитах.

Таблица 2.8 –	- Классификация	типоморфных N	ИЭ в сланцах	различных	регионов	(Шпирт,	Пуна-
нова [429])							

	Типо	морфные МЭ
Месторождение, регион, возраст	на сухую массу	на минеральное вещество
	Qi>1,4	$Q_i^A > 2,0$
Прибалтийский бассейн	Sc, Ag, Mo, Hg, Re	<i>Sc</i> , Ag, Mo , Hg, Re
(кукерситы), ордовик		
Волжско-Печорская провинция,	Zn, Pb, Hg, Mo, Ag,	Mn, Ge, Zn, <i>Pb</i> , Hg, Mo , Ag,
юра	Sc, Re	Sc, Re
Минелитовые сланцы	V, Zn, Pb, Cu, Mo, Ag	Zn, <i>Pb</i> , Cu, Mo , Ag
Карпат,палеоген		
Болтышское месторождение	Zr, Sn, Pb, Sc	Ge, Zr, Sn, Pb, Sc
(Украина), палеоген		
Новодмитровское месторождение	—	-
(Украина), палеоген		
Туровское месторождение	Ag, Mo, Pb, W	Ag, Mo, <i>Pb</i> , W
(Белоруссия), девон		
Байсунское месторождение	Pb, Ga, Ge, Cr, Yb, Co,	Pb, Ga, Ge, Cr, Yb, Co, Be, Ni,
(Узбекистан), палеоген	Be, Ni, V, Ag, Re, Mo	V, Ag, Re, Mo
Сузакский горизонт	Cr, Co, Ga, Pb, Cu, Ge,	Cr, Co, Ga, <i>Pb</i> , Cu, Ge, Zn, V,
(Таджикистан), палеоген	Zn, V, Ni, Ag, Mo	Ni, Ag, Mo
Кендерлыкское месторождение	Mn, Mo, Hg, Ag, Sc	Sn, Mn, Mo, Hg, Ag, <i>Sc</i>
(Казахстан), карбон		

Примечания. Жирным шрифтом выделены типоморфные элементы в расчете на минеральное вещество сланцев практически всех бассейнов: Мо, Аg; курсивом – многих: *Sc, Pb*. МЭ показаны в порядке возрастания величины Q_i и Q_i^A.

На основании 961 анализа нефтей автором было вычислено среднее содержание элементов в нефтях отдельных нефтегазоносных территорий, определены пределы колебаний и средние по всем НГБ для нефтей из палеозойских, мезозойских и кайнозойских отложений [313; 317]. В обобщенном виде весь фактический материал изображен в виде диаграммы (Рисунок 2.6), на которой показано распределение ранжированных 19 элементов в наиболее рудоносных нефтях месторождений бывшего СНГ. Максимальное содержание определенного элемента в нефти выражено высотой столбца, в поле которого вписаны регионы с максимальными и высокими содержаниями этого элемента в нефти.



Рисунок 2.6 – Распределение максимальных концентраций 19 элементов в наиболее рудоносных нефтях России и бывших республик СССР (Пунанова [317])

Основываясь на данных приведенного графика, можно разделить элементы по их содержаниям в нефтях на три группы. 2. Элементы, содержание которых в нефтях колеблется от 10 до 1 г/т – Cr, Pb, Co, As, Se.

3. Элементы, содержание которых меньше 1 г/т – Hg, Ge, Sn, Sb, Sc, Mo, La.

Анализ фактического материала позволил дать оценку содержаний МЭ в нефтях месторождений большинства НГБ и выявить залежи с повышенными концентрациями промышленно важных металлов. Это нефти месторождений Прикаспия (Бузачинская группа поднятий – месторождения Каражанбас, Бузачи, Жалгизтюбе), Волго-Урала (Татария, Башкирия, Ульяновская область – месторождения Зимницкое, Уратьма, Шавьяды), Тимано-Печоры (месторождения Ярега, Западныый Тэбук, Средняя Макариха, Салюка), Южно-Таджикской впадины (месторождения Хаудаг, Кокайты).

По сравнению с другими каустобиолитами, как отмечено выше, минеральное вещество нефтей наиболее обогащено МЭ и характеризуется максимальным числом типоморфных МЭ. Оно отличается от углей и сланцев как числом всех типоморфных МЭ, так и количеством МЭ, характерных только для одного вида каустобиолита. В Таблицах 2.9 и 2.10 приведены типоморфные элементы в минеральном веществе нефтей месторождений осадочных бассейнов различного геоструктурного типа (бассейны древних и молодых плит и гетерогенные), характеризующихся палеозойским, мезозойским и кайнозойским возрастом вмещающих отложений. МЭ в таблицах показаны в порядке возрастания величины QiA, жирным шрифтом отмечены V и Ni – генетически важные элементы нефтей. В отличие от сланцев и углей минеральное вещество нефтей обогащается МЭ по сравнению с глинами значительнее. Максимальное количество МЭ попадает в интервал $Q_i^A = 10-100$, также достаточно много элементов имеет значение Q_i^A от 100 до 1000. Минеральное вещество нефтей палеозойского возраста некоторых регионов содержит значительные количества V и Ni. Так, по V величина Qi^A для палеозойских нефтей Волго-Урала составляет 1246, Тимана – 881,5. Эти величины для нефтей из мезозойских и кайнозойских отложений существенно ниже, колеблясь для нефтей различных регионов от 2,3 (Мангышлак) до 96,1 (Дагестан).

Однако не всегда нефти палеозойских отложений имеют такие высокие величины Q_i^A, а нефти мезозойских и кайнозойских – низкие. Нефти девонских отложений Припятской впадины также характеризуются низкими содержаниями МЭ, а нефти кайнозоя Южно-Таджикской депрессии – очень высокими. В одновозрастных вмещающих отложениях нефти могут значительно различаться по концентрации МЭ, тогда как в тектонически однородных регионах, характеризующихся сходством степени мобильности территории и близким онтогенезом (см. гл. 5), нефти даже разновозрастных отложений имеют близкие концентрации МЭ.

Таблица 2.9 – Классификация МЭ в зависимости от степени их концентрирования в минеральном веществе нефтей различных регионов, отличающихся возрастом вмещающих отложений (разработана автором)

	Класс микроэлементов по величине Q _i ^A								
Район исследования	Ι	II	III	IV					
	2–10	10-100	100-1000	> 1000					
He	ефти из отложений пал	еозойского возра	ста						
Центральная часть		7	DI D. C. N.	X7					
Волго-УральскогоНГБ	Sr, Cr	Zn, Cu	Pb, Br, Sn, Ni	V					
Саратовско-Волго-	Cr, Na, Sr, Cu	Pb, Co, Mo, Ni	V	_					
градское Поволжье									
Тимано-Печорский НГБ	Ga	Mo, Cu, Co, Zn	Ni, Pb, V	_					
Днепровско-Донецкая	As, Sn	Pb, Cu, Mo, Ag,	V	_					
впадина	,	Zn, Ni							
Припятский прогиб	Co, Cr	V, Cu, Ni	_	_					
Нефти из отложений мезозойского возраста									
Западная Сибирь	Mn, Cr, Ba	Sr, Cu, V, Ni	-	_					
Эмбенский район	Cr, Pb, Na, V	Cu, Sr, Ni	Sn	_					
Мангышлак	Sr, V, Cu, Pb, Cr, Co	Mo, Zn, Sn	Ni	_					
Ферганская впадина	Cr, Mo	Co, Cu	V, Ni, Zn	Pb					
Бухаро-Хивинская	D. C.	Co, Cu, Ag, As,							
область	Ba, Sn	Mo, V, Pb	Zn, Ni						
Южный Дагестан	Cr, Ag, Co	Pb, V	Cu, Ni	_					
Терско-Сунженская	C.r.	Sr. V. N. Cu							
область	Cr	Sr, v , N , Cu		_					
Не	ефти из отложений кай	нозойского возра	ста						
Терско-Сунженская	Sr Na Cr Co	V	Cu Ni						
область	51, Na, CI, CO	v	Cu, M	_					
Южный Дагестан	Sn, Co	Pb, Ag, V	Ni, Cu	—					
Азербайджан (место-									
рождения Апшеронс-	V	Co, Cu, Ni	—	_					
кого полуострова)									
Азербайджан (морские	Ba Sr Cr Ph Cu	V Zn	Co Mo Ni	_					
месторождения)	Du, 51, C1, 10, Cu	•, 211	00, 100, 10						
Ферганская впадина	Na, Cr, Sr, Mo	Co, Cu	Zn, V, Sn, Ni, Pb	—					
Южно-Таджикская де-		Ph Ag Sn Cu							
прессия (бухарские	Zn, Co, Sr, Na	Δs	V, Ni, Mo	_					
слои)		113							
Южно-Таджикская де-	Na Sr Zn Sn	Cu, As, Pb, Co,	Mo Ni	_					
прессия (алайские слои)	1 (a, 51, 2/ll, 5/l	V	1110, 111	_					
Западная Туркмения	Na, Ba, Cr, Sr	Pb, Cu, V, Sn,	-	-					
		Co, Zn, Ni							
Сахалин	Mn, Sr, Cu	Cr, Zn	Co, V	Ni					

	Класс м	икроэлементов п	о величине Qi ^A	ł						
Район исследования	Ι	II	III	IV						
	2–10	10-100	100-1000	> 1000						
	Плиты древі	ние								
Центральная часть	Sr. Cr	Zn Cu	Pb, Br, Sn,	V						
Волго-Уральского НГБ	51, CI	ZII, Cu	Ni	v						
Тимано-Печорский НГБ	Ga	Mo, Cu, Co, Zn	Ni, Pb, V							
Окр	Окраинные части древних плит									
Саратовско-Волгоградское	Cr Na Sr Cu	Ph Co Mo Ni	V							
Поволжье	CI, Na, SI, Cu	1 0, C0, M0, M	v	_						
	Впадины древних	х плит								
Днепровско-Донецкая	As Sp Co Cr	Pb, Cu, Mo, Ag,								
и Припятская впадины	As, Sii, Co, Ci	Zn, Ni, V	—	—						
Плиты молодые										
Западно-Сибирский НГБ	Mn, Cr, Ba	Sr, Cu, V, Ni	—	_						
Молодые плиты, граниче	ащие с альпийскил	ми складчатыми с	сооружениями	!						
Бухаро-Хивинская область	Ba, Sn	Co, Cu, Ag, As, Mo, V, Pb	Zn, Ni	_						
Впадин	ы эпиплатформе	нных орогенов								
Ферганская впадина	Na, Cr, Sr, Mo	Co, Cu	Zn, V, Sn, Ni	Pb						
Южно-Таджикская депрессия	Zn Co Sr Na	Pb, Ag, Sn, Cu,	V Ni Mo							
(бухарские слои)	ZII, CO, SI, Na	As	v, 1(1, 1/10							
	Складчатые об	ласти								
Внутрискладча	тые впадины и в	падины островны.	х дуг							
Южно-Каспийская впадина	V	Co, Cu, Ni	_	_						
Сахалин	Mn, Sr, Cu	Cr, Zn	Co, V	Ni						
Геосинкл	инальный борт к	раевого прогиба								
Терско-Сунженская,	Sr, Sn, Na, Cr,	Ph Ag V	Cu Ni							
Дагестанская области	Со	10, Ag, v	⊂u, 1 1							

Таблица 2.10 – Типоморфные МЭ в зависимости от степени их концентрирования в минеральном веществе нефтей различных тектонических областей (разработана автором)

Примечание. В Таблицах 2.9 и 2.10 элементы показаны в порядке возрастания величины Q_i^A.

Анализ таблиц свидетельствует о том, что нефти с высокими величинами Q_i и Q_i^A характерны для центральных частей древних и молодых плит (Волго-Урал, Западная Сибирь), впадин эпиплатформенных орогенов (Ферганская, Южно-Таджикская), а с низкими – для нефтей окраинных впадин в теле древних и молодых плит (Нижнее Поволжье, Бухаро-Хивинская область). То есть, анализ распределения МЭ в каустобиолитах сланценосных и нефтегазоносных бассейнов и классификация в них типоморфных МЭ по величине коэффициента их концентрирования свидетельствует о следующем.

Максимумы накопления МЭ по величинам Q_i и Q_i^A в сланцах часто приурочены к плитным формациям (битуминозным породам доманика (Русской) Восточно-Европейской платформы), однако и некоторые глинисто-сланцевые формации геосинклинальных областей также могут быть обогащены МЭ (Байсунское месторождение Узбекистана, сузакские сланцы Таджикистана). Нефти, обогащенные МЭ, выявлены в центральных частях древних и молодых плит и во впадинах эпиплатформенных орогенов. Разброс и разнообразие содержаний V и Ni в нефтях, а также связь концентраций элементов с физико-химическими свойствами нефтей мы показали на картах плотности нефтей, содержаний V, Ni, серы, смол и асфальтенов в нефтях.

На Рисунках 2.7 и 2.8 указаны средние арифметические содержания V и Ni для отдельных районов, рассчитанные нами по литературным источникам [313] с учетом положения этих нефтей в разрезе. Мы выделили в каждом районе нефти нижней и верхней частей нефтеносного разреза.



Рисунок 2.7 – Концентрация ванадия в нефтях различных регионов бывшего СССР (Пунанова, Гуляева [326])

а). Нефти нижней части нефтеносного разреза;

б) нефти верхней части нефтеносного разреза.

Концентрация ванадия в г/т: 1 – 50–300; 2 – 2–50; 3 – 0,5–2,0; 4 – 0,1–0,5.

Контуры нефтегазоносных территорий с вмещающими отложениями (цифрами обозначена средняя величина параметра): 5 – палеозойского возраста; 6 – мезозойского возраста; 7 – кайнозойского возраста.

Нефтегазоносные территории: I – Центральная часть Волго-Уральской области; II – Тимано-Печорский бассейн; III – Рязано-Саратовская впадина и восточный склон Воронежского свода (Нижнее Поволжье); IV – Эмбинский район; V – Днепровско-Донецкая впадина; VI – Припятская впадина; VII – Челябинский грабен; VIII – Западно-Сибирская платформа; IX, X – Туранская платформа (IX – Мангышлак; X – Юго-Западный Узбекистан); XI – Скифская платформа (Прикумско-Сухокумский район); XII – геосинклинальный борт Предкавказского краевого прогиба (Западное Предкавказье, Дагестан, Терская область); XIII – Ферганская впадина; XIV – Туркмения; XV – Южно-Каспийская впадина (Азербайджан); XVI – Южно-Таджикская депрессия.



Рисунок 2.8 – Концентрация никеля в нефтях различных регионов бывшего СССР (Пунанова, Гуляева [326])

а). Нефти нижней части нефтеносного разреза;

б) нефти верхней части нефтеносного разреза.

Концентрация никеля в г/т: 1 – 20–50; 2 – 7,5–20; 3 – 0,5–7,5; 4 – 0,075–0,5.

Остальные условные обозначения см. на Рисунке 2.7.

В Волго-Уральском, Тимано-Печорском НГБ и Припятской впадине к нижнему нефтеносному комплексу отнесены девонские отложения, в Днепровско-Донецкой впадине – каменноугольные отложения, в Эмбе – пермо-триасовые, юрские и меловые отложения, на Скифской, Туранской, Западно-Сибирской платформах, в Предкавказье (геосинклинальный борт краевого прогиба) и Ферганской впадине – мезозойские отложения.

К верхнему нефтеносному комплексу в центральной части Урало-Поволжья отнесены каменноугольные и пермские отложения, в Нижнем Поволжье – каменноугольные отложения, в Днепровско-Донецкой впадине – пермские отложения, в Западном Предкавказье, Туркмении, Южно-Таджикской депрессии, Ферганской и Южно-Каспийской впадинах – кайнозойские отложения.

При рассмотрении карт можно видеть, что возраст вмещающих нефть отложений не влияет на накопление МЭ. Нефти как палеозойских, так и мезозойских и кайнозойских отложений характеризуются достаточно широким диапазоном изменения концентраций V и Ni; в каждом районе нефти нижней части нефтеносного разреза отличаются пониженными содержаниями этих элементов по отношению к нефтям верхней части нефтеносного разреза.

Нижние части нефтеносного разреза в большинстве нефтегазоносных регионов залегают на глубине от 2000 до 4000 м и характеризуются хорошей изоляцией нефтей от агентов поверхностного окисления. Среди нефтей нижних горизонтов осадочного чехла в указанных районах повышенными содержаниями V и Ni выделяются нефти большинства нефтегазоносных областей Урало-Поволжья, за исключением Рязано-Саратовской впадины и восточного склона Воронежского свода, а также нефти Западной Сибири (см. Рисунки 2.7 и 2.8). Низкими содержаниями этих элементов характеризуются нефти Эмбы, Прикумско-Сухокумского района, Мангышлака, Ферганы, Юго-Западного Узбекистана, всего Предкавказья, Челябинского грабена, Днепровско-Донецкой и Припятской впадин. Таким образом, повышенные концентрации V и Ni имеют нефти платформенных областей. Особенно низкими концентрациями ванадия и никеля отличаются нефти геосинклинального борта краевых прогибов, впадин как в теле древних плит (Припятская и Днепровско-Донецкая), так и сформировавшихся по разломам в теле молодых плит (Челябинский грабен), а также нефти впадин в пределах постплатформенного орогена (Ферганская). Низкие содержания V и Ni имеют также нефти Скифской и Туранской платформ, т.е. молодых плит, граничащих с альпийской геосинклиналью, а также нефти Прикаспийской впадины, т.е. граничной зоны Восточно-Европейской платформы.

Таким образом, нефти нижних горизонтов осадочного чехла тектонически активных областей характеризуются пониженными содержаниями V и Ni, а также других МЭ. Вероятнее всего, это можно объяснить большой подвижностью нефтей, длительными и частыми их перемещениями в этих зонах и потерями ими на путях миграции МЭ, приуроченных к тяжелым асфальтово-смолистым компонентам, и при этом хорошей изоляцией нефтей от агентов поверхностного окисления, а также их образованием в зонах повышенного катагенного фактора (при жестких термобарических условиях).

Нефти верхней части нефтеносного разреза по условиям залегания резко отличаются от нефтей нижней части нефтеносного разреза. В районах альпийской складчатости, где интенсивность движения нефтей была наиболее высокой, а условия консервации скоплений нефти и газа в верхней части разреза не обеспечивали надежной изоляции их в пределах осадочной толщи, возможны явления перетока флюидов из нижних горизонтов в верхние. В то же время большая раскрытость недр позволяла улетучиваться наиболее легким и наиболее подвижным компонентам нефти, и агенты гипергенеза оказывали на нее значительное действие. Этот вывод подтверждается картами концентраций V и Ni по нефтям верхних горизонтов осадочного чехла (см. Рисунки 2.7 и 2.8). Если сравнивать нефти верхней и нижней частей нефтеносного разреза одного региона (т.е. нефти с разной глубины и с различной степенью изоляции), то почти во всех регионах нефти верхней части разреза содержат больше V и Ni по сравнению с нефтями нижней части разреза. Кроме того, нефти Урало-Поволжья имеют наиболее высокие концентрации этих элементов. Концентрации V и Ni в нефтях кайнозойских отложений альпийских складчатых областей (Предкавказье, Дагестан, Терская область) обладают наименьшей устойчивостью, что является, вероятно, отражением степени раскрытости недр, хотя разница в концентрациях их в платформенных и складчатых районах в большинстве случаев сохраняется также отчетливо, как и для нефтей из нижних горизонтов осадочного чехла. Только в одном случае нефти из кайнозойских отложений Южно-Таджикской депрессии приближаются к концентрациям МЭ к нефтям палеозойских отложений Русской платформы. Месторождения нефти в Южно-Таджикской депрессии расположены на небольшой глубине (до 300 м) и приурочены к узким гребневидным складкам, разбитым разрывными нарушениями; нефти этих месторождений характеризуются большой потерей легких фракций.

На Рисунках 2.9, 2.11 и 2.12 изображены карты средних концентраций серы, смол, асфальтенов; на Рисунке 2.10 показана плотность нефтей нижней и верхней частей нефтеносного разреза. Нефти, испытавшие большие перемещения (за исключением утяжеленных за счет потери легких фракций нефтей), характеризуются низкой плотностью, обычно малой сернистостью, пониженными содержаниями смол и особенно асфальтенов.



Рисунок 2.9 – Концентрация серы в нефтях различных регионов бывшего СССР (Пунанова, Гуляева [326])

a). Нефти нижней части нефтеносного разреза; б) нефти верхней части нефтеносного разреза. Концентрация серы в %: 1 – 3–4,5; 2 – 1,5–3,0; 3 – 0,5–1,5; 4 – 0–0,5. Остальные условные обозначения см. на Рисунке 2.7.



Рисунок 2.10 – Плотность нефтей различных регионов бывшего СССР (Пунанова, Гуляева [326])

а). Нефти нижней части нефтеносного разреза; б) нефти верхней части нефтеносного разреза. Плотность нефтей в г/см³:1 – 0,90–0,95; 2 – 0,85–0,90; 3 – 0,80–0,85; 4 – 0,75–0,80. Остальные условные обозначения см. на Рисунке 2.7.



Рисунок 2.11 - Содержание смол в нефтях различных регионов бывшего СССР (Пунанова, Гуляева [326]

а). Нефти нижней части нефтеносного разреза; б) нефти верхней части нефтеносного разреза. Содержание смол, в %: 1 -> 15; 2 - 10-15; 3 - 6-10; 4 - 2-6; 5 - 0-2.

Остальные условные обозначения см. на Рисунке 2.7.



Рисунок 2.12 – Содержание асфальтенов в нефтях различных регионов бывшего СССР (Пунанова, Гуляева [326])

а). Нефти нижней части нефтеносного разреза;

б) нефти верхней части нефтеносного разреза. Содержание асфальтенов в %: 1 → 5; 2 − 3−5; 3 − 2−3; 4 − 1−2; 5 − 0−1.

Остальные условные обозначения см. на Рисунке 2.7.

Таким образом, подтверждается мысль многих исследователей, что состав нефтей должен зависеть от геологической обстановки. Наиболее ясно она была сформулирована О.А. Радчен-ко, что химическая характеристика нефтей является функцией геологической истории региона [337].

2.3. Особенности накопления в нафтидах V и Ni и их металлопорфириновых комплексов

Рассмотрим несколько подробнее закономерности содержания V и Ni в нефтях и их соотношения. Это основные и хорошо изученные элементы нефти, составляющие иногда до 60% ее золы. В геохимических исследованиях придается особое значение этим элементам (Л.А. Гуляева, С.М. Катченков, И.С. Гольдберг, В.А. Чахмахчев, С.А. Пунанова, Ф.Р. Бабаев, F. Gallaraga и др. [23; 24; 32; 118; 119; 178; 179; 314; 469; 489; 491] и др. (см. гл. 1). Нефти отдельных нефтегазоносных областей и/или нефти отдельных нефтегазоносных комплексов по содержанию V, Ni, их МПК и соотношениям этих элементов создают устойчивые геохимические типы – металлогенические провинции. Отношение V/Ni, так же, как и абсолютные концентрации этих элементов, используются как корреляционный параметр при сопоставлении нефть – нефть, нефть – OB пород и как генетический индикатор, поскольку они характеризуют окислительновосстановительную среду нефтеобразования, фациально-генетический тип исходного OB и наиболее тесно связаны с физико-химической характеристикой нефтей. Высокая корреляция между содержанием в нефтях V, S, смол и асфальтенов, показана на Рисунке 2.13. При построении графика нами были использованы данные по отдельным нефтегазоносным районам с учетом возраста вмещающих отложений [197; 313]. Такая же тесная связь между этими параметрами свойств нефтей была выше нами проиллюстрирована на схематических картах (см. Рисунки 2.7–2.12).

Битумоиды, извлекаемые из пород с сапропелевым типом OB, содержат V и Ni существенно больше и при явном преобладании V над Ni (V/Ni > 1), чем битумоиды из отложений с примесью гумусовой органики. Последние обогащены Fe и имеют пониженные концентрации V и Ni с преобладанием Ni над V (V/Ni < 1) [24; 32; 160; 196; 199; 206; 317; 320] и др. Палеозойские отложения Волго-Уральской, Тимано-Печорской и некоторых областей Прикаспия представлены преимущественно морскими образованиями с сапропелевым типом ОВ так же, как и баженовская свита Западной Сибири. Битумоиды и нефти этих отложений обогащены V и Ni, а отношение V к Ni выше 1. Мезозойские и кайнозойские отложения Предкавказья, Средней Азии, Западной Сибири и некоторых других регионов содержат ОВ как чисто гумусового типа, так и сапропелевого, но с существенной примесью гумусовой компоненты. Нефти и битумоиды характеризуются пониженными содержаниями V и Ni, а их отношение, как правило, ниже единицы. Приведенные данные свидетельствуют о том, что изменение величины отношения V к Ni в нефтях и битумоидах нефтевмещающих пород происходит согласованно, то есть с уменьшением отношения в битумоидах оно уменьшается и в нефтях, и наоборот. Такая согласованная картина изменения отношения V к Ni в нефтях и битумоидах объясняется соответствием состава МЭ нефтей господствующему типу РОВ нефтематеринских отложений (Таблица 2.11).

По данным Т.В. Белоконь [36; 37], существует аналогичная зависимость концентраций Vp и Nip в OB нефтепроизводящих толщ от различных факторов (Т.В. Белоконь было изучено несколько сотен образцов OB пород более 10 НГБ мира), главным из которых является тип OB. В гумусово-сапропелевом OB по сравнению с сапропелевым, в целом, снижается концентрация как Vp, так и Nip, а отношение Vp/Nip < 1. В сапропелевом OB наблюдается обратная зависимость. Условия седиментогенеза также влияют на концентрацию МПК в породах. Максимальные содержания МПК зафиксированы для морских относительно глубоководных условий осадконакопления, при этом Vp/Nip > 1.



Рисунок 2.13 – Зависимость между средними содержаниями в нефтях ванадия – огива, серы, смол и асфальтенов – субогивы (Пунанова [313])

Условные обозначения на Рисунке 2.13.

Нефтегазоносные районы и возраст продуктивных отложений: 1 – Иркутская обл., V-R; 2 – Камчатка, Кz; 3 – Западное Предкавказье, Mz; 4 – Фергана, Mz; 5 – Мангышлак, Mz; 6 – Прикумский район, Mz; 7 – Припятская впадина, Pz; 8 – Юго-Западный Узбекистан, Mz; 9 – Азербайджан, Kz; 10 – Челябинский грабен, Mz; 11 – Минусинская впадина, Pz; 12 – Западная Туркмения, Kz; 13 – Днепровско-Донецкая впадина, Pz; 14 – Сахалин, Kz; 15 – восточный склон Воронежского свода, D; 16 – Дагестан, Kz; 17 – Фергана, Kz; 18 – Рязано-Саратовская впадина, D; 19 – Эмба, Mz; 20 – Дагестан, Mz; 21 – Западное Предкавказье, Kz; 22 – Терская область, Kz; 23 – восточный склон Воронежского свода, C; 24 – северный склон Пермско-Башкирского свода, C; 25 – Рязано-Саратовская впадина, C; 26 – восточный склон Русской платформы, D; 27 – Татарский свод, D; 28 – Западная Сибирь, Mz; 29 – Жигулевско-Оренбургский свод, D; 30 – северный склон Пермско-Башкирского свода, P; 31 – Жигулевско-Оренбургский свод, C; 32 – Жигулевско-Оренбургский свод, P; 33 – Верхнекамская впадина, C; 34 – Пермско-Башкирский свод, C; 35 – восточный склон Русской платформы, C; 36 – Предуральский прогиб, P; 37 – Серноводско-Абдулинская впадина, P; 38 – Пермско-Башкирский свод, C; 39 – Татарский свод, C; 40 – Бирская седловина, D; 41 – Бирская седловина, C; 42 – Таджикская депрессия, Kz.

Таблица 2.11 – Отношение ванадия к никелю в нефтях и хлороформенных битумоидах и тип рассеянного органического вещества (Пунанова, Катченков [328])

НГБ	Возраст вмешаюших	Тип ОВ	V/Ni в нефтях	V/Ni в битумоилах
	отложений		1	
Западно-Сибирский	J_3-K_1	сапропелевый	2,60	3,90
Западно-Сибирский Южно-Мангышлакский	J ₁₋₂ J ₂	гумусовый сапропелево- гумусовый	0,73 0,05–0,17	0,04 0,20
Тимано-Печорский	P_1 C_2	сапропелевый сапропелевый	1,52 1,0	1,0 1,8
	D_{1-2}	сапропелевыи	1,43–2,01	1,/

При переходе от морских глубоководных к мелководным и прибрежно-морским условиям содержание порфиринов снижается, и начинают преобладать Nip. Сопоставление содержания МПК в битумоидах с геохимическими фациями и обстановками диагенеза позволило отметить, что они характерны для восстановительных условий. В слабо-восстановительных и окислительных обстановках, как правило, содержание порфиринов гораздо ниже [37]. Аналогичные суждения по поводу влияния условий диагенеза на формирование МПК и характера их соотношений была аргументирована в ряде статей зарубежных авторов [479–481].

Интересные результаты были получены американскими исследователями при изучении факторов, контролирующих обогащение битумоидов пород V и Ni [479; 480]. По их данным, в битуминозных экстрактах из различных типов осадочных пород разного геологического возраста и разных регионов концентрации V и Ni изменяются в очень широком диапазоне – от 0,2 до 4760 г/т и от 7 до 1240 г/т соответственно. Обогащение V и Ni (с концентрациями выше 100 г/т) отмечается в битумоидах, связанных с керогеном I и II типов (фито- и зоопланктон и микроорганизмы морского генезиса – II тип; водоросли озерных фаций – I тип). В битумоидах, связанных с керогеном III типов (фито- и зоопланктон у микроорганизмы морского генезиса – II тип; водоросли озерных фаций – I тип). В битумоидах, связанных с керогеном III типа (высшая наземная растительность континентальных фаций), кон-

центрации V и Ni < 100 г/т. Считается общепризнанным, что процесс накопления Vp и Nip комплексов протекает интенсивно в восстановительной среде в обстановке сероводородного заражения. Именно такие условия преобразования характерны для OB доманиковых фаций. В горючих сланцах морского генезиса, для которых исходным послужил водорослевый планктоногенный материал, отмечается самое высокое содержание порфиринов [36; 99; 232; 348; 469; 482 и др.].

Пропорциональность V и Ni в нефтях может быть связана не только с типом исходного для нефтеобразования OB, но и с окислительно-восстановительными процессами, протекающими в осадке в диагенетическую стадию литификации. Так, по данным [479; 480] обогащенность нефтей V и его преобладание над Ni или наоборот объясняется различиями обстановки осадконакопления нефтематеринских пород. Приводимые автором Eh-Ph диаграммы позволяют выявить факторы, контролирующие отношения металлов в нефтях и их связь с содержанием серы. Для объяснения характера изменения содержания V и Ni в нефтях M.D. Lewan [479] предложил три режима (Рисунок 2.14 а, б). Режим I характеризуется условиями, при которых Ni⁺² реакционноспособен, однако V в этой обстановке не удобен для связывания из-за своего пятивалентного состояния (Рисунок 2.14 б). Нефти, генерированные ОВ нефтематеринских пород, отлагавшихся в условиях этого режима (Рисунок 2.14 а), будут иметь величину отношения V/(V+Ni) меньше 0,1 и низкое содержание S (ниже 1%). Режим II отвечает условиям, при которых Ni⁺², т.е. никелевые катионы, и катионы V связаны частично с метастабильными сульфидными ионами. В таком режиме осадконакопления материнской толщи могут быть образованы нефти с низким содержанием S и значениями V/(V+Ni) от 0,1 до 0,90. Режим III представляет условия, при которых ванадил и трехвалентные катионы V реакционноспособны, но Ni⁺² уже частично связан при сульфидном комплексообразовании. В таких условиях ОВ нефтематеринских толщ может быть источником нефтей с высоким содержанием S и высоким отношением V/(V+Ni) > 0,5.

Близкие суждения по поводу концентрации V в нефтях и OB пород высказал И.В. Гончаров [101], считая, что основным фактором накопления V в нафтидах является не столько исходный тип OB (гумусовое или сапропелевое, морское или континентальное), сколько условия его преобразования на стадии седиментогенеза и диагенеза: восстановительная обстановка способствует сохранению V. Так, было показано, что асфальтены и смолы нефтей из окисленного OB практически не содержат четырехвалентный ванадий, тогда как в асфальтенах нефтей из восстановленного OB, было обнаружено его высокое содержание.





Рисунок 2.14 – Взаимосвязь между ванадием и никелем в нефтях как функция окислительновосстановительных условий осадконакопления [479]

(а) – соотношение ванадия и никеля в нефтях как функция концентрации в них серы;

(б) – диаграммы Eh-pH для ванадия и никеля и зоны стабильности этих элементов;

I, II, III – режимы стабильного существования элементов, выведенные из диаграмм Eh-pH.

(a)

Б. Тиссо и Д. Вельте [381] с использованием многочисленных источников представили содержание V и Ni в 175 нефтях различных регионов мира (Рисунок 2.15).



Рисунок 2.15 – Содержание ванадия и никеля в 175 нефтях различного происхождения [381]

На графике фиксируются регионы нефтей с высоким содержанием V и отношением V/Ni > 1 и с низким содержанием V и преобладанием Ni над V – V/Ni < 1. Нефти первого типа высокосернистые, тяжелые с высоким содержанием асфальтово-смолистых компонентов. Этот тип характерен для палеозойских нефтей Волго-Уральской области, нижнемеловых нефтей Альберты, Канады (формация Меннвилл), меловых нефтей Мексики, меловых и третичных нефтей Ближнего Востока, третичных нефтей Венесуэлы. Второй тип представлен низкосернистыми нефтями дельтовых песчано-глинистых отложений. Это: палеозойские нефти Северной Африки, меловые нефти Альберты (группа Колорадо и Пост-Колорадо), меловые и третичные нефти

Западной Африки, третичные нефти Австралии и Индонезии. Как видно из рисунка, и как отмечалось нами ранее (см. раздел 2.2), не всегда палеозойские нефти богаты V, а мезокайнозойские – им обеднены. Вполне вероятно, что окислительно-восстановительные условия осадконакопления играют немаловажную роль в процессах концентрирования этих металлов.

Анализ фактического материала по распределению содержаний V и Ni и их отношениям в нефтях из отложений крупных стратиграфических подразделений – палеозоя, мезозоя и кайнозоя показывает устойчивую тенденцию к уменьшению их концентраций, а также к снижению отношения V к Ni в нефтях от палеозойских отложений к кайнозойским. Установленная закономерность прослеживается не только по нефтям месторождений бывшего СНГ, но и по нефтям месторождений США. В Таблице 2.12, составленной нами по данным H.L. Hyden [475], показано содержание и отношение этих двух металлов в нефтях различного возраста североамериканского континента. Достаточно наглядно характер изменения содержаний V и Ni в нафтидах иллюстрирует Рисунок 2.16, где, несмотря на некоторые отмеченные выше исключения, нефти палеозойских, мезозойских и кайнозойских отложений четко дифференцированы по содержанию V, Ni и их соотношению.

Рогнон	Pz			Mz			Kz		
ГСГИОН	V	Ni	V/Ni	V	Ni	V/Ni	V	Ni	V/Ni
MUTROUTHIOUT	8,46	6,93	1.2	2,72	2,64	1.0			
мидконтинент	(31)	(31)	1,2	(3)	(3)	1,0	-	—	-
С Г	28,3	10,6	26	7,28	8,15	0.0	0,11	1,26	0,08
Скалистые горы	(30)	(30)	2,0	(21)	(21)	0,9	(8)	(8)	
Западное							7,0	16,8	0.4
Побережье		—	-	_	_	_	(9)	(9)	0,4

Таблица 2.12 – Концентрация (в % на золу) и соотношение V и Ni в золе нефтей из разновозрастных отложений месторождений США (Пунанова [320])

Примечание: в скобках указано число исследованных образцов.

Нами была высказана гипотеза о том, что причиной такого направленного снижения величины содержания V и Ni в нефтях, вероятно, могла послужить эволюция органического мира на Земле [328]. Ее следствием явилось завоевание суши высшими растениями и образование почв. При распространении по континентам высших растений, почвы, всё более обогащаясь гумусом, становились аккумулятором мигрирующих МЭ и постепенно приобретали роль барьера, препятствующего поступлению последних в бассейны седиментации. Кроме того, в составе первичных морских организмов и водорослей преобладают V и Ni по сравнению с наземными высшими формами живого вещества. С другой стороны, происходившее параллельно отмирание геосинклинального режима на планете существенно сокращало площадь выхода на поверхность основных и ультраосновных пород, являющихся основным поставщиком V и Ni в зону их экзогенной миграции.



Рисунок 2.16 – Соотношение ванадия и никеля в нефтях из отложений палеозойского (1), мезозойского (2) и кайнозойского (3) возрастов (Пунанова [320]) Линии отношений V/Ni: I – 5,0; II – 1,0; III – 0,5. Регионы: 1 – Тимано-Печорский; 2 – Волго-Уральский (центральная часть); 3 – Нижнее Поволжье; 4 – Днепровско-Припятский; 5 – Прибалтика; 6 – бассейн Скалистых Гор (США); 7 – Бузачинский свод; 8 – Южный Мангышлак; 9 – Бухаро-Хивинский; 10 – Западная Сибирь; 11 – Предкавказье; 12 – Апшеронский; 13 – Туркмения; 14 – Фергана; 15 – Южный Таджикистан (бухарские слои); 15а – Южный Таджикистан (алайские слои); 16 – Сахалин.

Однако причина изменения содержаний V и Ni в нефтях более сложна, чем, кажется на первый взгляд, и зависит не только от первичных процессов нефтегазообразования, но и также от вторичных процессов изменения нафтидов в залежах или на пути к ним: процессов миграции, катагенеза и гипергенеза (см. гл. 3, 4, 7). При этих процессах происходит перераспределение асфальтово-смолистых компонентов нефтей и связанных с ними MЭ – потеря при миграции и катагенетических преобразованиях и остаточное накопление при гипергенезе и биодеградации. В связи с тем, что V связан с более тяжелыми компонентами нефтей, чем Ni, изменяются их отношения. Кроме того, при биодеградации не исключена возможность вторичного накопления V в нефтях, что приводит к резко повышенному отношению V/Ni. Именно этими вторичными преобразованиями нафтидов объясняются те исключения из общего правила, которые мы наблюдаем в распределении V и Ni в нефтях некоторых регионов. Например, в ряде случаев в

нефтях палеозойских отложений с заведомо сапропелевым типом ОВ нефтематеринских пород наблюдаются пониженные концентрации V и Ni, а их отношение характеризуется значительной неустойчивостью. Так, в нефтях Прибалтики, Припятской впадины и Восточной Сибири отношение V/Ni меняется в пределах 0,2–1,5. Содержание V и Ni, в общем, понижено и нестабильно. Причиной неустойчивости распределения этих элементов в рассмотренных нефтях могут являться вторичные процессы изменения нефтей в залежах, в частности, процессы миграции. При этом происходят потери МЭ, связанные с сорбцией породами смолисто-асфальтеновых компонентов. Кроме того, как правило, потери V при миграции всегда выше, чем потери Ni. Это и ведет к снижению величины отношения V/Ni. Аналогичным образом, т.е. в сторону падения концентраций, изменяется состав МЭ и в процессе катагенеза.

С другой стороны, встречаются нефти мезозойских и кайнозойских отложений (Южно-Таджикская впадина, Бузачинский свод Западного Казахстана), которые характеризуются очень высокими концентрациями МЭ, особенно V и Ni и высоким отношением V/Ni. Скорее всего, это связано с процессами биодеградации, улетучиванием легких фракций, вторичным (возможно, бактериальным) окислением нафтидов и новообразованием ванадиевых соединений, в том числе и металлопорфиринов.

Таким образом, систематизация и анализ многочисленных исследований, проведенных по изучению распределения в нафтидах V и Ni, позволяют констатировать, что содержание этих двух металлов и их отношение:

- отражают фациально-генетический тип исходного OB;
- определяются параметрами Eh и pH обстановки осадконакопления;

• являются показателем процессов преобразований нафтидов ввиду их трансформации за счет миграции, катагенетических процессов и биодеградации;

• отражают результат эволюции органического мира на Земле.

2.4. Распределение МЭ по фракциям и компонентам нефти

МЭ в нефтях могут содержаться в виде неорганических примесей, попадающих в них вместе с пластовыми водами или из окружающих горных пород и в виде металлоорганических комплексов или соединений. Основная же масса металлов в нефтях находится в виде растворимых в углеводородах соединений [32; 924; 260; 467]. Приведены пять основных классов, в которых сгруппированы соединения МЭ нефтей, кроме металлопорфиринов: псевдопорфириновые структуры с измененным порфинным скелетом, тетрадентатные комплексы металлов с одним (хелаты) или несколькими (простые комплексы) лигандами, элементоорганические соединения, содержащие элемент-углеродную связь, соли нефтяных кислот, в том числе входящих в состав сложных молекул смол и асфальтенов, коллоидные частицы неорганической природы, сорбированные или связанные каким-либо другим образом с полициклическими системами наиболее высокомолекулярной части нефти [504].

К настоящему времени можно считать установленным, что подавляющая масса присутствующих в нефти металлов связана с ее высокомолекулярными компонентами – асфальтенами и смолами. Легкие фракции нефтей – масла, бензины также не лишены МЭ. Приведем некоторые примеры. На основании экспериментальных данных [5; 6] следующим образом представляется распределение МЭ по компонентам нефти (Таблица 2.13).

Таблица 2.13 – Распределение МЭ по компонентам нефти [5]

МЭ	Компоненты			
V, Mo	асфальтены > смолы > масла			
Ni	асфальтены > масла > смолы			
Fe	масла > асфальтены > смолы			
Cu	смолы > масла > асфальтены			
Cr, Mn, Pb	масла > смолы > асфальтены			

Содержание металлов в маслах, смолах и асфальтенах калифорнийской нефти приведено в Таблице 2.14. В маслах, экстрагированных из нефти метанолом, содержатся все определявшиеся МЭ, в том числе Ni, Fe, Hg [360].

Таблица 2.14 – Распределение некоторых металлов в маслах, смолах и асфальтенах калифорнийской нефти [360]

МЭ	Концентрация МЭ, г/т			% от исходного содержания в нефти			
	Нефть	Масла	Смолы	Асфальтены	Масла	Смолы	Асфальтены
Ni	93,50	7,21	147,00	852,0	4,1	54,1	41,8
Со	12,70	0,80	10,70	122,0	4,4	37,9	57,7
Fe	73,10	1,95	66,40	895,0	1,6	35,2	63,2
Hg	21,20	0,69	29,60	140,0	2,1	60,0	37,9
Cr	0,63	0,30	0,89	7,54	19,5	37,9	42,6
Zn	9,32	0,74	8,86	109,00	4,6	36,1	59,3
Sb	0,05	0,003	0,013	1,22	2,8	7,2	90,0
As	0,66	0,55	0,29	2,25	58,6	20,3	21,1

МЭ присутствуют во всех нефтяных фракциях, начиная с бензиновых (Таблица 2.15). Количество их обычно возрастает с повышением температуры кипения фракции, достигая макси-
мальных концентраций в остатке [500]. О нахождении Рb в масляных компонентах нефтей и отсутствии связи его содержаний с асфальтенами указывалось Л.А. Гуляевой и др. [121]. И.У. Нугманов [271] и др. предполагают наличие в нефтях соединений типа алкил- или арилсвинец.

Достаточно широкий круг МЭ, включающий Na, Ca, Al, V, Ni, Mn, As и галогены, определен в продуктах заводской перегонки венесуэльской нефти [360]. Авторы отмечают, что при обессоливании из нефти удаляется более половины Na и Cl и 30–40% остальных МЭ, за исключением ванадия. Na, Mn, Cl, Br были обнаружены во всех полученных дистиллятах, в том числе и в легком бензине. Al, As, I появились в дистиллятах лишь с фракции легкого, а ванадий – тяжелого дизельного топлива.

МЭ	Содержание МЭ	Содержание МЭ
	в нефтях, 1/1	в оснзинах, 1/1
Алюминий	следы	20
Бром	0,03	582
Хлор	7,8	13,7
Медь	0,3	4,6
Железо	23,9	_
Никель	37,5	_
Ванадий	до 300	_
Ртуть	—	0,004–0,02
Цинк	_	0,56

Таблица 2.15 – Содержание МЭ в нефтях и бензинах [500]

Аналитических данных по определению металлов непосредственно в компонентах нефтей немного, да и имеющиеся касаются в основном распределения V и Ni. Особенности связи V и Ni с компонентами нефтей Волго-Уральского региона исследовались П.Я. Деменковой с сотрудниками [135], Г.Н. Алёшиным и др. [8; 9], J.S. Balletal [456] и др. Установлено, что V и Ni в основном связаны с асфальтенами и силикагелевыми смолами. При этом концентрации их в смолах заметно ниже, чем в асфальтенах. Тем интереснее провести сравнение по содержанию большого спектра МЭ расфракционированных нефтей Западной Сибири. В Таблице 2.16, составленной нами по аналитическим данным [8, 9, 45], приведены содержания МЭ в нефтях месторождений Русское (сеноман) и Советское (апт), проиллюстрированные также на Рисунках 2.17 и 2.18. В смолистых компонентах нефтей месторождения Советское также, как и в сырых нефтях, в наибольших концентрациях встречены Zn, V и Ni, которые составляют в г/т соответственно 200; 152 и 120. V и Ni в смолах из месторождения Русское также выявлены в наибольших концентрациях по сравнению с другими элементами и равны соответственно 35,2 и 35 г/т. В смолах определены также Ag и Br, а Zn в них не найден.

Месторождение,	Фронция		Содержание МЭ во фракциях, г/т							
пласт	Фракция	Ag	Zn	Hg	Se			V	Ni	
Dugaraa IIV.	Смолы	<u>34,2</u> 97	отсу	/тствует	<u>0,0</u> 53	<u>)1</u> 3	$\frac{35,2}{80}$		<u>35,0</u> 64	
r yeekoe, 11K3	Асфальтены	<u>0,92</u> 3	$\begin{array}{c c} \underline{0,92} \\ 3 \\ \hline 100 \\ \end{array}$		$\frac{2}{0}$ $\frac{0,1}{48}$	$\frac{1}{3}$	<u>76,6</u> 15		<u>178,0</u> 36	
Constance AD	Смолы		<u>200,0</u> 90	отс	$\cdot \qquad \frac{0,0}{84}$	<u>)1</u> 5	<u>15</u>	<u>52,0</u> 83	<u>120,0</u> 82	
Coberekoe, AD	Асфальтены		$-\frac{380,0}{10}$		$\frac{0,0}{15}$	<u>4</u> 5	$\frac{544,0}{17}$		<u>450,0</u> 18	
Месторождение,	Drowing		Содержание МЭ во фракциях, г/т							
пласт	Фракция	Sb	Cr	Mn	Fe		Co	Br	V/1N1	
Dugaraa IIV.	Смолы	<u>0,01</u> 10	<u>0,42</u> 26	<u>0,72</u> 74	не обн.	<u>C</u>	<u>),92</u> 68	<u>3,86</u> 20	1,0	
r yeekoe, 11K3	Асфальтены	<u>0,90</u> 90	<u>10,9</u> 74	<u>2,3</u> 26	<u>720,0</u> 100	-	<u>3,8</u> 32	<u>135,0</u> 80	0,4	
Constance AD	Смолы	<u>0,05</u> 87	<u>0,64</u> 58	_	<u>19,0</u> 100	<u>C</u>) <u>,33</u> 88	_	1,3	
COBETCKOE, AD]	Асфальтены	$\frac{0,13}{13}$	<u>8,28</u> 42	_	не обн.	<u>C</u>	<u>),76</u> 12	_	1,2	

Таблица 2.16 – Содержание МЭ в смолах и асфальтенах нефтей [9]

Примечание: в числителе – содержание МЭ во фракциях; в знаменателе – доля МЭ в нефти, %.



Рисунок 2.17 – Распределение МЭ в смолах нефтей месторождений Русское (сеноман) и Советское (апт) (Бабаев, Пунанова [24], по аналитическим данным [9])



Рисунок 2.18 – Распределение МЭ в асфальтенах нефтей месторождений Русское (сеноман) и Советское (апт) (Бабаев, Пунанова [24] по аналитическим данным [9]) Примечание. На Рисунках 2.17 и 2.18 элементы, аналитически не обнаруженные в пробах, показаны в концентрациях < 0,0001 г/т.

Различие асфальтенов двух нефтей по содержанию МЭ очень существенно и связано с концентрированием асфальтенами нефти месторождения Русского достаточно широкого круга элементов: Sc, Sb, Cr, Co и Fe, тогда как Zn, Hg, V и Ni, наоборот, в большей мере концентрируются в асфальтенах нефти месторождения Советское. Убывающие концентрационные ряды (учтены не абсолютные содержания, а доля МЭ в компоненте со значениями выше 50% по отношению к нефти) представлены следующими последовательностями. Смолы: месторождение Русское – Ag > V > Mn > Co > Ni; месторождение Советское – Fe > Zn > Co > Sb > Sc > V > Ni > Cr. Асфальтены: месторождение Русское – Fe > Zn > Hg > Sb > Br > Cr; месторождение Советское – Hg.

Таким образом, асфальтены нефти месторождения Русское по сравнению со смолами обогащены МЭ в большей степени, тогда как смолы нефти месторождения Советское, наоборот, богаче МЭ. Наибольшая разница проявляется в приуроченности к различным смолистоасфальтеновым компонентам двух нефтей Fe, Zn и Sb. Отношения V/Ni в смолах и асфальтенах нефтей практически сохраняют те значения, которые присущи нативным нефтям.

Выявленные отличия МЭ состава рассмотренных нефтей и их асфальтово-смолистых компонентов связаны с их генезисом, которые будут детально проанализированы в гл. 3.

Интересные данные о распределении некоторых металлов по молекулярно-массовым фракциям нефтей приведены в работах [467; 504; 505]. Отмечена тенденция концентрирования Zn и Hg в наиболее высокомолекулярной части нефтей. Однако при этом обнаружен и второй максимум содержания этих металлов в области низких значений молекулярной массы (300–1000). Природа низкомолекулярных соединений этих элементов пока не выяснена. Для цинка, возможно, это цинкопорфирины, а для ртути допускается присутствие соединений со связью С-Н типа диалкил- или диарилртути [500].

По рассчитанным средним концентрациям элементов в смолисто-асфальтеновых компонентах различных бассейнов России [111, 430] можно отметить, что максимальные средние содержания приурочены (г/т): Cu – 51,8 (Тимано-Печорский); Cr – 18,4 (Тимано-Печорский); Co – 0,21 (Тимано-Печорский, Волго-Уральский); As – 0, 25 (Волго-Уральский); Sb – 15,4 (Тимано-Печорский); W – 0,18 (Тимано-Печорский); Nb – 0,0014 (Волго-Уральский); Ta – до 0,001; Pb – 16,5 (Западно-Сибирский), для остальных – от 1,13 до 2,25 при интервалах содержаний по отдельным пробам от 0,1 до 21,7; Bi – 0,13 (Волго-Уральский); Ba – 5,6 (Тимано-Печорский), а по другим от 2,08 до 4,42.

Исследование Jargalsaikhan Sainbayar et al. [476] содержаний 31 элемента в температурных фракциях (200–350°С, 350–450°С и выше 450°С) нефтей бассейнов Tamsagbulag и Tsagaan Els Монголии, показало, что весовая доля всех МЭ, содержащихся во фракции выше 450°С, составляет 80–90%. Во фракции 350–450°С обнаружены многие исследованные элементы (21 элемент), кроме Be, Ag, La, Al, Sn, Bi, W, Co, Ni, V; а фракции 200–350°С содержат лишь B, Si, P, Sb. Доля элементов в этих двух фракциях изменяется от 10 до 20%.

Результаты проведенного автором изучения дистиллятных фракций нефтей Анастасиевско-Троицкого месторождения Западного Предкавказья (совместно с И.Д. Беркутовой и др. [41; 42]) показали следующее. Элементы Na, Co, Mn, Ga были идентифицированы только во фракции с температурой кипения 420°С. В отличие от этих металлов, Cu и As обнаружены в возрастающих концентрациях во всех фракциях, начиная с температуры кипения 250–300°С. В наибольших концентрациях в легких фракциях с температурой кипения 200–250°С выявлен Br. Эти данные свидетельствуют о том, что основная часть всех МЭ, обнаруженных с помощью нейтронно-активационного анализа в исходной нефти, сконцентрирована в наиболее высококипящей фракции. Распределение МЭ по более легкокипящим фракциям существенным образом различается.

МЭ состав нефтей метанового и нафтенового химических типов, а также распределение МЭ по температурным фракциям были изучены диссертантом совместно с И.С. Старобинцем, В.А. Чахмахчевым и Э.В. Курганской методом нейтронно-активационного анализа на примере нефтей месторождений Юго-Западной Туркмении [229; 366; 417]. На Рисунке 2.19 для каждого элемента показаны две кривые, отражающие среднее его содержание во фракциях нафтеновых и метановых нефтей.



Рисунок 2.19 – Распределение МЭ в нефтяных фракциях (Чахмахчев, Курганская, Пунанова [417])

Среднее содержание МЭ в нефтях: 1 – группа метановых нефтей (месторождения Котур-Тепе, скв. 104; Дагаджик, скв. 236; Комсомольское, скв. 52); 2 – группа нафтеновых нефтей (месторождения Котур-Тепе, скв. 148; Барса-Гельмес, скв. 57; Кум-Даг, скв. 626). В процессе исследований:

- установлена общая тенденция к повышению концентраций МЭ по мере возрастания температуры кипения нефтяных фракций;
- тип нефти оказывает влияние на концентрацию МЭ в однозначных температурных фракциях; в частности, Fe, Co, Cr, Mn, Rb в повышенных концентрациях обнаружены во фракциях тяжелых нафтеновых нефтей; Hg, Sb, Sc, наоборот, встречены в более высоких концентрациях в относительно легких метановых нефтях;
- независимо от типа нефти выделены МЭ, характеризующиеся четкой приуроченностью к легким (Sb, Cl, Rb) и тяжелым фракциям (Co, Cr, Fe).

Поведение и соотношение этих двух групп МЭ следует принимать во внимание при геохимических обобщениях МЭ состава нефтей, претерпевших процессы катагенеза и миграции [313; 412].

Таким образом, резюмируя изложенный довольно противоречивый материал по распределению МЭ в масляных и смолисто-асфальтеновых компонентах нефти, а также по нефтяным фракциям и химическим типам нефтей, все исследованные в нефтях МЭ можно, пока еще довольно условно, разделить на три группы:

- V, Ni, Co, Cr, Mo, B, Ga, Sb и др. элементы, практически полностью связанные с тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами;
- Cu, Fe, As, Pb, I, Br, Au и др. элементы, в значительной степени накапливающиеся в легких углеводородных фракциях нефтей;
- Fe, Co, Cr, Mn, Pb элементы, тяготеющие к нефтям нафтенового основания.

Выводы

Подводя итог изложенному во второй главе диссертации материалу, стоит отметить его вводный, но и основополагающий характер, необходимый для познания проблем геохимии МЭ нафтидов. Глава базируется на изучении огромного массива данных, собранных, обобщенных и проанализированных автором, по содержанию МЭ в каустобиолитах (нефтях, сланцах и углях), на выявлении закономерностей распределения в нефтях и ОВ пород V и Ni, а также содержит собственные оригинальные лабораторные исследования диссертанта по связи элементов нефти с ее химическими компонентами.

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НАФТИДОВ В ПРОЦЕССЕ ОНТОГЕНЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЯЗИ С НЕФТЕГАЗОНОСНОСТЬЮ

Образование нефтей с различной металлогенией связано с составом исходного OB, степенью его термической зрелости, а также с вторичными процессами преобразования флюидов в ходе геологической истории развития НГБ.

Существуют представления о стадийности процессов нефте- и газообразования, поэтому степень катагенетической преобразованности исходного ОВ необходимо оценивать на любых этапах нефтегеологических исследований. В осадочном разрезе земной коры, согласно вертикальной эволюционной зональности образования и преобразования УВ, связанной с увеличением глубины, температурного градиента, давления и типа исходной органики, происходит трансформация состава генерированных в недрах УВ систем – от тяжелых к легким нефтям и конденсатам. Вторичные процессы, обусловленные поднятиями земной коры и гипергенными преобразованиями, приводят к существенным и необратимым изменениям состава нефтей и, в этом случае, к их утяжелению и накоплению металлов. Процессы онтогенеза УВ, т.е. процессы их генерации, аккумуляции, консервации и рассеяния, обусловлены особенностями тектонического строения региона. Схема распределения видов УВ скоплений и химических типов нефтей в связи с онтогенезом УВ скоплений и тектонической характеристикой бассейна показана в Таблице 3.1. В каждой катагенетической зоне нефтеобразования распространен определенный фазовый тип залежи и УВ состав флюидов (химический тип по Ал.А. Петрову [294]), обусловленные степенью катагенетической преобразованности пород и ОВ, а также их фациальной разновидностью. Так, к зоне протокатагенеза приурочены залежи биогенного сухого газа, нефтей и конденсатов нафтенового и парафино-нафтенового оснований – типы Б, А-2. Эти УВ системы называют скоплениями ранней генерации. К этой зоне примыкают и нефти гидротермального генезиса. Зона слабого мезокатагенеза (МК₁-МК₂) соответствует ГЗН и включает залежи нефтяные и газоконденсатнонефтяные парафинового состава – тип А-2 и А-1. С зоной умеренного мезокатагенеза (МК₃) связаны нефтяные и газоконденсатнонефтяные скопления парафинового основания типа А-1. Здесь преобладают зрелые нафтиды катагенного генезиса. К зоне сильного мезокатагенеза (МК4-МК5) приурочены газоконденсатные скопления, не имеющие нефтяных оторочек и образовавшиеся в результате миграции газоконденсатных растворов. Эта зона продуцирует конденсаты метанового, ароматико-метанового и ароматического оснований. В зоне апокатагенеза располагаются газовые залежи.

Таблица 3.1 – Схема флюидогеохимической модели нефтегазообразования в осадочных бассейнах (по материалам Н.Б. Вассоевича [59; 60]; В.Ф. Камьянова и др. [172; 173]; Ал.А. Петрова [292; 295]; И.М. Соколовой и др. [362]; В.А. Чахмахчева [412; 413]; К. Peters et al. [485]; С.А. Пунановой, Т.Л. Виноградовой [325] и др.)

Стадия литоге- неза	Подста- дии лито- генеза	Генетический тип УВ флю- ида	Глубина, км	Палео- t°C	Характеристика бас- сейна	Характерные примеры НГБ	Химический тип нефти [294]
Диагенез		Сухой газ Газогидраты Гидротер- мальная			Рифтовые зоны, бас- сейны континенталь-	Гуаймас (Калифорнийский залив); кальдера вулкана Узон (Вост. Камчатский прогиб)	
Прото-	ПК ₁	нефть	0.2.1.4	25 50	ных окраин		A 2 1 A 5 1
ката- генез	ПК2	Нерренце	0,2-1,4	25-50	Конселиментационные		$A^{a}-1, A^{o}-1, A^{b}-1$
	MK ₁	нефть и конденсат	1,4–2	50–90	и постседиментационные ные	Охотский, Калифорнийские, Южно- Каспийский, Китайские, Западно-Сибирский (сеноман);	Б-2, Б-1
		3H					Б-2. А-2.
3He3		релая и			Бассейны древних и молодых плит	Волго-Уральский, Тимано-Печорский, За- падно-Сибирский	A-1
Мезокатаге	MK ₂	Слабоз зрелая не	2,2–3,2	90–130	Латерально- гетерогенные (погра- ничные и межскладча-	Тимано-Печорский (девон, силур); Волго- Уральский (окраинные области), Прика- спийский, Паннонский, Предкавказско-	A-2, A-1
	MK ₃	Сверхзрелая нефть	3,2–4	130–160	тые впадины)	Мангышлакский	
	МК4	Жирный газ	4.4.5	160-185			A-1
	MK5	Конденсат	4-4,5	185–200			
e	AK ₁			200–230			
сатагене	AK ₂	Сухой газ	> 5	230			
Апок	AK ₃	e jnon rus		230			

Изучение физико-химических свойств, индивидуального УВ и МЭ состава нафтидов приобретает все большую актуальность особенно при геохимических оценках перспектив нефтегазоносности на различных этапах и стадиях поисково-разведочного процесса. Проблема генезиса достаточно крупных по запасам скоплений тяжелых нефтей, встречающихся на глубинах от 2-х км и выше и имеющих высокое содержание асфальтово-смолистых компонентов, часто высокую сернистость, является дискуссионной и до сих пор однозначно нерешенной. Эти неглубокие отложения представлены скоплениями УВ двух разновидностей – незрелых и биодеградированных.

Незрелые нефти – слабо преобразованы, «первичны», сформированы в зонах среднего и позднего протокатагенеза и слабого мезокатагенеза. Их УВ состав содержит информацию исходного OB – Fingerprint (слепок, отпечаток пальцев), обогащен биомаркерами и связан с условиями литофациальных обстановок захоронения органики (морские, континентальные) и их особенностями (типами).

Биодеградированые нефти – вторично изменены процессами гипергенеза. Трансформациям в зоне гипергенеза может быть подвержена нефть любой стадии преобразования. В результате процессов разрушения нефти биодеградируют, изменяется и затушевывается генетический код, обусловленный исходной биомассой. Количество биомаркеров уменьшается вплоть до полного исчезновения.

Иными словами, на одних и тех же глубинах могут залегать сходные по физикохимическим свойствам нефти совершенно разного генезиса, и не всегда удается достаточно четко распознать, к какой генетической группе относятся УВ – к первично незрелым или вторично гипергенным. Генетическая диагностика первичных (не преобразованных) и вторично измененных (биодеградированных) нафтидов, залегающих в сходных геологических условиях, имеющих часто близкие физико-химические свойства и даже единый химический тип, а также выявление критериев, характеризующих геохимические особенности каждой генетической группы УВ флюидов, представляет научную и практически значимую задачу, разрабатываемую в диссертации.

Именно этим двум группам УВ скоплений посвящено детальное рассмотрение особенностей распределения в них МЭ. Нефти гидротермального генезиса и ГЗН рассмотрены менее подробно. Первые – в силу своего недостаточного исследования, а вторые – наоборот, проработаны исчерпывающе.

81

3.1. Углеводородные скопления ранней генерации

Нефти ранней генерации – слабо преобразованы, «первичны», образованы в зонах протокатагенеза или раннего мезокатагенеза, в бассейнах конседиментационного и постседиментационного образования. УВ состав нефтей содержит информацию исходного OB, обогащен УВ биомаркерами и функционально связан с характером литофациальных обстановок захоронения органики (морские, континентальные) и их особенностями (типами).

Термин «незрелые» нефти распространен достаточно давно и в последнее время часто упоминается в литературе. Такие флюиды именуются еще раннекатагенетическими или доглавнофазовыми (Т.А. Ботнева, 1973; А.Э Конторович, О.Ф. Стасова, 1978; Т. Thompson, 1979; J. Connan, A.Cassou, 1990; Б. Тиссо, Д. Вельте, 1981; Дж. Хант, 1982; Ал. А. Петров, 1984, 1988, 1994; В.А. Чахмахчев и др., 1979, 1980, 1982, 1983; Е.В. Соболева, 1981; О.К. Баженова, О.А. Арефьев, 1990, 1993, 2000; В.А. Скоробогатов, 1991; В.Н. Данилов, Н.А. Малышев, В.А. Скоробогатов и др., 1999; В.А. Строганов, В.А. Скоробогатов, 2004; В.Ф. Камьянов и др., 1971, 2003 и др.).

УВ скопления ранней генерации приурочены к неглубоким горизонтам (до 2,0 км), характеризуются невысокой стадией преобразования ($R^\circ = 0,3-0,6\%$), имеют повышенную плотность, высокую смолистость и сернистость. Незрелые нефти – это тяжелые, высокоциклические, обогащенные высокомолекулярными и гетероатомными соединениями скопления флюидов. Им свойственно отсутствие низкомолекулярных *н*-алканов, наличие цикланов с длинными цепями, низкая степень ароматичности. Эти нефти богаты стерановыми и гопановыми УВ, причем в их составе преобладают изомеры, имеющие стереохимию биологических соединений.

По данным О.А. Арефьева [18] и О.К. Баженовой [26–28], незрелые нефти могут образовываться в типично морских обстановках, их исходное OB – фитогенное с примесью бактериального (Сахалин, Камчатка, Калифорния, Япония); в континентальных (прибрежно-морских) обстановках, OB которых обогащено гетероэлементами; образование УВ происходит за счет смолисто-асфальтеновых компонентов битумоидов и «разрыхленной» структуры керогена.

При рассмотрении зональности размещения незрелых скоплений УВ в верхней зоне литогенеза (Таблица 3.2) нами показана генетическая связь химических типов нефтей и конденсатов, их фазового состояния с типом исходного OB, его литофациальными особенностями и стадиями катагенеза [70; 72].

Литофациальные условия осадконакопления исходного органического вещества и его тип Морские фации Континентальные фации Угленосные и субугленосные Мелковолные Озерные Глубоковолные аллювиально-болотные Терригенно-карбонатные Микрокомпоненты ОВ пород Терригенно-кремнистые Прибрежноватоводные морские Солёно-Солоно-Пресноводные водные Дельтовые и Лейптинит Витринит+ фюзенит ло 20%: прибрежно-Сталии Резинит (70 - 80)%морские резинит -10-15% литогенеза 5% и R°, % Гумус.-Гумусово-Сапропелево-Сапро-Сапропелевое сапроп., са-Гумусовое гумусовое пелевое сапропелевое пропелевое III, IV I, II, IIs II, III I, II, IIs II, I I, II, III IIIa III II, III Γ ΠK_1 Γ Γ ПК2 Г 0.4 0.45 ΓК НГК. ΓН Г, ГК, Н ПК3 0.5 Η ΓH, Η Η Η Γ, ΓΚ, ΓΗ [A⁶-1] Н [Б-1 [Б-2 [A-2 [A⁶-1 Г. Н [A-2 A⁶-1 [A^B-1] [Б-2] [Б-2 Б-2, А-2] A⁶-1] A-2] A^B-1] A^B-1] 0,55 A-2] [Б-1 Б-2] ΓК 0,60 MK₁ Η Η 0.65 ГКН, НГК Η [A-2] Г, ГК, ГКН [A-2] Η [A-1] 0,70 Г. ГК. [Б-1м НГК. Н 0.75 $[A^{a}-1]$ Η MK_2 Η Б-1б [A-1] [A-1] [A-1] 0,8 Η Н Б-1_т 0.85 Н $[A^{a}-1]$ [A-1] [A-1] Б-2п 0.90 Б-2_и] 1,0 $[A^{a}-1]$ MK₃ 1.1

Таблица 3.2 – Зональность размещения скоплений углеводородов различного химического типа и фазового состояния в верхней зоне литогенеза (Виноградова, Пунанова [70])

Примечание: Н, НГК, ГКН, ГК и Г соответственно нефтяные, нефтегазоконденсатные, газоконденсатнонефтяные, газоконденсатные и газовые скопления; химические типы нефтей и газоконденсатов: Б-1 – нефти и конденсаты нафтенового и нафтенового и нафтено-ароматического основания; Б-2 – нефти и конденсаты парафино-нафтенового и нафтенового оснований; А-2 – нефти и конденсаты парафинового и парафино-нафтенового оснований; А-1 – нефти и конденсаты парафинового и парафино-нафтенового оснований; А-1 – нефти и конденсаты парафинового и парафино-нафтенового оснований; А-1 – нефти и конденсаты парафинового и нафтенового оснований; А-1 – нефти и конденсаты парафинового и нафтенового оснований; I, II, III, IV – типы керогена по Б. Тиссо и Д. Вельте [381]: IIs – тип, обогащенный серой; IIIa – тип, обогащенный смолами; А^a-1 – подтип с максимумами *н*-алканов *н*-C₁₁–*н*-C₁₅; А⁶-1 – подтип с двумя максимумами: *н*-С₁₇ и *н*-С₂₉; А^в-1 – подтип с максимумами *н*-алканов *н*-С₂₃–*н*-С₃₁.

Из анализа таблицы следует.

- 1. ОВ продуцирует «незрелые» углеводородные скопления, отлагаясь в различных литофациальных условиях – от морских фаций (глубоководно-морских, мелководно-морских) до континентальных (озерных, континентальных угленосных и субугленосных аллювиальноболотных).
- 2. Кероген любого типа (I, II, III, IV) является источником «незрелых» УВ скоплений.
- Незрелые углеводородные скопления приурочены к широкому диапазону стадий катагенеза от ПК₃ до МК_{2.}
- 4. От литофациальных условий осадконакопления, типа исходного ОВ, его химического состава, содержания в нем микрокомпонентов и стадийности катагенеза зависят как химический тип генерированных УВ, так и фазовое состояние скоплений. Так, например, чисто газовые «незрелые» скопления продуцируются: а) сапропелево-гумусовым типом ОВ мелководно-морских (дельтовых и прибрежно-морских) фаций при погружении до R° = 0,4% (ПК₁–ПК₂); б) при тех же стадиях катагенеза (R° = 0,4%) ОВ гумусового типа континентальных угленосных и субугленосных аллювиально-болотных фаций; в) ОВ тех же литофаций, но при высоком содержании фюзенита и витринита в составе ОВ и более высоких значениях R° до 1,1%. Чисто нефтяные «незрелые» скопления продуцируются, как правило, при более высоких градациях катагенеза от ПК₃ до МК₂, что соответствует R° = 0,4–1,1%, ОВ сапропелевого типа глубоководно-, мелководно- и прибрежно-морских и озерных фаций, в то время как нафтеновые газоконденсаты и нефти формируются ОВ континентальных отложений при содержании резинита в нем 10–15%.

Именно поэтому все многочисленные примеры незрелых флюидов НГБ России, Азербайджана, Белоруссии, Грузии, Западной Туркмении, Таджикистана, Казахстана, США, Израиля, Западной Канады, Бразилии, Австралии, Гватемалы, Новой Зеландии, Индонезии, Китая, Нигерии, Венесуэлы, Мадагаскара, используемые для этого обобщения, сгруппированы по литофациальным обстановкам захоронения исходного ОВ, отлагавшегося в различных литофациальных условиях – от морских фаций (глубоководно-морских, мелководно-морских) до континентальных (озерных, континентальных угленосных и субугленосных аллювиально-болотных (полный список использованной литературы приведен в монографии [72]).

Флюиды морских глубоководных фаций

Особенности незрелых нефтей кремнисто-терригенных фаций третичных отложений Тихоокеанского пояса, карбонатно-терригенных фаций межсолевых девонских отложений Припятского прогиба, меловых нефтей бассейна Карнарвон (Австралия) и карбонатных фаций бассейнов Петен и Альта-Верапас (Гватемала) сводятся к следующему [72].

- Нефти кремнисто-терригенных фаций залегают на глубине 945–1929 м. Их возраст третичный: от олигоцена до плиоцена, а незрелые нефти меловых карбонатных и девонских карбонатно-терригенных фаций наблюдаются на глубинах 670–2124 м.
- 2. Значения плотностей нефтей разнообразны: от легких до очень тяжелых.
- Нефти, за исключением калифорнийских, малосернистые, смолистые и высокосмолистые; малопарафинистые и парафинистые. Калифорнийские – среднесернистые.
- 4. Нефти морских глубоководных фаций по УВ показателям относятся к слабо преобразованным, что иллюстрирует Рисунок 3.1 (график Коннана-Гассоу). Различие нефтей по составу изопреноидов и терпанов можно проиллюстрировать на графике зависимости отношений Π/Φ (пристан/фитан) от Γ_{35}/Γ_{34} гомогопанов (Рисунок 3.2). Точки на графике, относящиеся к калифорнийским нефтям, локализуются в нижней половине рисунка под условной пунктирной линией. Нефти характеризуются низкими значениями П/Ф и высокими Г₃₅/Г₃₄ за счет высоких концентраций гомологов Г₃₅, что отражает резко восстановительные условия формирования нефтематеринских свит в сравнительно глубоководных морских бассейнах. Точки, соответствующие нефтям Сахалина и Японии, расположены в верхнем углу графика над пунктирной линией. Нефти отличаются более высокими значениями показателя П/Ф и низкими концентрациями Г₃₅, что свидетельствует о формировании нефтематеринских свит в более окислительных обстановках диагенеза. Для нефтей Белоруссии и ОВ меловых отложений Гватемалы характерны другие геохимические показатели – низкое значение соотношений П/Ф и Г₃₅/Г₃₄. Возможно, это связано с особенностями фациальной обстановки – карбонатными и карбонатно-терригенными фациями или с привносом незначительной доли гумусовой органики.



Рисунок 3.1 – Зависимость соотношений изопреноидов и нормальных алканов в нефтях морских фаций (разработан автором)



Рисунок 3. 2 – Зависимость соотношений П/Ф и Г₃₅/Г₃₄ (разработан автором)

Содержания МЭ в нефтях терригенно-кремнистых и карбонатно-терригенных фаций приведены в Таблице 3.3 и на Рисунке 3.3. Нефти НГБ Калифорнии характеризуются максимальным разбросом содержаний V и Ni. Так, концентрация Ni меняется от 11,0 до 82,5 г/т, содержание V ниже и изменяется от 5,1 до 82,5 г/т. Более высокие концентрации МЭ приурочены к нефтям более высокой степени преобразованности. Величина отношения V/Ni варьирует от 0,14 до 1,0. Можно отметить генетическое подобие большинства рассматриваемых нефтей по соотношению V/Ni. Незрелые нефти морских глубоководных фаций по содержанию МЭ представляют единый никелевый тип нефтей, обедненный МЭ. Генетический показатель V/Ni < 1. Незрелые нефти Сахалина имеют следующий состав МЭ, в г/т (усредненные данные в порядке убывания концентраций): Ni 6,3; Zn 3,5; V 0,8; Br 0,6; Na 0,5; Cu 0,3; Ga 0,3; Co 0,25; As 0,08; Mn 0,03 [11; 260; 197 и др.]. Нефти обеднены V и Ni. Содержание V изменяется от 0,012 до 4,4 г/т, содержание Ni несколько выше и варьирует от 0,9 до 7,2 г/т, т.е. V/Ni < 1 и составляет от 0,01 до 0,9. Нефти Сахалина обеднены также Cr и Ti, однако обогащены Zn, Br, Ga и Co. По содержанию металлов нефти Западной Камчатки [260; 450] так же никелевого типа, обеднены МЭ, содержания V и Ni ниже, чем в нефтях Сахалина и составляют соответственно 0,13 и 1,0 г/т. Соотношение V/Ni равно 0,13.

Нефти из плиоценовых и миоценовых отложений месторождения Сарукава (Япония) содержат больше V и Ni, чем нефти Сахалина и Камчатки (соответственно 3,6–13,5 г/т и 11,7–18,0 г/т) при преобладании Ni над V. Нефти из отложений верхнего миоцена месторождения Ябасе генетически отличаются от нефтей месторождения Сарукава. Они более легкие, залегают на больших глубинах, характеризуются преобладанием V над Ni (V/Ni = 2,7) и значительно более высоким содержанием этих двух МЭ, что приближает их к нефтям некоторых НГБ Калифорнии [269].

Таблица 3	.3 – Co	держание	металлов	в не	фтях	морских	глубоко	водных	фаций	(разрабс	тана а	B-
тором по [197; 26	9; 364; 365	5])									

1 7	Бозраст, свита, пласт	1 луоина, м	5,%	ν, γ/τ	N1, Г/Т	V/Ni
	Россия, Саха	лин (НГБ Охо	тский)			
Тунгорское	неоген	_	_	0,01	0,92	0,01
Одопту	неоген	_	_	4,2	7,2	0,6
Одопту, скв. 11, 4	окобыкайская свита, пласт XXII	_	0,42	4,5	5,0	0,9
Окружное, скв. 19	неоген, пласт IV	_	0,25	0,9	6,5	0,14
Чайно, скв. 4	окобыкайская свита, пласт XIV	-	0,35	2,5	6,0	0,4
Чайно, скв. 3	пласт XVI	_	0,22	1,2	2,4	0,5
Старый Мобиль	неоген	_	0,25	0,9	6,6	0,14
	Западная Камч	атка (НГБ Ох	отский)			· · · · ·
	неоген		0,2	0,13	1,0	0,13
	Япония	н (НГБ Акита)				
Сарукава	нижний плиоцен, китаура	600–1280	0,33	3,6	11,7	0,3
Сарукава	верхний миоцен, фунакава	600–1280	0,37	9,0–13,5	5,1-8,0	1,0
Ябасе	верхний миоцен	1870–2500	0,34	64,3	23,7	2,7
	НГБ 1	калифорния Грейт-Вэлли			_	
Коулинга Ноуз	миоцен гатчелл	2425	0,25	5,1	21,9	0,23
Белридж Саут	плиоцен туларе	300	0,23	23,0	83,0	0,28
Элк Хиллс	плиоцен туларе	945	0,68	8,2	38,5	0,21
Мидуэй Сансет	плиоцен	564	0,88	82,5	82,6	1,00
Эдисон	верхн. миоцен, чанак	1232,0	0,20	6,0	11,0	0,55
	НГБ Ј	Іос-Анжелес				
Уилмингтон	миоцен, терминаль	1027,0	1,38	43,0	61,0	0,70
Уилмингтон		_	1,59	35	35	1,0
	НГБ Вентуј	ра - Санта Бар	бара			
Вентура	плиоцен, репетто	762-3600	0,94	31	49	0,63
	НГБ (Санта Мария				
Оркатт	миоцен, пойнт-сол	1021	2,48	23,0	162	0,14
	НГБ Халф М	ун-Салинас-К	айама			
Кайама Саут	миоцен, диббли	1331	0,4	10,0	32,0	0,31
	Белоруссия	(НГБ Припято	ский)			
Вишанское	девон	_	_	4,5	16,0	0,3
Золотухинское	девон	-	0,51	5,8	28,6	0,2
Речицкое	девон	_	_	3,4	24	0,14
Южно-	девон	_	-	7,0	22,0	0,3
Осташковичское						
Мармоичское	девон	—	-	4,0	11,0	0,36
	Австралия ((НГБ Боуэн Су	урат)			
Конлои	нижняя юра	1438–1444	0,03	1,0	_	_

Примечание: прочерк в таблице – отсутствие данных.



Рисунок 3.3 – Распределение V, Ni и V/Ni в нефтях глубоководных фаций (разработан автором)

Содержания V и Ni в нефтях из карбонатно-терригенных фаций верхнедевонских отложений межсолевого комплекса Припятского прогиба невысоки и изменяются от 3,4 до 7,0, концентрация Ni выше и варьирует в пределах 11,0–28,6, а величина V/Ni составляет в среднем 0,3 [197]. Нефти относятся к никелевому типу. В юрской нефти Конлои (Австралия) содержание V низкое – 1,0 г/т [269]. Логнормальную корреляционную зависимость содержания ванадия с содержанием S достаточно четко иллюстрирует график (Рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 – Зависимость содержаний V, Ni и S в нефтях глубоководных фаций (разработан автором)

Приводимые многими исследователями высокие содержания биогенных элементов – V и Ni при явном преобладании V в нефтях морских глубоководных фаций относятся к нефтям более высокой стадии зрелости. Раннекатагенетические нефти не содержат высоких концентраций металлов. Нами экспериментально показано (см. гл. 5), что наиболее активный процесс пере-

распределения МЭ внутри растворимой битуминозной части ОВ и его обогащение МЭ происходит на стадии катагенеза МК₂–МК₃, соответствующей ГЗН [330].

Флюиды морских мелководных фаций

Особенности незрелых скоплений УВ (мелководных) дельтовых и прибрежно-морских фаций плиоценовых нефтей Азербайджана и Западной Туркмении, миоценовых нефтей Грузии (Южно-Каспийский НГБ), миоценовых нефтей Предкавказья (Северо-Кавказско-Мангышлакский НГБ) сводятся к следующему [41; 24; 49; 77; 145; 153; 154; 229; 248; 344 и др.]. 1. Скопления флюидов морских мелководных фаций распространены на глубинах от 900–2570

- Скопления флюидов морских мелководных фации распространены на глубинах от 900–2570 м в глинистых и песчано-алевролитовых породах.
- 2. Значения плотности этих нефтей широко варьируют от легких до средних, тяжелых и очень тяжелых.
- 3. Неогеновые нефти Закавказья и Предкавказья малосернистые, малосмолистые и смолистые, малопарафинистые и парафинистые.
- 4. Групповой УВ состав неогеновых нефтей разнообразен: на фоне преобладающих нафтенопарафиновых и парафино-нафтеновых оснований присутствуют нефти с нафтеновым, нафтено-ароматическим, ароматико-нафтеновым и ароматико-парафино-нафтеновым основаниями.

Проанализированные незрелые нефти Азербайджана, Западной Туркмении, Грузии и Западного Предкавказья по МЭ составу достаточно близки, образуют единый тип флюидов, генетически связанный с особенности исходного ОВ и условиями его захоронения. Характеризуются как нефти, обедненные МЭ, в особенности основными, хорошо изученными элементами нефтяной золы – V и Ni. Содержания этих элементов ниже 10 г/т. Характерно преобладание Ni и Fe над содержанием V. Генетический показатель – отношение V/Ni меньше 1, а тип нефти железистый, либо никелевый (Рисунок 3.5).

По приведенной микроэлементной характеристике рассмотренные нефти ранней генерации существенно отличаются от сходных по физико-химическим свойствам нефтей другого генезиса. Ведь известно, что V и Ni, как и многие другие элементы группы железа, концентрируются в смолисто-асфальтеновых фракциях нефтей, и их высокие концентрации характерны, как правило, для тяжелых нефтей. Для сравнения можно отметить, что тяжелые нефти некоторых месторождений Волго-Уральской области содержат V до 500 г/т, а Ni до 190 г/т, Тимано-Печорского региона – V до 240 г/т, а Ni до 170 г/т. Детальное исследование нефтей Западной Туркмении, различающихся по химическому типу, показало, что нефти нафтенового основания содержат повышенные концентрации Fe, Co, Mn, Cr, Rb, I и Cl, тогда как Hg, Sb и Sc, наоборот, встречены в более высоких концентрациях в метановых нефтях (Чахмахчев, Курганская, Пунанова [417]). По МЭ составу наиболее резко выделяются нефти мэотиса Западного Предкавказья. Их отличительной особенностью является более высокое содержание Ni (10,5 г/т) и самое низкое отношение V/Ni (0,16) при низком содержании V (1,7 г/т) и серы. Некоторые МЭ – As, Cu, Ga, Co и Zn накапливается в этих нефтях в более высоких концентрациях, нежели в нефтях других регионов (Беркутова, Злотова, Пунанова, Якубсон [41]).



Рисунок 3.5 – Распределение V, Ni и V/Ni в нефтях мелководных морских фаций (разработан автором)

По оси абсцисс – *нефти месторождений: Азербайджана*: 1 – Нефтяные Камни; 2 – Грязевая Сопка; 3 – Сураханское; 4 – Балаханское; *Западной Туркмении*: 5 – Дагаджик; *Грузии*: 6 – Мирзаани,7 – Супса, 8 – Норио, 9 – Шуагора, 10 – Ильдокани, 11 – Чаладиди; *Предкавказья:* 12 – Анастасиевско-Троицкое, 13 – Малгобек

Раннекатагенетические флюиды континентальных угленосных и субугленосных аллювиально-болотных фаций

В отличие от генерированных морскими и озерными фациями и представленных только скоплениями раннекатагенетических нефтей, незрелые скопления УВ, образованные континентальным ОВ угленосных и субугленосных аллювиально-болотных фаций, представлены и конденсатами, и нефтями. Эти скопления УВ залегают в основном в толще неморских терригенных образований с большим количеством угольных включений, множеством растительных остатков и содержат ОВ континентального типа. Показатель отражательной способности витринита (R°) в разрезе этих отложений составляет 0,35–0,60%. ОВ глинистых сланцев содержит С_{орг} от 0,92 до 2% [200; 265; 358; 371; 392]. В меловой апт-альб-сеноманской толще Западной Сибири сосредоточено несколько химических типов конденсатов и нефтей. По разрезу по мере увеличения глубины залегания происходит смена нефтей химического типа Б-1 (подтипы Б-1т, Б-1б, Б-1м) на нефти химического типа Б-2 (подтипы Б-2ц, Б-2и) и типа А-2 и А-1. Плотность конденсатов от тяжелых в сеномане (0,877 г/см³) уменьшается до средних значений (0,800 г/см³) в альбе до легких в апте (0,724– 0,735 г/см³). Конденсаты малосернистые, беспарафинистые и малопарафинистые. Изменяется групповой УВ состав флюидов от господства циклановых УВ (92–72%) в типе Б-1 к их содержанию 50–69% в типе Б-2 и к преобладанию алкановых УВ (59–65%) в типе А-1.

Плотность нефтей варьирует от очень тяжелой (0,983 г/см³), в смолистым, мало- и среднесернистых в сеномане до легкой (0,760 г/см³) в аптских отложениях. Нефти мало сернистые и среднесернистые, малопарафинистые и парафинистые, смолистые и малосмолистые.

Таким образом, нефти верхнего продуктивного комплекса северных регионов Западной Сибири связаны с гумусовым и гумусово-сапропелевым ОВ континентальных фаций и характеризуются низкими стадиями преобразования.

В этом разделе главы рассмотрены особенности содержания МЭ нефтей из меловых (аптсеноманских) отложений севера Западной Сибири, а также в нефтях и конденсатах Новой Зеландии. Содержание МЭ в нефтях Западной Сибири охарактеризовано довольно полно [8; 9; 89; 101; 166; 199; 206 и др.]. Однако фактических данных по нефтям ранней генерации, источником которых послужило континентальное ОВ сеноманских отложений углистого состава, очень мало. Наиболее полно с этой точки зрения исследованы нефти месторождения Русского Пур-Тазовской нефтегазоносной области (НГО) [8; 9].

Содержание МЭ в нефтях Западной Сибири приведено в Таблице 3.4. Для более объективной характеристики незрелых флюидов (нефти сеномана) и выявления их особенностей здесь же показаны содержания МЭ в нефтях различных возрастных групп из нескольких НГО Западно-Сибирского НГБ. В нефти месторождения Русское шесть элементов не определены (Cs, La, As, Se, Na, Al), вероятно, из-за очень низкого их содержания или других аналитических трудностей, тогда как, например, в нефтях валанжина месторождения Федоровское определены все 17 МЭ.

Месторож-	Возраст	Горизонт	Глубина,		Содержание, г/т***								
дение			М	Na	Cs	Au	Zn	Hg	Al	Sc	La		
Пур-Тазовская нефтегазоносная область													
Русское	сеноман	ПК3	890	_		—	0,65	0,005	_	0,003	_		
Русское, скв.	сеноман	—	883-892	—	_	0,15	1,30	_	_	—	_		
33*													
			C	Гредне-Обск	ая нефтегаз	воносная об	ласть						
Федоровское	готерив	БС1	2000	1,0		_	0,1	_	75	0,002	0,005		
	валанжин	БС10	2300	1,2	0,004	0,00007	0,9	0,01	4,9	0,00004	0,0012		
Советское	апт	АБ1	1745	_	_	_	11,74	0,008	_	0,0009	_		
	баррем	AB3	1800	_	_	_	10,0	0,00	—	0,0005	_		
	в. юра	Ю1	2655	_	_	_	3,5	0	1,1**	0,00025	_		
Усть-Балык	готерив	БС4	2075	2,0	_	_	5,2	0,009	6,25	_	_		

Таблица 3.4 – Содержание МЭ в нефтях месторождений Западно-Сибирского НГБ (элементы определены нейтронно-активационным методом Г.Н. Алешиным, В.Ф. Камьяновым и др.) [9] с добавлениями И.Ф. Лосицкой и С.А. Пунановой, 1986 (ИГиРГИ)

Продолжение Таблицы 3.4

Месторож-	Возраст	Горизонт		Содержание, г/т									
дение			As	Sb	V	Se	Cr	Mn	Pb	Fe	Со	Cu	Ni
Пур-Тазовская нефтегазоносная область													
Русское	сеноман	ПК3		0,01	4,0	_	0,15	0,09	_	7,56	0,12	_	5,05
Русское, скв.	сеноман	_	_	_	1,5	_	_	_	0,15	3,20	0,007	0,20	2,4
33*													
				Средне	-Обская не	фтегазонос	ная област	Ъ					
Федоровское	готерив	БС1	1,6	0,0004	68,0	-	0,02	1,3	_	6,0	0,0009	_	5,0
	валанжин	БС10	0,03	0,002	36,12	0,19	0,03	0,47	_	1,52	0,0028	_	9,4
Советское	апт	АБ1	-	0,0053	13,35	0,0002	1,07	_	_	3,7	0,02	_	10,3
	баррем	AB3	-	0,005	15,4	0,0016	0,46	_	_	0,18	0,02	_	13,6
	в. юра	Ю1	_	0,0065	7,87	0,0008	0,24	0,03	_	0,10	0,01	_	9,12
Усть-Балык	готерив	БC4	_	0,076	41,0	0,11	0,25	0,63	_	25,3	0,01	_	11,0

*Данные И.Ф. Лосицкой и С.А. Пунановой. Элементы определены методом атомной абсорбции на приборе AAS-3; V и Ni – химическим методом. ** Данные М.М. Колгановой [196]. Элементы определены спектральным методом. Концентрации элементов варьируют в очень широких пределах (на два-три порядка). Наиболее устойчивы содержания V и Ni, изменяющиеся в пределах одного порядка. На Рисунке 3.6 представлено распределение девяти элементов в нефтях Западной Сибири. Эти элементы охарактеризованы во всех сравниваемых нефтях. На графике содержания элементов ранжированы по возрастанию концентраций элементов в нефтях сеномана месторождения Русское. Данные таблицы и график свидетельствуют о значительном отличии нефтей из сеноманских отложений по распределению и содержанию в них МЭ от нефтей из нижележащих отложений юры и мела. Это проявляется в следующем: нефти сеномана существенно обеднены (в 3–10 раз) V, Zn и Mn; незначительно обеднены (в 2 раза) Ni и Hg; близки по содержанию Cr и обогащены Au, Co, Sc, Sb и Fe по сравнению с усредненными данными, характеризующими нефти Средне-Обской НГО более высокой стадии преобразованности. В справочнике [197] указываются также высокие содержания Ti, Sn и Sb в нефтях сеномана месторождения Русское, которые соответственно равны, в г/т 1,8; 0,6 и 5,4. Эти цифры значительно выше содержаний этих же элементов в нефтях другого возраста.



Рисунок 3.6 – Распределение микроэлементов в нефтях Западной Сибири (разработан автором)

И основные различия проявляются в соотношениях МЭ (Рисунок 3.7). В нефтях из сеноманских отложений месторождения Русское отношения V/Ni, V/Fe и Ni/Fe меньше 1, тогда как в нефтях месторождений Федоровское, Советское и Усть-Балыкское эти отношения существенно выше 1. Исключением являются нефти из готеривских и юрских отложений, в которых соответственно соотношение Ni/Fe и V/Ni также ниже 1. Таким образом, нефть месторождения Русское из сеноманских отложений относится по составу МЭ к никелево-железистому типу, обедненному МЭ, тогда как нефти месторождений Федоровское, Советское и Усть-Балыкское принадлежат к другому генетическому типу нефтей – ванадиевому. По УВ характеристикам последние характеризуются как более преобразованные, не являются раннекатагенетическими, связаны с сапропелевым типом ОВ и относятся к нефтям ГЗН.



Рисунок 3.7 – Особенности незрелых нефтей (из отложений сеномана) по соотношениям V, Ni и Fe (разработан автором)

Низкие концентрации V и Ni в нефтях верхнего продуктивного комплекса Ямала и Карского моря (месторождения Харасавейское, Русановское и др.) приведены в работе Э.М. Галимова и др. Отношение V/Ni ниже 1 и равно 0,11–0,53 [89].

Сравнение расфракционированных нефтей Западной Сибири – незрелых (месторождение Русское, сеноман) и преобразованных (месторождение Советское, апт) по содержанию большого спектра МЭ показало значительное различие концентраций МЭ в смолах и асфальтенах этих нефтей (см. также раздел 2.4). Отличие смолистых компонентов двух нефтей друг от друга по содержанию МЭ сводится к более высоким содержаниям многих элементов в нефтях месторождения Советское по сравнению с нефтью месторождения Русское. Различие асфальтенов двух нефтей по содержанию МЭ также существенно и связано с концентрированием асфальтеная и нефти месторождения Русского достаточно широкого круга элементов: Sc, Sb, Cr, Co и Fe, тогда как Zn, Hg, V и Ni, наоборот, в большей мере концентрируются в асфальтенах нефти месторождения Советское. Отношения V/Ni в смолах и асфальтенах нефтей практически сохраняют те значения, которые присущи нативным нефтям. По соотношению V_{obm}/V^{+4} , которое является одним из важнейших генетических параметров нефти [101], слабо преобразованная нефть месторождения Русское, генерированная углистым континентальным OB, отличается минимальными концентрациями V_{obm} , при низкой доли V^{+4} от зрелой нефти месторождения Салымское Широтного Приобья. Последняя генерирована сапропелевым OB в восстановительных обстановках диагенеза и залегает на больших глубинах [101; 166; 196; 218; 352].

Изучение особенностей распределения МПК [5; 36; 37] свидетельствует о низких концентрациях этих пигментов в нефтях сеномана северных регионов Западной Сибири, тогда как в нефтях месторождений Широтного Приобья по основным продуктивным комплексам обнаружены высокие концентрации Vp и Nip. Исследование МПК в нефти месторождения Новопортовское (п-ов Ямал) было проведено О.В. Серебренниковой и др. [352] (Таблица 3.5). Как видно из приведенных данных, по содержанию МПК нефть аптского возраста (пласт ТП1) значительно отличается от нижезалегающих нефтей юрского возраста. В нефти из аптских отложений Vp отсутствуют, но в ней обнаружены в небольшом количестве Nip. Нефть из отложений апта наиболее тяжелая, залегает на небольших глубинах, характеризуется низкой пластовой температурой. Эти данные указывают на различный тип исходной органики меловых и юрских пластов, на различие фациальных условий, вероятно, более окислительных в аптское время.

bI		IKa	, М		Ъ,	Количество порфиринов, мкмоль/г		
Номер скважин	Пласт	Свита, пач	Интервал	Т пл.°С Плотності г/см ³		Vp	Nip	
84	Ю2-3	тюменская	2055-2080	64	0,849	0,012	отс.	
82	НП9-10	ахская	1980-2001	62	0,750	0,014	отс.	
84	НП4	ахская	1830-1848	58	0,750	0,06	отс.	
88	ТΠ1	танопчинская	981-992	22	0,876	OTC.	0,004	

Таблица 3.5 – Характеристика нефтей Новопортовского месторождения [352]

В 36 нефтях и конденсатах из Новозеландских осадочных бассейнов определены 16 МЭ: Al, As, Br, Cl, Co, Cr, Eu, Fe, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, V, W [468]. Большинство образцов отобрано из бассейна Таранаки, осадочные породы которого представлена отложениями мелового и кайнозойского возраста мощностью около 9 км. Нефти и конденсаты бассейна Таранаки Новой Зеландии [468] характеризуются низкими концентрациями МЭ. График (Рисунок 3.8) дает представление о характере распределения МЭ в 8 пробах. Содержание Cl, Al и Fe превышает в нескольких образцах величину 10 г/т, остальные, как правило, имеют концентрацию ниже 1 г/т. Диапазон изменений концентраций МЭ достаточно высок (Рисунок 3.9). Средние содержания V = 0,23, Ni = 1,2 г/т, отношение V/Ni = 0,19. Конденсаты Новой Зеландии по распределению МЭ также относятся к никелевому типу, обедненному МЭ, отношение V/Ni < 1. Зависимость между содержаниями V и Ni проявилась очень слабо, тогда как между концентрациями V и Al существует высокая положительная корреляционная связь (Рисунок 3.10).



Рисунок 3.8 – Характер распределения МЭ в нефтях и конденсатах Новой Зеландии (разработан автором по материалам [468])



Рисунок 3.9 – Диапазон колебаний МЭ в нефтях Новой Зеландии (ранжировано по максимальным величинам) (разработан автором по материалам [468])

Вероятно, соединения Al в нефтях не связаны, как это отмечается для углей и горючих сланцев, с коллоидными частицами глинистых минералов, а входят в состав органоминеральных комплексов. Это, на наш взгляд, важный факт, позволяющий привлекать данные по содержанию Al в нефтях и конденсатах в качестве генетического параметра.



Рисунок 3.10 – Связь концентраций V и Al в нефтях бассейна Таранаки (разработан автором по материалам [468])

Характерным для состава МЭ нефтей рассмотренных регионов являются низкие величины их концентраций и никелевая металлогения (Рисунок 3.11; Таблица 3.6).



Рисунок 3.11 – Содержание и соотношение МЭ в нефтях континентальных фаций (разработан автором)

	Литофациальные условия осадконакопления ОВ												
		Морские	фации		Континентальные фации								
	Глибал		Моти			Operativa		Угленосные и субуглено-					
Поромотри	1 ЛУОО	ководные	IVIEJIK	мелководные		Озерные	сные аллк	овиально-					
параметры			Пали тори из				[Marria					
	Терриген-	Терригенно-	Дельтовые и прибреж-	Приброжно	Солёно	Солоно-	Празиа	микрокомп					
	но-крем-	карбонатные,	и приореж-	приорежно-	Солено-	ватовод-	пресно-	Резинит					
	нистые	карбонатные	но-морс-	морские	водные	ные	водные	10–15%	до 20%, ре- зинит – 5%				
	•			Углеводороды		•	L						
Химич. тип нефти	A-2; A ^a -1	А-2; А ⁶ -1; Б-2	А ⁶ -1	Б-1; Б-2	A-2	А ⁶ -1	А ⁶ -1	Б-1; Б-1 ⁶ ; Б-2	А-2; А ^в -1				
Нечетные <i>н</i> -алканы/	от > 1до < 1	0,9–1,4	≈ 1	нет алканов	0,4–1,0	1,1–1,2	0,9–1,1	нет алканов	0,99-1,06				
четные н-алканы													
Модальность	моно	би- и моно	би	нет алканов	моно	би	би	нет алканов	моно				
Π/Φ	0,71–1,7	0,15-0,70	0,7	0,3–2,0	0,4	0,7–0,8	0,6–1,0	2,2–11,3	3,5–13,8				
		1,3–1,4*											
Π/μ -C ₁₇	0,66–2,26	0,54–0,76**	0,5	—	1,5–2,9	0,5–0,6	0,9–1,1	_	1,0–9,7				
		1,26*											
$\Phi/H-C_{18}$	0,61–2,12	1,2-3,8 ** 1,05*	0,3	—	2,8–5,2	0,5	1,0	_	0,14–4,6				
20S/20(S+R), C ₂₉ ,%	32–47	27–48	—	26–50	28–33	20–30	25-30	30–60	отс.				
	1			Микроэлементы				1					
V, γ/τ	2,0–22,7	1–5,2	—	0,01–3,17		0,2–0,4		1,5–4,0^^	0,23				
) 1 ' /	40.57	10.0		0.02.10.5		0.21.5.7		245100	1.0				
Ν1, Γ/T	4,9–57	19,8	—	0,03–10,5		0,21–5,7		2,4–3,1~~	1,2				
V/Ni	0.2-0.6	0.3		0.3		0.1		0.6-0.8^^	0.2				
Vp. Γ/T	0-17	_		Отс.				0TC.^^					
<u></u> Nip. г/т	0-35	_		8-36		_		0.4^^	_				
Vp/Nip	0.5	_		_		_		_	_				

Таблица 3.6 – Распределение углеводородов, микроэлементов и их соотношений в нафтидах незрелого генезиса (Виноградова, Пунанова [72])

и римечание. Данные по * Австралии, ** Белоруссии, ^^ Западной Сибири; прочерк в таблице – отсутствие данных.

На Рисунках 3.12, 3.13 приведены наиболее значимые УВ и МЭ показатели, по которым нефти *морских* и *континентальных* фаций существенно отличаются. Отмечается разнонаправленность изменений в нефтях МЭ и УВ показателей. При переходе от флюидов морского генезиса к континентальному возрастают величины отношения П/Ф (как минимальные величины, так и особенно максимальные), уменьшаются содержания V, Ni и их отношения (V/Ni < 1).



Рисунок 3.12 – Соотношение П/Ф в нефтях, генерированных ОВ различных фаций (разработан автором)



Рисунок 3.13 – Распределение содержаний V и Ni в нефтях, генерированных OB различных фаций (разработан автором)

На Рисунке 3.14 показаны содержания V и Ni в проанализированных нефтях, генерированных OB различного литолого-фациального состава (обедненных, никелевых), а для сравнения показаны нефти Волго-Урала (из доманиковых отложений) и Калифорнии (бассейны Санта-Мария из свиты Монтерей) другого генезиса, отвечающие более высокой степени преобразования и рассматриваемые нами в следующем разделе главы 3.3.



Рисунок 3.14 – Соотношение V и Ni в нефтях из отложений различных фаций (разработан автором).

Нефти фаций морских: І – глубоководных, II – мелководных; континентальных: III – озёрных, IV – угленосных с высоким содержанием лейптинита. Регионы: 1 – Калифорния; 1а – Калифорния, свита Монтерей; 2 – Белоруссия; 3 – Сахалин; 4 – Япония; 5 – Азербайджан; 6 – Грузия; 7 – Предкавказье; 8 – Китай; 9 – Западная Сибирь; 10 – Новая Зеландия; 11 – Волго-Урал (доманик).

Таким образом, среди нефтей ранней генерации можно выявить две разновидности. Первая разновидность: нефти характеризуются низкими концентрациями МЭ, особенно V и Ni (менее 10 г/т), преобладанием Ni над V (генетический показатель V/Ni < 1), отсутствием четко выраженной связи между концентрациями V и Ni, серой, смолами и асфальтенами. Такой тип нефти характерен для УВ скоплений некоторых морских и всех континентальных фаций. Преобладание Ni в нефтях ранней генерации можно объяснить тем, что аквагенное OB характеризуется азотистыми лигандами, с которыми именно Ni склонен к образованию координационных связей [469; 479; 480; 482]. Детальные исследования по распределению Ni непосредственно во фракциях нефтей [135] подтверждают его первичность, связь с азотистыми соединениями и объясняют никелевую специализацию незрелых флюидов. И вторая разновидность связана с некоторыми глубоководными морскими (калифорнийскими) нефтями, в которых отмечаются более высокие концентрации элементов, а иногда и равные концентрации V и Ni (V/Ni = 1).

3.2. Гидротермальные нефти

Под гидротермальными нефтями понимают скопления углеводородных флюидов, образующихся из ОВ осадочных пород под воздействием восходящих горячих водных растворов магматического происхождения и приуроченных в тектоническом плане, как правило, к рифтовым зонам и бассейнам континентальных окраин. В настоящем разделе главы 3.2 рассмотрены гидротермальные нефти и нефтеподобные вещества бассейна Гуйамас, расположенного в Калифорнийском заливе, а также нефти, обнаруженные в кальдере вулкана Узон в Восточно-Камчатском прогибе.

Влияние гидротермальных процессов на OB осадочных отложений исследовалось Б.Р.Т. Симонейтом [355] на примере бассейна Гуйамас. Здесь наблюдается выход гидротермальных вод в своде магматического тела, перекрытого осадочными отложениями (максимальная температура выхода составила 315°C при давлении 200 атм). Мощность осадочного чехла над телом магматического фундамента в рифтовой зоне более 400 м. Глубина воды 1500–2000 м. Примером нефтеподобного вещества, полученного из проб донных отложений залива, являются экстракты из внутренней, наиболее термоизмененной части образцов, имеющие характер распределения УВ, типичный для нефти. Среди них преобладают *н*-алканы C_{12} – C_{33} с показателем нечетности, близким к единице (CPI₁₂₋₃₃ = 1,03), и с максимумом при *н*- C_{21} . Отношение Π/Φ = 1,06. Смесь циклических УВ и УВ с разветвленной цепью содержит соединения от C_{11} до C_{31} , также типичных для нефтей. В образце присутствуют УВ бензинового ряда (C_5 – C_{10}), содержится элементарная сера, моно- и диолефины от C_{12} до C_{19} с двойной связью внутри цепи и метильными боковыми группами.

Основными молекулярными маркерами в УВ фракции термально измененных образцов являются трициклические терпаны, тритерпеноиды и стераны с длинными цепочками и их стереоизомеры (диастераны). Трициклические терпаны в диапазоне C_{20} – C_{29} характеризуются распределением, аналогичным их распределению в зрелых нефтях. В неизмененных поверхностных осадках они отсутствуют. Биомаркеры стероидной структуры включают 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H) – стераны 20R и меньшее количество 5 β (H), 14 α (H), 17 α (H) стеранов 20R и диастеранов 13 β (H), 17 α (H) стеранов 20R или S ряды. Стераны установлены в диапазоне C_{26} – C_{30} . Преобладает холестан (C_{27}). Тритерпеноиды представлены в основном зрелыми формами соединений ряда 17 α (H), 21 β (H) гопана в диапазоне C_{27} - C_{35} (исключая C_{28}). Гомологи C_{31} - C_{35} присутствуют в виде пар диастеранов 22-S и R в соотношении 1:1. В этих же образцах наблюдается неболь-

шое количество моретанов 17 β (H), 21 α (H) (C₂₉, C₃₀ и C₃₁) и биогопанов 17 β (H), 21 β (H) (C₂₇, C₃₀). В то же время, в ОВ неизмененных осадков доминируют биомаркеры с конфигурацией 17 β (H), 21 β (H) биогопаны и различные тритерпаны. В термоизмененных образцах установлены полициклические ароматические УВ (ПАУ) – пирен, бензпирен, перилен, бензперилен, коронен. Данная группа соединений не характерна для нефтей, но присутствует в продуктах высокотемпературного пиролиза. Приведенная характеристика УВ состава термоизмененного нефтеподобного вещества отражает стабильную зрелую форму этих соединений и является результатом гидротермальной активности. Нефти бассейна Гуйамас характеризуются высоким содержанием полярных компонентов и асфальтенов и являются сравнительно незрелыми [355].

Нефтяные выходы из кальдеры вулкана Узон изучались рядом исследователей (Н.С. Бескровным и др., 1971, 1974; Е.И. Кудрявцевой и др., 1986; М.Б. Темянко и др., 1990; А.Э. Конторовичем и др., 2011; Э. Абля и др., 2011; С.П. Якуцени, 2005; Э.М. Галимовм и др., 2015 и др.) [43; 91; 201; 228; 380; 478 и др.]. Кальдера вулкана Узон представляет огромное геотермическое поле, находящееся в восточной части Камчатки (Восточно-Камчатский прогиб). Исследователи пришли к выводу, что кальдера является уникальным местом генерации (температура 95°С) и аккумуляции самых молодых нефтей (N₂–Q) [201; 478]. Фазовое состояние флюидов из этих выходов различно. Плотность нефтей варьирует от 0,878 до 0,915 г/см³. Содержание серы достигает 2,01%, парафина 2,0%, гетероциклических соединений от 7 до 10%, а количество асфальтенов невысоко – 0,3%. Выходы нефти на 90–93% представлены углеводородами. Концентрация насыщенных УВ в 2 раза превышает содержание ароматических.

Нефти характеризуются различным распределением УВ [201; 478]. Некоторые – морского типа, с преобладанием нормальных алканов и отношением П/Ф, близким к единице. В других нефтях преобладают изоалканы с отношением П/Ф менее 0,3–0,5. Встречаются пробы нефтей, содержащие необычные УВ, такие как 12- и 13-метилалканы. Среди циклановых УВ отмечается аномально высокое содержание тетрацикланов (40,4%) и значительное трицикланов (22,1%). Повышена величина отношения три+тетра/моно цикланы, равная 5,43. Снижено значение нафтенового индекса до 11,9. А низкие значения отношения бицикланы/тетрацикланы (0,26) свидетельствуют о малой превращенности нефтей Узона. Среди стеранов наблюдается значительное содержание стерана С₂₉, меньшее – С₂₈ и очень низкое – С₂₇. Отношение стеранов С₂₉/С₂₇ > 2,5.

Для всех нефтей характерно преобладание гопана С₃₀ над норгопаном С₂₉. В некоторых превалируют С₃₂ и С₃₅ гомогопаны. Нефти имеют относительно низкие концентрации С₂₆-три и С₂₇-моноароматических УВ и избыток дибензотиофена. Среди аренов в Узонских нефтях доминирует [380] группа нафталинов (46,5%), значительно содержание фенантренов (33,0%). Отношение нафталины/фенантрены составляет 1,4. Полициклические ароматические УВ представлены бензантраценами, бензфенантренами, хризеном и пиреном. Насыщенные и ароматические

фракции нефтей Узона характеризуются величинами изотопного состава δ¹³С, соответственно, -27 и -34‰.

Основываясь на современных исследованиях состава и соотношения биомаркеров, предполагается, что нефти Узона образовались за счет переработки нескольких источников OB, включая липиды высшей наземной растительности, простейшие водоросли, возможна примесь бактериогенной органики [143]. Низкие значения отношения Ts(18 α (H)22,29,30триснорнеогопан)/Tm(17 α (H)22,29,30-трисноргопан) = 0,08 и изомерных соотношений стеранов C₂₉ ($\alpha \alpha \alpha 20$ S/ ($\alpha \alpha \alpha 20$ S + $\alpha \alpha \alpha 20$ R) – 0,15, 0,20; $\alpha \beta \beta 20$ R/($\alpha \beta \beta 20$ R + $\alpha \alpha \alpha 20$ R) – 0,24, 0,20, а также величины биомаркерных параметров 4МДБТ/1МДБТ = 0,3–1,2; MPI-1 = 0,6–1,1, свидетельствуют о низкозрелой или незрелой степени генерации нефтей Узона [143].

Рассмотренные нефти гидротермального происхождения (Гуйамас и Узон) имеют черты сходства и различия. Нефти гидротермального генезиса, который связан с образованием УВ из современного ОВ при внедрении в отложения и разгрузки в них высокотемпературных гидротерм, Гуаймас в бассейне Калифорнийского залива и в кальдере вулкана Узон Восточно-Камчатского прогиба подобны между собой по повышенным уровням гетероорганических соединений и содержанию элементарной серы. Их высокомолекулярные полициклические ароматические УВ включают много нафтеноароматических структур. В нефтях этих регионов присутствуют трициклические и тетрациклические терпаны. В то же время существуют значительные отличия. Нефть Гуйамас содержит бензиновые фракции C_5 – C_{10} , олефины состава C_{12} – C_{19} , тетрапирроловые структуры и асфальтены. Эти соединения отсутствуют в нефтях Узона. Флюиды в обоих бассейнах различаются по составу алканов и их распределению. В бассейне Гуйамас отношения нечетных алканов к четным и отношение П/Ф близки к 1. Максимальные пики при *н*- C_{15} и *н*- C_{21} типичны для морских нефтей. В Узонской нефти четные *н*-алканы доминируют над нечетными, а фитан над пристанном. Максимум *н*-алканов приходится на C_{18} . Общий анализ природы этих нефтей говорит о незрелой степени гидротермальных нефтей [70].

Результаты определения МЭ в нефтях методом нейтронно-активационного анализа из площадей и источников Восточно-Камчатского прогиба были опубликованы Кудрявцевой Е.И. и др. [228] и С.П. Якуцени [450]. Пробы нефти были отобраны из разведочных скважин, пробуренных в НГБ, из терригенных пород палеоген-неогенового возраста и из шурфа и закопушек на фумарольном поле в северной части кальдеры вулкана Узон, расположенного в центральной части Восточно-Камчатского пояса. Большой массив данных по определению состава МЭ нефтей этих регионов Камчатки методом ICP-MS приводится в работе акад. Н.Л. Добрецова и др. [143].

Нефть кальдеры вулкана Узон отличается от нефтей близлежащих месторождений (Богачевское, Двухлагерное, Лиманское, Изменное) более высокой плотностью 0,915 г/см³, высоким содержанием серы 2,01%, меньшим выходом бензиновых фракций. Распределение МЭ в нефтях кальдеры вулкана Узон и нефтях месторождений Богачевское и Двухлагерное показано на Рисунке 3.15 (аналитические данные взяты из работы [228; 450]).



Рисунок 3.15 – Содержание микроэлементов в нафтидах Камчатки (Пунанова по аналитическим данным [228; 450])

Нефти характеризуются низкими содержаниями всех идентифицированных элементов. Содержания Pd, Ag и Au, не представленные на рисунке, составляют менее 0,02 г/т. Концентрации других элементов близки в нафтидах нефтяных месторождений и кальдеры вулкана. Ход линий концентраций элементов в трех пробах достаточно близок. Можно констатировать, что в нефти кальдеры незначительно выше содержания V, Mn, Pb, Sn, Fe₂O₃, по сравнению с двумя другими нефтями, также как в нефти месторождения Богачевское выше содержания Cu, Mn, Zn, Sn, Al₂O₃. МЭ состав нефтей кальдеры Узон свидетельствует об их никелевой металлогении (Ni > V). Содержания V и Ni в нефти кальдеры понижены по сравнению с другими элементами в этой нефти и составляют соответственно 0,062 и 0,24 г/т (V/Ni = 0,26), тогда как содержания Cu, Zn, Sn, Pb, Mn существенно выше (соответственно, г/т, 5,28; 3,61; 1,11; 0,65; 0,46). Известно, что воздействие горячих вод, паров и газов привело в этом регионе к интенсивным гидротермальным изменениям пород и скоплению сульфидных руд. По мнению С.П. Якуцени [450], Двухлагерная площадь, как и Богачевская, находится в одном тектоническом регионе, но расположена ближе к Узону и, по всей видимости, близко подходит к тектонически нарушенной зоне. Можно предположить, что обе эти нефти приурочены к одному нефтеносному горизонту, но нефть из кальдеры Узон более подвергнута температурным изменениям.

Таким образом, физико-химические свойства, УВ состав и содержание МЭ в нефтях Калифорнийского бассейна Гуйамас и кальдеры вулкана Узон (Камчатка), происхождение которых связано с гидротермальными процессами, свидетельствуют о том, что эти нафтиды принадлежат к классу раннекатагенетических флюидов. Они, как и все флюиды, генерированные ОВ на ранних стадиях катагенеза, характеризуются высоким удельным весом, повышенным содержанием гетероатомных соединений и серы, относятся по МЭ характеристике к нефтям никелевой металлогении. Комплекс геологических, гидрогеохимических, микробиологических и физико-химических исследований нефтяной площадки Кальдеры вулкана Узон, включающий определение методом ICP-MS (масс-спектрометрия с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме) широкого спектра МЭ в узонской нефти, нефтяных растворах и гидротермах, выполненный большим коллективом ученых под руководством акад. Н.Л. Добрецова (2015) [143], свидетельствует о сложности и возможной многофазности процессов нефтеобразования в данных регионах. Авторами также подтверждается низкое содержание большого ряда изученных элементов в нафтидах кальдеры вулкана Узон, преобладание Ni над V, притом, что содержания W и Hg на порядок выше содержания этих элементов в земной коре, а содержание As - на 4 порядка. Анализ аналитического и опубликованного материала позволил авторам [143] прийти к выводу о вероятности участия как эндогенных, так и экзогенных факторов при формировании МЭ состава этого уникального проявления нафтидогенеза.

3.3. Углеводородные скопления главной зоны нефтеобразования

Характеристику УВ скоплений ГЗН мы приводим по нефтям из отложений девонского нефтегазоносного комплекса месторождений Волго-Уральского НГБ, активно исследованным автором, и связывая высокие концентрации МЭ в них с доманиковыми отложениями [188; 191; 300]. Учитывая различия физико-химических свойств, УВ состава и данные МЭ анализа, в пределах нефтеносных комплексов фанерозоя центральных районов Волго-Уральского НГБ «девонский» геохимический тип нефтей расчленяется нами на среднедевонско-нижнефранские и среднефранско-фаменские, нередко и каменноугольные, то есть поддоманиковые и доманиковые+наддоманиковые (Таблица 3.7) [258].

Существует в отечественной и зарубежной литературе много вариантов описания доманиковых отложений и его аналогов. Для ясности вопроса приводим по данным О.К. Баженовой [29] следующее деление осадочных толщ по содержанию ОВ ($C_{opr.}$ вес. %): 1) породы со сверхрассеянной формой ОВ ($C_{opr.} < 0,1$); 2) субдоманикоидные (0,1-0,5); 3) доманикоидные (0,5-5,0); 4) доманикитные (5,0-25,0); 5) собственно сапропелиты (≥ 25). Субдоманикоидные, доманикоидные и доманикитные формации получили свое название по доманиковой формации, возраст которой соответствует среднефранскому подъярусу верхнего отдела девонской системы

(D_{3 fr2}) Русской плиты.

Регион	Тектонический элемент	Возраст	ст Содержание в нефти V, г/т Ni, г/т S, %		V/Ni	Зоны нефтеоб- разования и процессы	
H		P1	16,3	10,5	_	1,6	миграционные
оста	Южно-Татарский свод,	C_1v-C_2	65,1	33	2,8	1,6	ГЗН
корт	Бирская седловина,	D ₃ fr–C ₁ t	83,5	32,3	2,4	2,5	ГЗН
Баш	Вашкирский свод	D_2g	41,5	17,9	-	2,3	ГЗН
т	Мелекесская впалина	C ₁₋₂	500,2	82	3,8	6,1	гипергенные
arapcra		D ₃	147	34	2,6	4,3	ГЗН
	Южно-Татарский свол	C ₁₋₂	250	57	4,7	4,4	гипергенные
L	Tennie Turupenin ebog	D3	70	34	1,6	2,1	ГЗН

Таблица 3.7 – Усредненная характеристика МЭ состава нефтей Волго-Уральского НГБ (Мухаметшин, Пунанова [258])

В семилукское время, характеризующееся интенсивным погружением территории востока Волго-Уральского региона, началось накопление ОВ в этих отложениях. В это время в морских относительно глубоководных условиях с нормальной соленостью вод и газовым режимом происходило формирование обширных иловых впадин с некомпенсированным осадконакоплением, в которых и отлагались породы доманикового типа. Позднее в позднеречицкое (позднебурегское) время развитие этих отложений происходило только во впадинах, связанных с Камско-Кинельской системой прогибов (Зайдельсон 1990).

«Девонский» тип нефти и две его разновидности являются изначально обогащенными МЭ, в отличие от вторично значительно обогащенных МЭ нефтей верхней части разреза. Первично обогащенные МЭ нефти – это умеренно преобразованные нефти ГЗН, генетически связанные с сапропелевым составом исходного ОВ. Они характеризуются высокими содержаниями МЭ, особенно V и Ni, являются по преобладанию V – ванадиевыми с отношением V/Ni > 1. В кремнисто-карбонатных доманикитах [99] – основной нефтегенерирующей толще Волго-Уральского НГБ, где ОВ структурно не связано с минеральной частью породы, нефтеобразование могло происходить на относительно ранних градациях катагенеза с образованием тяжелых нефтей, содержащих много металлосодержащих асфальтово-смолистых компонентов. Содержания V и Ni в битумоидах, соответственно (кг/т) 1,4–1,7 и 0,4–1,2, как и величины концентраций Мо, Cr, Co, Ti, Zr, Cu, Pb очень высоки. Залежи нефти приурочены к относительно спокойным тектоническим зонам и обнаружены на средних глубинах (от 1,5 до 2,5 км). Это нефти верхнедевонского (пашийско-тиманские, среднефранско-фаменские отложения) и нижнекаменноугольного возраста Бузулукской впадины (исключая катагенно преобразованные), Башкортостана и других центральных районов Волго-Уральской области. Многие исследователи признают тот факт [99; 232], что в бассейнах, где развиты доманикиты кремнисто-карбонатного состава низкой стадии преобразованности, формируются нефти, обогащенные асфальтовосмолистыми веществами и МЭ – V, Ni, Mo, Co. К таким нафтаметаллогеническим провинциям ванадиевого типа относятся также Тимано-Печорская, Адриатическая, Западно-Канадская и др. Что касается Волго-Уральского НГБ, то практически региональная ванадиеносность тяжелых высокоциклических нефтей каменноугольных отложений, вероятно, связана с верхнефранскотурнейскими кремнисто-карбонатными доманикитами, ОВ которых явилось исходным для нефтеобразования.

Начиная со времен И.М. Губкина, и по сей день, ведутся горячие споры о нефтегенерационных способностях верхнедевонской доманиковой толщи Волго-Уральской НГО. Её нефтематеринские свойства не вызывают сомнения, а вот масштабы возможного отделения микронефти, миграции из толщи подвергаются дискуссии. Многочисленные исследования нефтей и битумоидов, извлекаемых из пород, с использованием Rock-Eval, биомаркерных показателей и других УВ критериев генетических и геохимических коррелятивных связей, показали, что доманиковые отложения являются «богатыми» (хорошими) и «очень богатыми» (очень хорошими) (по Б. Тиссо и Д. Вельте, 1981) [381] нефтематеринскими свитами [105; 130; 131; 188; 189; 191; 254; 282; 374 и др.]. Тем не менее, в отложениях доманика (в разуплотненных трещиноватых прослоях-коллекторах) обнаруживают остаточную микронефть (которую теперь называют сланцевой нефтью) и даже из пластов битуминозных кремнисто-карбонатных пород получают притоки УВ полупромышленного и промышленного характера (Ромашкинское, Шийское и др. месторождения). Практически все исследователи отмечают, что для черносланцевых формаций характерны чрезвычайно низкие темпы седиментации (т.е. условия резкой недокомпенсации) и фоссилизация ОВ органомонтмориллонитовыми соединениями в относительно глубоководных морях или внутриконтинентальных бассейнах. В разрезе они образуют маломощные (первые десятки м) и однородные пачки, распространенные на огромных площадях с OB до 20%. Наиболее благоприятные условия для формирования сланцевых формаций связаны, по мнению И.С. Гольдберга и др., 1990; А.Э. Конторовича и В.Е. Савицкого, 1970; А.Э. Конторовича и др., 1976; 2015; А.Ф. Сафронова, 2015; Б. Тиссо и Д. Вельте, 1981, с зонами перехода от континента к океану. В пределах этих зон в ходе эволюции происходила смена рифтового режима режимом формирования континентальной окраины [100; 202; 347; 381]. Именно здесь происходило накопление огромных масс фито- и зоопланктонного ОВ с элементами бентоса. Наиболее продуктивными являются зоны апвеллинга (подъем глубинных холодных вод к поверхности), где отмечается уникальная обогащенность отложений OB (300 г C_{орг}/м² в год), например, вдоль западного побережья континентальных окраин, т.е. над континентальным шельфом Американского и Африканского континентов. При этом процессе происходило внедрение богатых питательными солями растворов в бассейн седиментации, в результате чего происходила вспышка развития планктона и другого биоса.

Как считает И.С. Гольдберг [100], резкая обогащенность доманикитов МЭ обусловлена длительным соприкосновением осадков с морскими водами – источниками этих элементов [411], интенсивным диагенезом, в том числе сульфидообразованием, высокой сорбционной и консервирующей способностью органомонтмориллонитовых соединений. Именно в диагенезе [100] в гуминовых кислотах помимо органических соединений, видимо концентрируются тяжелые металлы U, V, Cu, Ni и др. [381]. Источником нефти уникального Ромашкинского и других крупных и менее значимых многочисленных месторождений центральных районов Урало-Поволжья, как считают Э.М. Галимов и А.И. Камалеева, являются более глубокозалегающие доманикиты в зонах погружения – в пределах, главным образом, Бузулукской впадины и Предуральского прогиба, а также Мелекесской и Верхнекамской впадин [88].

Горючие сланцы, в отличие от черных, отлагаются в мелководно-морских и пресноводных водоемах при полной компенсации прогибания осадконакоплением. Обычно они представлены несколькими маломощными (0,01–2 м) богатыми ОВ (выше 20%) прослоями, чередующимися с породами, лишенными ОВ. Их распространение часто связано с изолированными впадинами небольшой площади. Причем быстрое захоронение горючих сланцев приводит к изолированию осадка от придонных вод и к затуханию процессов сорбции [100; 232].

Нафтиды, обогащенные МЭ (в частности, V и Ni), превышающие в десятки и сотни раз кларковые значения и достигающие уровня промышленных рудных концентраций, являются дополнительным альтернативным источником добычи металлов [98, 115; 116; 232; 450 и др.]. (Таблица 3.8). В таком случае нефтяные скопления и сланцевые толщи, в частности, доманика следует рассматривать в качестве промышленного объекта комплексного извлечения углеводородного сырья и металлов. Битуминозные фракции глинисто-сланцевых доманиковых формаций Урало-Поволжья несут высокую нагрузку в плане рудоносности (Рисунок 3.16).

Таким образом, нефти доманиковых отложений Волго-Уральского НГБ, генерированные в главную фазу нефтеобразования, характеризуются как ванадиевые с высокими концентрациями МЭ, в первую очередь V, Ni, Mo, Co, Cr, при преобладании ванадия V/Ni > 1.

108
Параметр	Уратьминская площадь,	Холмовская площадь,			
Параметр	скв. 740	скв. 719			
Градация катагенеза	MK_1	MK_1			
Палеоглубина, км	2,0	2,0			
Состав битумоидов, %:					
масла	18,7	20,6			
смолы бензольные	22,5	27,9			
смолы спиртобензольные	25,7	20,8			
асфальтены	33,1	30,7			
Содержание МЭ, г/т:					
V	1700	1410			
Ni	1200	435			
Мо	2,2	0			
Cr	5,8	0			
Со	0,40				
Ti	14,20				
Zr	11,00				
Cu	7,30				
Pb	0,20				

Таблица 3.8 – Микроэлементный состав битумоидов доманиковой свиты Волго-Уральского НГБ [100]



Рисунок 3.16 – Распределение МЭ по средним данным в золе черных сланцев, битумоидов доманика и нефтей, ранжировано по кларковым содержаниям элементов в глинистых породах (разработан автором по материалам [100, 330])

3.4. Углеводородные скопления зоны гипергенеза (биодеградированные)

В этом разделе главы обобщены исследования по трансформации состава нафтидов (нефтей и битумов) в различных НГБ при гипергенных процессах с целью выявления их характерных особенностей.

Наиболее информативными геохимическими показателями, способными продемонстрировать принципиальные отличия гипергенных флюидов от скоплений нафтидов другого генезиса, наряду с УВ составом, являются концентрации и соотношения металлов, таких как V, Ni, Co, Mo, Zn, Fe, U и др., и МПК – Vp и Nip, связанных с тяжелыми смолисто-асфальтеновыми компонентами нефтей. Материалом для обобщений послужили исследования состава МЭ нафтидов, проведенные непосредственно автором (метод атомной абсорбции, AAS-3) по Волго-Уральскому и Тимано-Печорскому НГБ, а также Бузачинскому своду (Казахстан) и Афгано-Таджикской впадине (Таджикистан). Кроме того, был проработан большой аналитический материал по нефтям и твердым битумам НГБ России, США, Канады, Бразилии, Венесуэлы и Нигерии. В результате вторичных изменений нефтей при восходящей миграции флюидов в зоне гипергенеза сформированы крупнейшие и гигантские месторождения тяжелых нефтей и природных битумов в Западной Канаде, Восточной и Западной Венесуэле, США, России и других регионах (Рисунки 3.17 и 3.18).



Рисунок 3.17 – Разрез месторождения Атабаска (Канада) по Д. Джардине (1974) [97] 1 – глины; 2 – песчаники; 3 – песчаники, насыщенные тяжелой нефтью – мальтой; 4 – кристаллические породы фундамента; 5 – скважины.



Рисунок 3.18 – Изменение плотности битумов и нефтей района Пэмбина-Атабаска (Западно-Канадский бассейн) [97]) Месторождения: 1 – нефтяные, 2 – битумные, 3 – изолинии равных плотностей, г/см³.

Анализ результатов исследований по воздействию гипергенеза на МЭ состав нафтидов позволил нам сгруппировать регионы с учетом их тектонической принадлежности и показать пределы изменения содержаний наиболее изученных элементов (V и Ni) в нефтях, затронутых и не затронутых процессами преобразования, а также в природных битумах различного генезиса (Таблица 3.9). Типизация нефтей по содержанию «биогенных» элементов (V, Ni, Fe) и физикохимическим свойствам выявила существенные отличия гипергенно измененных нефтей от нефтей других генетических групп в общем цикле нафтидогенеза. Они выделены нами в самостоятельный класс и являются нафтидами, вторично обогащенными МЭ, значительно отличаясь от класса нефтей, первично обогащенных МЭ [322]. Это ванадиевый (V > Ni > Fe) или железистый (Fe > V > Ni) типы нефтей, в которых генетический показатель – отношение V/Ni > 1. Содержание «биогенных» элементов - V и Ni в нефтях многих месторождений превышает соответственно 100 и 50 г/т. Концентрации Мо, Сu, Zn, Re и др. также высокие (от 0,1 до 4 г/т). Нефти биодеградированы, тяжелые (плотность 0,954 г/см³), смолистые (сумма смол и асфальтенов 29%), сернистые (4,2%) – усредненные данные. Залежи этого типа часто связаны с бассейнами древних и молодых плит и тяготеют к небольшим глубинам (менее 1,5 км). Однако могут быть приурочены к тектонически мобильным областям земной коры – авлакогенам, краевым прогибам, межгорным впадинам. Таким образом, нефти при гипергенезе значительно обогащаются V, Ni, Co, Mo, Cr и другими МЭ. В качестве примеров гипергенно преобразованных нефтей ниже приводятся детальные данные по Волго-Уральскому НГБ, Бузачинскому своду (Казахстан), Афгано-Таджикской впадине (Таджикистан) и Маракаибскому НГБ (Венесуэла).

Тектоническая характеристика бассейна	Объект исследования	Возраст про- дуктивных отложений	Значению телей на не преоб ных неф V *(Vp)	е показа- примере разован- отей, г/т Ni *(Nip)	Значение г лей на при образов нефте V *(Vp)	токазате- мере пре- анных й, г/т Ni *(Nip)	Нефтегазоносные бассейны (НГБ), нефтегазоносные области (НГО)
Бассейны древних плит (краевые системы плат-	нефть	PR, D ₃ , C ₁₋₂ , P, J ₃ , K ₁	70–120	35–70	110–900 * (450)	70–140 (60)	Волго-Уральская НГО (Татарский свод, Мелекесская впадина), Тима- но-Печорский НГБ, Лено-Тунгус-
форм, граничащие с выходами фундамента или примыкающие к	битум (мальта, асфальт)	С, Р ₁₋₂ , К, па-	_	_	470–1092	87–170	ский НГБ, Западно-Канадский НГБ, Юта, округ Карбон, Оклахома, Вай- оминг (НГБ США), Восточно-
складчатым областям)	асфальти- ты	Jeoren-neoren	_	_	1092–3640	160–640	Венесуэльский НГБ («Оринокский битуминосный пояс»)
Бассейны эпипалео- зойские молодых плит	нефть	J ₂ -K ₁	20–50	30–90	70–384 (550)	50–164 (24)	Южно-Мангышлакская НГО (Буза- чинский свод)
Впадины эпиплатфор- менных орогенов	нефть	кайнозой, бухарские слои	210	80	570 (227)	170 (72)	Сурхан-Вахшский НГБ (Афгано- Таджикская впадина)
Межскладчатые обла-	нефть	К ₁ , палеоген	130,0	29,5	216-1000	96	Запално-Венесуэльский НГБ
сти (альпийские по- движные пояса)	битум	палеоген	—	_	935–1250	110–150	(Маракаибский)
Бассейны континен-		К1	3,7	5,4	13,8	25	НГБ Потигуар (Бразилия)
тальных окраин	нефть	палеоген- неоген	**11,0	**26,3	**29,7	**144	Бассейн в дельте р. Нигер (Нигерия)

Таблица 3.9 – Изменение содержаний V, Ni и МПК в нефтях и битумах в процессе гипергенеза (Пунанова [322])

Примечание.* Данные по МПК указаны в скобках; ** данные по V и Ni приведены в ppb (г/т×10⁻³).

На территории России основные перспективы освоения месторождений природных битумов или нафтидов зоны гипергенеза связаны, в основном, с пермскими отложениями центральных районов Урало-Поволжья (на них приходится более половины суммарных ресурсов природных битумов страны) (Р.Х. Муслимов и др. [252]). Республика Татарстан по состоянию изученности месторождений этой группы нафтидов занимает в РФ ведущее место: здесь сосредоточено 9/10 разведанных и предварительно оцененных запасов страны (И.М. Климушин, 1998). В тектоническом плане ареал распространения скоплений битумов охватывает в основном Мелекесскую впадину и Южно-Татарский свод. Битумоносны и продуктивны залегающие на глубинах до 400 м терригенные и карбонатные породы-коллекторы казанского и уфимского ярус сов, а также карбонаты нижнепермского возраста (главным образом, сакмарского яруса), образующие три основных нефтебитумоносных комплекса [182; 281].

Продуктивным отложениям верхних частей разреза Татарии часто свойственны нефти тяжелые (0,902–0,984 г/см³), высокосернистые (3,5–4,6%), вязкие, с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов, V (180–1162 г/т), Ni (до 100 г/т) и других элементов. Усредненные содержания МЭ в нефтях Башкирии и Татарии (определения С.А. Пунановой и др., 2008) представлены в Таблице 3.10.

Регион	Тектонический	Возраст	Соде	ержание в неф		Гипер-	
i ei non	элемент	Dospuer	V, г/т	Ni, г/т	S, %	V/Ni	генез*
Н	Мелекесская	C ₁₋₂	500,2	82	3,8	6,1	++
ocrai	впадина	D_3	147	34	2,6	4,3	– Γ3H -
arap	Южно-Татарский	C ₁₋₂	250	57	4,7	4,4	+
Γ	свод	D ₃	70	34	1,6	2,1	– ГЗН

Таблица 3.10 – Усредненная характеристика МЭ состава нефтей (Мухаметшин, Пунанова [255])

Примечание. *Гипергенные процессы: – не проявились, + проявились, ++ значительно проявились

Нефти нижнекаменноугольных отложений Татарского свода явно несут следы гипергенных преобразований, которые значительно проявились в Мелекесской впадине. Максимальные содержания V и Ni обнаружены в нефтях нижнекаменноугольных залежей восточного борта Мелекесской впадины – месторождения Степновозерское (соответственно 840 и 74 г/т), Нурлатское (658 и 93 г/т). Эти нефти характеризуют также повышенные отношения V/Ni.

Проведенные нами исследования (Мухаметшин, Пунанова [256; 257]) показали, что пробы битумов отражают согласно схеме классификации В.А. Успенского [392]) генетический ряд превращения нефти в твердые битумы. В то же время нафтиды даже внутри каждого нефтебитумоносного комплекса, несмотря на сравнительно узкий диапазон глубин, отличаются разнообразием физико-химических свойств и компонентного состава. Среди залежей битумов по физическим свойствам и химическому составу встречаются сверхвязкие нефти (Ашальчинское, Мордово-Кармальское месторождения), но в большинстве своем это мальты и мальтыасфальты (Сугушлинская залежь), асфальты (Горское месторождение, Аканская залежь), асфальт-асфальтиты (Шугуровское, Спиридоновское месторождения). Асфальтиты представлены единичными образцами с Сюкеевского и Улеминского месторождений (западный борт Мелекесской впадины); в последнем содержание масел всего 8,8%, а асфальтенов – 61,8%.

Особенности развития данной части территории Татарстана [7; 74; 254; 384] привели к глубокой денудации нижнепермской толщи и в ряде районов к почти полному уничтожению в ней сульфатных пород-покрышек, что позволяет говорить о наличии самостоятельного раннепермского этапа формирования и разрушения нефтяных залежей в верхнепалеозойских отложениях, то есть для нафтидов сакмарского яруса Мелекесской впадины – это своего рода зона аконсервации (термин предложен С.С. Эллерном). Поэтому битумы, заполняющие в основном трещины и каверны в известняках и доломитах P_1 s, залегающие на глубине 200–300 м, имеют самую высокую плотность (1,017–1,048 г/см³) и вязкость в пластовых условиях (600–800 Па·с) и относятся к классу асфальтов (Рисунок 3.19).

Как известно, отличительной особенностью Шугуровского месторождения битумов является его высокое современное гипсометрическое положение выше уровня р. Шешма, что обусловливает выходы битумоносных пород на дневную поверхность. Залежи битумоносных пород залегают в виде линз относительно небольшого размера. Такой тип залежей (гнездовой) известен по результатам детальной разведки также и на Сугушлинском, Фиков-Колокском и некоторых других месторождениях. Залежи этого типа залегают выше местных базисов эрозии, или урезов воды, на 20–50 м. Геохимики, в частности, И.Ф. Валеева, В.А. Успенский и Ф.Б. Иденбом и др. и ранее рассматривали битумы Шугуровского, Спиридоновского и Сугушлинского месторождений как «останцы» былых месторождений нефти, разрушенных в зоне аэрации [384; 391] (Рисунок 3.20).



Рисунок 3.19 – Схематический геологический профиль по линии скважин 164 (Юхмачи) – 107 (Нурлат) (по С.С. Эллерну и др., 1977)

1 – залежи природных битумов; 2 – толща «подбоя», преимущественно сульфатная; 3 – стратиграфические границы; 4 – эродированная поверхность (зона размыва); 5 – неогеновые долины.



Рисунок 3.20 – Геологический профиль Шугуровского месторождения природных битумов (по И.М. Акишеву, П.А. Шалину)

1 – песчаники, 2 – аргиллиты, глины, 3 – известняки, 4 – карбонаты, 5 – загипсованность, 6 – четвертичные отложения; 7 – интенсивное битумонасыщение.

Содержания V и Ni в природных битумах из пермских отложений очень высоки (Таблица 3.11). Максимальные средние концентрации V и Ni выявлены в битумах нижнепермских отложений (V = 910 г/т; Ni = 177 г/т) [183, 184; 287].

Месторождение	Возраст	Коллектор Кол-во		Содержани	V/Ni	
A 1.1	*		ооразцов	V	N1	
Судунна	D .	HODACTURK	5	<u>470–770</u>	<u>53–78</u>	<u>6,8–10,2</u>
Сугушла	1]	известняк	5	580	59	9,8
	D.	TOTOMIT	1	<u>600–1200</u>	<u>66–300</u>	<u>3,5–9,0</u>
Ашальчи	F]	доломит	4	910	177	5,1
Сутулина	Dauf	Haanannik	25	<u>190–1300</u>	<u>18–110</u>	<u>1,2–15,0</u>
Сугушла	F 201	песчаник	23	340	49	6,9
III	Duf	HAANAMMA	o	<u>150–950</u>	16-100	<u>3,4–18,8</u>
шугурово	P_2u1	песчаник	0	450	62	7,2
Мордовская	Duf		0	150-500	17-36	8,3-22,7
Кармалка	P_2u1	песчаник	ник о	320	27,5	11,4
	Duf	Haananna	6	<u>230–510</u>	<u>34–56</u>	<u>6,9–9,4</u>
Ашальчи	F 201	песчаник	0	370	45,5	8,0
Сугушла	P ₂ kz	известняк	1	730	70	10,4
Мордовская	D 1		1	200	41	7.2
Кармалка	P ₂ KZ	доломит	1	300	41	7,5
Аксубаево	P ₂ kz	песчаник	1	520	58	9,0
Кондурчинская	D 1		1	800	160	5.0
площадь	P_2KZ	доломит	1	800	100	3,0

Таблица 3.11 – Содержание V и Ni (г/т) в битумах из пермских отложений Татарстана (по данным Г.П. Каюковой, Г.В. Романова, Р.Х. Муслимова и др. [183; 184; 287]

Примечание. В числителе – пределы колебаний, в знаменателе – средние значения.

Под влиянием гипергенеза происходит резкое увеличение содержаний МЭ в жильных асфальтитах сравнительно с асфальтами и тяжелыми нефтями, т.е. в ряду их генетической превращенности от нефтей к твердым битумам (Таблица 3.12). Как отмечают [97; 450], нафтиды отличаются также и по содержанию Au и Re. Асфальтиты значительно обогащены этими металлами.

Таблица 3.12 – Изменение содержания отдельных МЭ (г/т) в тяжелых нефтях и природных битумах Урало-Поволжья [178; 450]

Элемент	Тяжелые нефти	Мальты, асфальтены	Асфальтиты жильные
V	200–1400	230–2000	2350-4800
Ni	100–195	100–190	520–708
Мо	2,2–15	_	22
U	_	5,9	_

Нефти Бузачинского свода Туранской платформы (плиты) на территории Республики Казахстан являются по всем показателям гипергенно измененными [272; 322]. Независимо от их приуроченности к различным горизонтам, они характеризуются как тяжелые (0,920–0,940 r/cm^3), высокоцикличные, высокосмолистые (18–30%), сернистые (до 2%), высоковязкие (до 500 мПа·с), с температурой застывания – (20–27°С), недонасыщенные газом в пластовых условиях. Эти параметры возрастают от сводовой части структур к контурам залежей. Особенностью нефтей является повышенное содержание МЭ. Данные по содержанию Fe, V, Ni, Cr, Cu, Mn и физико-химические свойства исследованных нефтей месторождений Северные Бузачи и Каражанбас приведены в Таблице 3.13. Как следует из таблицы, содержания V и Ni в этих тяжелых нефтях имеют промышленное значение.

Таблица 3.13 – Микроэлементный состав и физико-химические свойства нефтей месторождений Бузачинского свода (Нукенов, Пунанова, [272; 322])

Maamamanuua	Ma ave	Doppoor		тубина,	Фи	зико-хи	имически	е свойства	
месторождение	JNº CKB.	Бозрас	T	Μ	ρ, г/см	M ³	S, %	ΣC+A, %	
Северные Бузачи	35	J_2		470	0,940)	1,9	24,4	
Каражанбас	108	J_2		370	0,920)	1,5	20,1	
Каражанбас	206	K1		267	0,920)	1,7	21,2	
Маатаражнанна	No out	Co	одержа	ержание микроэлементов, г/т					
месторождение	JNº CKB.	Fe	V	Ni	Cr	Cu	Mn	V/1N1	
Северные Бузачи	35	660	240	29	3,8	2,2	1,3	8,3	
Каражанбас	108	450	70	45	2,4	0,8	0,1	1,5	
Каражанбас	206	1300	190	130	8,5	0,3	0,5	1,5	

Наблюдаемый характер повышенных концентраций МЭ и высокие значения генетического показателя – отношения V/Ni свидетельствуют о вторичных процессах преобразования этих нефтей, попавших в зону приповерхностных условий. Исследование УВ состава нефтей полуострова Бузачи, проведенное В. А. Чахмахчевым [414], показали, что нефть практически полностью лишена алканов и не содержит бензинов. На хроматограмме она представлена сплошным горбом. Слабо выражены пики норпристана (C₁₈), пристана (C₁₉) и фитана (C₂₀). Эти преимущественно нафтеновые нефти сильно изменены процессами биодеградации и окисления. Нефти месторождения Каражанбас более парафинистые, особенно из неокомского горизонта. В них процессы разрушения алканов были менее интенсивными. Представляется, что исследованные нефти Бузачинской нефтегазоносной области генетически едины, имеют общий источник образования; нефтематеринскими являются среднеюрские аргиллиты, а различия в УВ и МЭ составе объясняются интенсивностью процессов гипергенного преобразования флюидов и стадиями биодеградации [325]. Более активно эти процессы затронули нефти месторождения Северные Бузачи.

Нефти палеогеновых отложений Афгано-Таджикской впадины, генетически связанные с карбонатной толщей бухарских слоев палеоцена Сурхандарьинской и Вахшской синклинорных зон и южной частью Кафирниганской антиклинальной зоны, характеризуются как тяжелые (плотность 0,970 г/см³), вязкие, смолисто-асфальтеновые (сумма смол и асфальтенов составляет 43,2%), сернистые (S=5,2%), испытавшие интенсивное и длительное воздействие гипергенных факторов. Эти нефти содержат повышенные промышленные концентрации большинства элементов. При особенно активном проявлении гипергенных процессов они переходят в мальты и далее в асфальты (Сурхандарьинская зона). На Рисунке 3.21 показано распределение десяти металлов в нефтях и золе нефтей из месторождений Афгано-Таджикской впадины в сравнении с распределением элементов в глинистых породах (кларковые содержания по А.П. Виноградову, [68]) и нефтях из отложений кайнозойского возраста Восточного Предкавказья, Азербайджана, Ферганы, Туркмении и Сахалина (по усредненным данным С.А. Пунановой [313]), не подвергшихся вторичным гипергенным преобразованиям. Порядок расположения элементов на графике ранжирован по их содержанию в глинах. Нефти и особенно золы нефтей Афгано-Таджикской впадины обогащены относительно кларковых содержаний V (в тысячу раз), Ni и Си (в 100 раз), Со (в 10 раз), Сг (в 5 раз).



Рисунок 3.21 – Содержание элементов в нефтях месторождений Афгано-Таджикской впадины, подвергшихся гипергенезу (1) и нефтях из кайнозойских отложений, не подвергшихся гипергенеза (2), глинах (3) и золе гипергенно преобразованных нефтей (4) (Пунанова [322])

Основными районами размещения вторично преобразованных нефтей и битумов Тимано-Печорского НГБ являются Велью-Тэбукский, Колвинский и Сорокинский. Именно в нефтях этих регионов обнаружены повышенные концентрации МЭ, связанные с зонами гипергенеза, умеренно минерализованными водами в зонах повышенной инфильтрации и в условиях малых глубин (до 1,5 км). Примером может служить пермо-карбоновая залежь нефти Усинского месторождения (глубина 1260 м), а также пермская, средняя по плотности нефть – 0,887 г/см³ Лемьюского месторождения (650 м). Концентрации V и Ni варьируют (в г/т) соответственно от 73,6 и 40 на месторождении Лемьюзское до 77 и 68 на месторождении Усинское и до 231 и 150 на месторождении Тобойское [150; 189; 279].

Показателем процессов гипергенеза является не только увеличение абсолютных концентраций МЭ в нафтидах, но и изменения соотношений концентраций металлов, например, таких как Zn/Co и V/Ni, апробированные на нефтях месторождений многих регионов. При сопоставлении нефтей терригенной толщи девона Тимано-Печорского НГБ (Тиман и Ижма-Печорская впадина) на месторождениях наиболее глубокого залегания пластов (месторождение Джьер) в сторону их выхода на поверхность (месторождение Ярега) по мере усиления процессов гипергенеза отчетливо наблюдается закономерное снижение отношения Zn/Co (Таблица 3.14). Пониженные значения Zn/Co связаны с вымыванием Zn в воду, а повышенные величины V/Ni с существенным увеличением V из-за активной хемосорбции (Чахмахчев, Пунанова, Лосицкая [422]). Аналогично в процессе биодеградации изменяется соотношение Zn/Co в нефтях Бразилии (от 8,2 до 0,8, см. ниже) [461].

Таблица 3.14 – Изменение Zn/Co в нефтях Тимано-Печорского НГБ в зависимости от степен	И
гипергенеза (Пунанова [322]; Чахмахчев, Пунанова, Лосицкая [422])	

Месторождение	Глубина нефтяного пласта, м	Zn/Co
Джьер	1562–1507	15,5
Нижняя Омра	1007–960	7,5
Верхняя Омра	947–938	4,4
Нибель	923–911	4,0
Вой-Вож	730–718	3,3
Ярега	250–200	1,2

Исследования, характеризующие изменение МЭ состава нефтей в зоне водонефтяного контакта (ВНК), проведены нами на примере нефтей Тимано-Печорского НГБ [334; 422]. На многопластовом Западно-Тэбукском месторождении прослежено изменение значений отношений Zn/Co и V/Ni в нефтях в зависимости от положения точки отбора пробы нефти относитель-

но ВНК. Полученные данные приведены в Таблице 3.15. Нефти, отобранные в зоне ВНК, имеют пониженные значения отношения Zn/Co (от 5,6 до 10), а в нефтях из скважин, расположенных на значительном расстоянии (более 300 м) отношение Zn/Co достигает 23,7. Нефти зоны ВНК отличаются также высоким содержанием Fe и повышенными показателями отношения V/Ni (до 14,5). Аналитический материал по составу УВ нефти Западно-Тэбукского месторождения подтверждает существование в зоне ВНК процессов биодеградации.

Таблица 3.15 – Изменение показателей УВ и МЭ состава в нефтях Западно-Тэбукского месторождения в зависимости от положения точки отбора нефти относительно ВНК (Чахмахчев, Пунанова, Лосицкая [422])

Положение интервала отбора нефти относительно ВНК	Zn/Co	V/Ni	$\frac{iC_{19}+iC_{20}}{nC_{17}+nC_{18}}$	$\frac{iC_{19}+iC_{20}}{\Sigma (iC_{14}-iC_{18})}$
Свод залежи	23,7	3,0	0,8	1,5
На удалении от ВНК (> 300 м)	20,7	2,7	0,8	1,1
Близко к ВНК (< 300 м)	10,0	4,4	2,2	2,1
В зоне ВНК	5,6	14,5	3,9	3,3

Об этом свидетельствовали также экспериментальные исследования по взаимодействию нефтей с водами низкой минерализации, характерными для зон гипергенеза, которые подтвердили процесс вымывания из нефтей Zn и поглощение нефтью МЭ из контактирующих вод. Экспериментальные исследования, проведенные нами по взаимодействию нефтей с водами низкой минерализации (каковыми являются подошвенные воды нефтяных залежей), показали, что большинство элементов не меняет свою концентрацию в нефтях. Установлено, что лишь цинк вымывается из нефтей на контакте нефть-вода. Отсюда – уменьшение отношения Zn/Co. Кроме того, экспериментально доказано, что в нефтях на контакте с водой заметно увеличивается содержание смол и асфальтенов. Последние являются в зоне ВНК потенциально сорбционными компонентами, способными сорбировать из вод V, и, отчасти, Fe. C этим и связано увеличение содержания этих элементов в нефтях и заметный рост отношения V/Ni в зоне ВНК (концентрации новообразованных V и Fe увеличивались в 1,3-12 раз). Аналогичные выводы были получены и при изучении нефтей месторождений Пильтун-Астохское и Одопту-море Северного Сахалина [11; 308]. Так, содержание V возросло от 4 до 16 г/т, а Fe от 3,5 до 15 г/т по мере приближения к зоне ВНК, тогда как концентрация Ni осталась практически без изменения за счет чего отношение V/Ni возросло от 2 до 8.

Высокие концентрации МЭ фиксируются в природных битумах на территории Лено-Тунгусского НГБ Сибирской платформы [19; 35; 83; 304]. Наиболее крупное скопление битумов приурочено к пластам пермских песчаников, которые перекрывают с несогласием верхнекембрийские доломиты лапарской свиты. Доломиты вблизи кровли имеют следы интенсивного выветривания, а каверны и трещины в них заполнены битумом. Менее крупное скопление битумов приурочено к зоне стратиграфического несогласия между доломитами венда (туркутская свита) и песчаниками с гравелитами венда-нижнего кембрия (кесюсинская свита). Авторы считают, что существовало два источника генерации битумов: вендские и кембрийские битумы имеют докембрийский источник, а пермские битумы генерированы пермскими нефтематеринскими породами.

Дифференциация и корреляция нафтидов Маракаибского бассейна Венесуэлы различной стадии гипергенеза были нами проведены на основе содержаний V и Ni (аналитические данные [481]). Плотность нефтей достигает 0,991 г/см³, содержание серы – 5,54%, содержание асфальтенов – 18% (месторождение Тиа-Хуана). На Рисунке 3.22 четко обособлены две зоны – Мара и Западная Мара. Нефти месторождений области Западная Мара классифицируются как очень тяжелые и тяжелые, с очень высокими содержаниями серы (5,6–6,2%), V (954–999 г/т) и Ni (91–96 г/т). Нефти области Мара – среднетяжелые, с более низким содержанием серы (2,5–3,0%), V (206–260 г/т) и Ni (14–24 г/т). Проявляется высокая корреляция между содержанием V и Ni как в нефти в целом, так и в ее фракциях – смолах и асфальтенах (Пунанова [322]). Геохимические данные по содержанию биомаркеров свидетельствуют о том, что нефти обеих областей генетически едины, связаны с морским типом исходного OB, а наблюдаемые различия в физико-химических свойствах и содержании МЭ объясняются процессами биодеградации, которые с большим размахом проявились на площади Западной Мары.



Рисунок 3.22 – Изменение содержания V, Ni и S в нефтях месторождений Венесуэлы Западная Мара (3M) и Мара (M) (Пунанова [322] по аналитическим данным [481])

При гипергенезе в нефтях, первоначально обедненных МЭ, также возрастают содержания МЭ, однако их концентрации и изначальные, и трансформированные в процессе гипергенных преобразований ниже в сравнении с обогащенными нефтями на 1–3 порядка. Данные по МЭ составу этих нефтей встречаются в литературе реже, т.к. они не представляют интереса как промышленное сырье для добычи тяжелых металлов, а определение низких концентраций элементов сопряжено со значительными методическими трудностями. Однако в связи с высокой токсичностью As, Hg, Se, Tn, Cd и некоторых других металлов [451] результаты определения их концентраций в нефтях очень важны. В Таблице 3.9 для сравнения с металлоносными нефтями и битумами приведены данные по биодеградации нефтей никелевого типа с низким исходным содержанием МЭ (бассейны Потигуар, Бразилия [461] Нигерии [453]). Нефти этих НГБ в процессе гипергенеза также обогащаются МЭ, но в иных масштабах.

НГБ Потигуар, расположенный на северо-востоке Бразилии, представляет в тектоническом плане бассейн континентальных окраин. В работе С. Duyck et al. [461] детально исследованы пробы нефтей из нижнемеловых отложений месторождений, расположенных цепочкой от северо-восточного побережья Атлантики вглубь континента более чем на 120 км по линии воздымания продуктивных отложений (Рисунок 3.23). Нефтематеринские породы аптского возраста, распространенные на шельфе, представлены переходными прибрежно-морскими фациями и сложены мергелями и сланцами (формация Алагамар). Песчаные коллекторы на глубинах 250– 500 м (формация Асу) характеризуются хорошей пористостью и проницаемостью.

Качественная оценка нефтей проводилась на базе суммы параметров (Таблица 3.16, Рисунок 3.23). По составу УВ фракций, биомаркерам, содержанию V и Ni выделяются две группы нефтей: первая группа слабо и среднедеградированные нефти (положение 1 и 2 на тренде) с изменением в распределении *н*-алканов от (h-C₅-h-C₃₈) до (h-C₁₃-h-C₃₈) и вторая группа сильно деградированные нефти (положение 3 на тренде), характеризующиеся более высокой плотностью, увеличением содержания V и Ni и полным отсутствием *н*-алканов и изопреноидов.

Детальное исследование 22 элементов в нефтях методом ICP-MS позволило нам [152] показать хорошую информативность содержаний МЭ и некоторых соотношений при оценке деградационных и наложившихся миграционных процессов. Образцы нефти были фракционированы на асфальтены, парафины, ароматические и полярные УВ – смолы. Большинство МЭ сосредоточено в смолистых и асфальтеновых фракциях, но V и Ni также ассоциированы с ароматическими и полярными фракциями.

На Рисунке 3.24 показан характер изменения Ni, V, Co и Fe в нефтях месторождений, расположенных по линии тренда на различном расстоянии от источника УВ. Изменение хода кривых содержаний МЭ на графике наглядно иллюстрирует последовательное проявление влияния процессов миграции и деградации. Так, до 57 км происходит уменьшение концентраций МЭ в результате сорбции на породах асфальтово-смолистых компонентов и связанных с ними элементов, а далее до 104 км по линии тренда содержание элементов возрастает параллельно значительному утяжелению нефтей в результате гипергенных процессов. При этом отмечается некоторое возрастание содержаний V и Ni в асфальтеновой фракции (Таблица 3.16).



Рисунок 3.23 – а). Латеральная миграция нефтей вдоль тренда ЕG в НГБ Потигуар (Бразилия); б) хроматограммы нефтей месторождений, расположенных вдоль линии тренда 1–3 [461]

Физико-химические	Значения параметров					
параметры,	расстояние от источника УВ, км					
УВ соотношения, МЭ	46* (1)	54–57 (2)	104 (3)			
Плотность, г/см ³	0,915	0,898–0,913	0,990			
Глубина, м	500	300	~ 250			
н-алканы	<i>н</i> -С ₅ - <i>н</i> -С ₃₈	<i>н</i> -С ₁₃ - <i>н</i> -С ₃₈	не детектируются			
Π/Φ	0,95	0,77–0,87	не детектируются			
S/(S + R)	0,36	0,34–0,45	0,32			
$[C_{29}] \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	0,33	0,34–0,47	0,30			
Гаммацерановый индекс: <u>Гаммацеран х 100</u> Г ₃₀	72	64	77			
Γ_{35}/Γ_{34}	0,91	0,76–0,84	0,94			
V, г/т	$\frac{**0,009}{0,063}$	$\frac{0,005-0,004}{0,06-0,07}$	$\frac{0.014}{0.08}$			
Ni, г/т	<u>0,019</u> 0,15	<u>0,010–0,005</u> 0,16–0,12	<u>0,025</u> 0,19			
Ni/V	$\frac{2,17}{2,40}$	$\frac{1,4}{2,7-1,7}$	$\frac{1,8}{2,4}$			

Таблица 3.16 – Характеристика исследованных нефтей бассейна Потигуар Бразилии по линии тренда (разработана автором по аналитическим данным [461])

Примечание. *Цифры 1, 2, 3 показывают расположение месторождений на тренде по направлению латеральной миграции (см. Рисунок 3.23); **над чертой – содержание элемента в нефти, под чертой – в асфальтенах.



Рисунок 3.24 – Распределение МЭ в нефтях месторождений НГБ Потигуар, расположенных вдоль линии тренда 1–3 (см. Рисунок 3.23) (разработан автором по аналитическим данным [461])

График (Рисунок 3.25) иллюстрирует характер изменения МЭ состава нефтей, связанный с восходящей вторичной миграцией и усилением процессов гипергенеза по мере приближения залежей к поверхности (от 250 м до 500 м). В наиболее измененных и биодеградированных образцах нефтей выявлено значительное увеличение плотности и концентраций большинства МЭ; меняются концентрации (г/т) Ni (5,4–25,0), V (3,7–13,8), Fe (0,36–4,68), увеличиваются также содержания Co, Se, Cu, Pb, As, Cr, Mo, Ga и отношение Ni/V (1,4–1,8). Уменьшается содержание Zn, вероятно, как это отмечалось нами ранее для Zn, этот элемент вымывается из нефти при контакте с маломинерализованными подошвенными водами [124; 334; 422].



Рисунок 3.25 – Влияние процесса биодеградации на микроэлементный состав нефти НГБ Потигуар (Пунанова [322]) по аналитическим данным [461])

Детальное изучение нефтей НГБ Гвинейского залива Нигерии, расположенного в прибрежной северо-западной части дельты р. Нигер, выполнено Akinlua et al. [453]. Продуктивными являются отложения свит Бенин, Агбада, Аката среднего палеогена-неогена. Общая мощность свит 6–8 км. Основной нефтематеринской толщей признана свита Агбада (N₁–N₂), внутри которой выделяются 5–6 песчаных продуктивных пластов. Глубина залегания нефти и газа на суше составляет 1500–2500 м, в акватории 2500–3500 м. Нефти малосернистые, парафинистые, обедненные МЭ, никелевой металлогении (Ni/V > 1) с высоким газосодержанием. Плотность изменяется от 0,791 до 0, 933 г/см³ (Таблица 3.17, Рисунок 3.26).

Таблица 3.17 – Характеристика состава недеградированных (НД) и деградированных (Д) нефтей Нигерии (разработана автором по аналитическим данным [453])

Группы		Содержание МЭ, г/т							
нефтей	Со	Cr	Cu	Fe	Ni	V	N1/V	V/Co	Fe/V
нд	0,0009– 0,013 (0,007)	0,007- 0,024 (0,016)	0,004– 0,009 (0,007)	0,013- 0,636 (0,12)	0,026– 0,094 (0,06)	0,011- 0,025 (0,018)	2,4– 3,8 (3,3)	12,2–1,9 (2,6)	1,2- 25,4 (6,7)
Д	0,021– 0,032 (0,027)	0,006- 0,012 (0,009)	0,003- 0,019 (0,011)	0,011– 1,241 (0,275)	0,085- 0,144 (0,115)	0,018– 0,03 (0,024)	4,7– 4,8 (4,8)	0,75–1,0 (0,9)	0,6– 41,4 (11,5)

Примечание. Указан диапазон изменения концентраций МЭ, в скобках – средние величины.



Рисунок 3.26 – Влияние процесса биодеградации на микроэлементный состав нефтей месторождений Нигерии (разработан автором по аналитическим данным [453])

Характер распределения соединений УВ в нефтях, в том числе биомаркеров, положительная корреляция между содержаниями МЭ: Со и Ni (0,95), Со и V (0,64), V и Ni (0,73), их единая никелевая металлогения свидетельствуют о генетическом единстве нефтей, источником которым послужил смешанный тип OB – (II+III, по [381]), отложившийся в окислительной переходной обстановке (прибрежно-морской с высоким содержанием континентальной органики).

Таким образом, графики (Рисунки 3.25 и 3.26) иллюстрируют характер изменения МЭ состава нефтей, связанный с восходящей вторичной миграцией и усилением процессов гипергенеза по мере приближения залежей к поверхности в НГБ Бразилии (Потигуар) и Нигерии. Нефти никелевого типа (Ni/V > 1), слабо преобразованы, обеднены МЭ. Изменение содержаний V и Ni в нефтях в процессе гипергенеза происходит согласованно с изменением некоторых УВ показателей. Обратная зависимость между суммой 2- и 3- метилфенантренов (2MP+3MP) и содержанием V и Ni выявлена в нефтях Нигерии (Рисунок 3. 27 а, б, в). По этим параметрам обособляются области биодеградированных нефтей с повышенным содержанием V и Ni и низкими значениями 2MP+3MP и не преобразованных нефтей с низкими значениями V и Ni и высоким содержанием 2MP+3MP. Прямую корреляционную зависимость МЭ с биомаркерными показателями при биодеградации проявляют величины отношений Ni/V (замеры в полярных фракциях) и гопанов H₃₅/H₃₄ (Рисунок 3.27 г): в биодеградированных нефтях месторождений Бразилии эти два показателя возрастают.

Восходящие движения в НГБ, как регионального, так и локального плана и активная субвертикальная или восходящая латеральная миграция нефтей по коллекторам, открытым к зонам гидрогеологической разгрузки, способствуют попаданию нефтей в зоны гиперегенеза, в результате чего интенсифицируются концентрационные механизмы накопления МЭ в них [450]. Основная движущая сила этих процессов – геодинамическая активность НГБ. В Таблице 3.18 отражены амплитуды воздымания осадочного чехла НГБ в кайнозое.

Таблица 3.18 – Масштабы поднятий отложений в НГБ на инверсионной стадии их развития в кайнозое (Н.Н. Лисовский др., 1984)

Нефтегазоносный бассейн	Максимальная амплитуда подъема, в м
Западно-Канадский	2000
Восточно-Венесуэльский	1800
Уинта-Пайсенс США (Скалистые горы)	1500
Тунгусский	1000
Волго-Уральский (Татарский свод)	300-400
Тимано-Печорский	200–300

Характер изменения величины V/Ni в нафтидах показан на Рисунке 3.28, на котором представлены нафтиды разной степени преобразованности (от тяжелых нефтей до природных битумов). Нефти, вторично измененные при гипергенезе, с промышленными концентрациями V и Ni, локализуются над линией равного содержания V и Ni (V/Ni = 1). Это тяжелые, асфальтово-смолистые сернистые вторично обогащенные МЭ нефти Канады, Венесуэлы, Волго-Урала и других регионов, генерированные сапропелевым типом OB. Для них характерны и высокие величины отношения V/Ni, которые варьируют от 2,1 до 10,4 в нефтях и от 2,4 до 5,7 в природных битумах. Нефти с первоначально низким содержанием МЭ, никелевой металлогении, источником которых являлась преимущественно гумусовая органика (Гвинейский НГБ), либо нефти ранней генерации (нефти меловых отложений НГБ Потигуар Бразилии) незначительно увеличивают при гипергенезе концентрации МЭ, сохраняя приоритет за Ni (Ni/V > 1).



Рисунок 3.27 – Зависимость изменения УВ и МЭ состава нефти в процессе биодеградации (по аналитическим данным [453; 461]) Месторождения: а, б, в – Нигерии; г – Бразилии. Группы нефтей: Д – деградированные, НД – недеградированные (разработан автором).



Рисунок 3.28 – Усредненные содержания V и Ni в гипергенно преобразованных нефтях и природных битумах (разработан автором) Западно-Канадский НГБ: 1 – нефть, 2 – битум; 3 – НГБ Скалистых гор; Восточно-Венесуэльский (Оринокский): 4 – нефть, 5 – битум; 6 – Тимано-Печорский НГБ; Волго-Уральский НГБ: 7 – нефть, 8 – битум; Лено-Тунгусский НГБ: 9 – нефть, 10 – битум; 11 – Южно-Мангышлакская НГО; 12 – Сурхан-Вахшский НГБ; 13 – Западно-Венесуэльский (Маракаибский) НГБ; 14 – НГБ Потигуар (Бразилия).

Химические процессы, протекающие при гипергенных преобразованиях нафтидов, достаточно сложны (И.С. Гольдберг, 1990; Р.З. Мухаметшин, Г.П. Каюкова, 2000; Р.З. Мухаметшин, С.А. Пунанова, 2011; 2014) [100; 254; 255; 257]. Предполагается, что обогащение нефтей металлами при гипергенезе происходит в результате концентрирования V, Ni, Mo, Re и других элементов при биохимическом и химическом окислении первично-металлоносных нефтей без дополнительного привноса элементов (месторождения ванадиеносных тяжелых нефтей Колвинского вала, Бирской седловины, Пермско-Башкирского свода, месторождения битумов Канадского асфальтового пояса и др.). Предельные концентрации V в тяжелых нефтях не превышают 130-140, в битумах – 140-380 г/т, Ni – соответственно 70-85 и 230 г/т. Однако возможно и дополнительное обогащение металлами (V, Ni, Mo, Ge, Re и др.) нефтей и битумов вследствие их сорбции асфальтово-смолистыми компонентами из подземных маломинерализованных вод, а также за счет растворения металлоносных фрагментов битумоидов и нефтей предшествующих генераций в процессе многофазного формирования и разрушения залежей вплоть до образования вязких и твердых битумов. Такие месторождения тяжелых нефтей-мальт содержат в г/т: V до 200-1400, Ni - 100-195, Mo - 2-15, Re - 0,2 (нефти нижнекаменноугольных отложений Мелекесской впадины и пермские битумы Татарии, Маракаибского бассейна, пояса Ориноко, Сурхан-Вахшского и других регионов).

Многие исследователи [90; 115; 116; 450 и др.] отмечают пространственную связь промышленно ванадиеносных нефтей с выходами на дневную поверхность либо с неглубоким за-

129

леганием пород кристаллического фундамента, а также с орогенными поясами, в пределах которых породы также выведены на поверхность (Канадский щит, Гвианский щит, Украинский щит, складчатые сооружения Урала, Тянь-Шаня и др.). Здесь же, в непосредственной близости от скоплений тяжелых нефтей и битумов часто располагаются рудные залежи. С протерозойскими отложениями Канадского щита связаны магматогенные месторождения ванадиеносных титано-магнетитов. В докембрийских породах Гвианского щита расположено крупное железорудное месторождение Эль-Пао. Значительная часть Волго-Уральского НГБ совпадает с западной частью Уральской ванадиевой провинции, в пределах которой формировались многочисленные рудные месторождения медистых (содержание V достигает 4%) и волконскоитовых песчаников (V=0,01–0,24%).

Таким образом, на основе собственных исследований и обобщения литературных источников процессов онтогенеза нефтей по НГБ США, Канады, Бразилии, России, Казахстана, Таджикистана, Венесуэлы, Нигерии и другим выявлены и охарактеризованы значения МЭ показателей процессов вторичного их изменения под влиянием гипергенных факторов на путях миграции и в залежах. Проведена типизация нефтегазоносных осадочных бассейнов мира (см. Таблицу 3.9), имеющих залежи вторично измененных гипергенных нафтидов (месторождения Пис-Ривер, Колд-Лейк, Вабаска и др. Западно-Канадский НГБ, месторождения Офисина, Тембладор, Герро-Негро и др. Восточно-Венесуэльский НГБ, месторождения Мара, Тиа-Хуана, Бочакеро Западно-Венесуэльский НГБ, Лено-Тунгусский НГБ и др.), по площади их распространения и возрасту вмещающих отложений. Залежи вторично измененных нефтей встречены в широком стратиграфическом диапазоне (протерозой-неоген) в НГБ различного геоструктурного типа. Наиболее часто эти залежи приурочены к коллекторам палеозойского (пермькарбон) возраста на пограничных территориях древних плит и выходов кристаллических щитов, либо связаны с коллекторами мезо-кайнозойского возраста в тектонически подвижных областях при орогенических движениях и существенной перестройке структурных планов. В зависимости от тектонической активности региона, перепада глубин вмещающих отложений (от 2600 до обнажения), особенностей контактирующих с залежью пластовых вод существенно меняется ряд последовательных стадий окисления нафтидов: от легких нефтей к тяжелым (месторождение Мара, Западная Мара), от тяжелых нефтей к асфальтитам (месторождения Арлан, Азнакаево), от мальт к керитам (месторождение Бемоланга). Это влечет за собой цепочку согласованных изменений состава МЭ и УВ (месторождение Западно-Тэбукское, Нижняя Омра и др.). Происходит значительная потеря легких фракций, биодеградация парафиновых УВ, остаточное накопление и новообразование смолисто-асфальтеновых компонентов, осернение нефтей, вторичное накопление ряда тяжелых металлов, и в первую очередь V. Эти закономерности подкреплены и лабораторными исследованиями. Показано, что наиболее информативными геохимическими показателями, способными выявить принципиальные отличия гипергенных нафтидов от скоплений УВ другого генезиса, являются концентрация и соотношения металлов, таких как V, Ni, Co, Zn, Fe и др. Дифференциация нефтей по содержанию «биогенных» элементов (V, Ni, Fe) и физико-химическим свойствам (плотности, содержанию смолистоасфальтеновых компонентов и серы) позволило нам гипергенно измененные нефти в общем цикле нафтидогенеза выделить в самостоятельный класс нафтидов, обогащенных МЭ, особенно ванадием. На примере некоторых месторождений показано согласованное изменение МЭ и УВ состава нафтидов при гипергенезе.

Диапазон изменения МЭ показателей определяется степенью биодеградации, которая в свою очередь обусловлена историей геологического развития региона и типом исходного OB. Комплексное использование органических (УВ состав и биомаркеры) и неорганических (МЭ состав) критериев вторично преобразованных флюидов позволяет прогнозировать товарные качества нефтей, как VB сырья и их металлоносность, а также более обоснованно проводить оценку перспектив нефтегазоносности регионов, выявляя плохую сохранность и деградацию залежей, и одновременно обогащение нафтидов промышленно значимыми, но токсичными металлами. Месторождения нафтидов, подвергшихся процессам гипергенного преобразования, являющиеся промышленно ванадиеносными (содержание V превышает в десятки и сотни раз кларковые значения и достигает уровня промышленных рудных концентраций), рассматриваются как комплексное сырье для добычи УВ и сопутствующих им металлов. По данным С.П. Якуцени [450], на 01.01.2000 общий объем уже «добытого и рассеянного в окружающую среду» V и Ni по разрабатываемым месторождениям Урало-Поволжья составил соответственно 353,5 тыс. т и 117,7 тыс. т. В бассейнах Венесуэлы добытое вместе с нефтью количество V оценивается в 162,5–230 млн. т и Ni – 43–61,5 млн. т.

Очень важны в плане оценки перспектив нефтегазоносности выявленные отличия нефтей ранней генерации от гипергенно измененных. Незрелые нефти обеднены МЭ и образуют провинции никелевой металлогении. Гипергенно преобразованные нефти и генетически связанные с ними природные битумы отличаются высокими концентрациями МЭ, вплоть до промышленных, и создают металлогенические провинции ванадиевого типа.

Сравнительный анализ незрелых и биодеградированных нефтей [70; 325] позволил нам выявить наиболее информативные УВ и МЭ критерии их различия (Рисунки 3.29; 3.30). Таковыми являются величины отношений по стеранам 20S/(20S+20R), ββ/(ββ+αα), диастераны/регулярные стераны, по гопанам 22S/(22S+22R) и отношения ∑бензотиофенов/ ∑дибензотиофенов по ароматико-сернистым соединениям. В незрелых нефтях значения первых четырех показателей невысокие и составляют соответственно 26–52%, 31–60%, 12–38%, 48– 53%.



Тип нефти А-2					
УВ соотношения	Оси				
$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	1				
20S/(20S+20R)	2				
диастер./регулярные стераны	3				
леанан/Г ₃₀	4				
моретан/Г ₃₀	5				
Σбензотиофены/Σдибензотиоф.	6				



Тип нефти Б-1				
УВ соотношения	Оси			
20S/20R	1			
$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	2			
20S/(20S+20R)	3			
олеанан/Г ₃₀	4			
моретан/Г ₃₀	5			



Тип нефти Б-2			
УВ соотношения	Оси		
20S/20R	1		
$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$	2		
20S/(20S+20R)	3		
диастер./рег. стераны	4		
олеанан/Г ₃₀	5		
моретан/Г ₃₀	6		
Σбензотиофены/Σдибензотиоф.	7		

Рисунок 3.29 – Сравнительная характеристика биодеградированных (ряд 1) и незрелых (ряд 2) нефтей (использованы усредненные величины отношений УВ, в %) (Пунанова, Виноградова [325])



Рисунок 3.30 – Сравнительная характеристика биодеградированных (ряд 1) и незрелых (ряд 2) нефтей (использованы усредненные величины отношений УВ в % и содержаний V и Ni, г/т) (разработан автором)

Для них характерно также доминирование бензотиофенов над дибензотиофенами, и за счет повышенного содержания отдельных индивидуальных УВ увеличены отношения олеанан/ Γ_{30} , моретан/ Γ_{30} и гаммацеран/ Γ_{30} . В биодеградированных нефтях, сохраняющих в основном облик зрелых нефтей, значения первых четырех критериев повышены, отмечается преобладание дибензотиофенов над бензотиофенами, однако значения отношений олеанан/ Γ_{30} , моретан/ Γ_{30} и гаммацеран/ Γ_{30} понижены. В высоко биодеградированных нефтях типа Б-1 за счет редукции эпимера 20R регулярных стеранов и гопана Γ_{30} , значительно увеличиваются величины отношений олеанан/ Γ_{30} , 20S/(20S+20R), $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$. Незрелые нефти характеризуются низкими содержаниями V и Ni (V <10 г/т и Ni < 50 г/т) и преобладанием Ni над V (V/Ni < 1), а биодеградированные, гипергенно преобразованные нефти и генетически связанные с ними природные битумы, высокими концентрациями (вплоть до промышленных) V (>100 г/т) и Ni (>50 г/т) и преобладанием V над Ni (V/Ni > 1) (Рисунок 3.30).

На Рисунке 3.31 в верхнем правом углу графика выше линии отношения V/Ni = 1 четко обособляются точки, характеризующие нефти и битумы гипергенно преобразованные с повышенными содержаниями V и Ni ванадиевого типа (V/Ni > 1) (промышленно ванадиеносные нафтиды). Тогда как точки содержаний МЭ в нефтях ранней генерации, катагенно непреобразованных, никелевой металлогении (V/Ni < 1) с низкими содержаниями V и Ni, локализованы в нижнем левом углу графика ниже линии отношений V/Ni = 1.

Выводы

В главе выявлены особенности распределения МЭ и физико-химических свойств нефтей различного онттогенеза, а именно зон ранней генерации и гидротермального происхождения, ГЗН и гипергенно измененных (биодеградированных) на примере НГБ различного возраста и

тектонической природы. МЭ являются индикаторами первичных процессов нефтеобразования и вторичных явлений преобразования. Проведена типизация вторично измененных гипергенных нафтидов, характеризующихся накоплением ряда МЭ, ассоциированных с тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами, и в первую очередь V, Ni, Mo, Co и др., вплоть до промышленных концентраций. Показаны пределы изменения содержаний V, Ni и МПК в ряду от тяжелых нефтей до природных битумов на примере НГБ мира. Гипергенно преобразованные флюиды наиболее часто приурочены к коллекторам палеозойского (пермь-карбон) возраста на территориях древних плит, пограничных с выходами кристаллических щитов, либо связаны с породами-коллекторами мезо-кайнозойского возраста в тектонически мобильных областях земной коры.

Комплексирование критериев дифференциации флюидов при процессах их преобразования по органическим (УВ) и неорганическим (МЭ) свойствам является основой их диагностики. Предложенные МЭ критерии служат убедительной базой для распознавания УВ систем различного онтогенеза в разрезе НГБ в целом, что позволяет прогнозировать степень сохранности залежи, химический тип флюида и его металлоносность, т.е. давать оценку товарных качеств нефтей и определять их положение на шкале вертикальной зональности нефтеобразования.



Рисунок 3.31 – Концентрации и соотношения V/Ni в незрелых и биодеградированных нефтях и природных битумах (Пунанова, Виноградова [325])

Регионы и НГБ: незрелые нефти: 1. Калифорния; 2. Белоруссия; 3. Сахалин; 4. Япония; 5. Азербайджан; 6. Грузия; 7. Предкавказье; 8. Китай; 9. Западная Сибирь (сеноман); 10. Новая Зеландия; биодеградированные нефти (битумы): І. Западная Канада; ІІ. Западная Канада (битум); ІІІ. США (бассейн Скалистых Гор); IV. Венесуэла Ориноко; V. Ориноко (битум); VI. Тимано-Печора; VII. Волго-Урал (D-C); VIIa. Волго-Урал (Р); VIII. Волго-Урал (битум); IX. Лено-Тунгусский; Х. Лено-Тунгусский (битум); XI. Мангышлак; XII. Туркмения (Афгано-Таджикская депрессия); XIII. Венесуэла Маракаибский.

ГЛАВА 4. СТАДИЙНОСТЬ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НАФТИДОВ, КАТАГЕНЕЗ И ТРАНСФОРМАЦИЯ СОСТАВА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

В главе 4 рассмотрены особенности изменения нефтей и ОВ пород при катагенетических процессах, экспериментальный материал по термолизу РОВ, а также обобщения по стадийности катагенетического преобразования нафтидов в различных НГБ.

4.1. Углеводородные скопления зоны катагенеза

Направленность изменений ОВ пород и нефтей на больших глубинах, связанная с катагенетическими процессами (от нафтидов низкой стадии преобразованности до стадий апокатагенеза), обусловлена их облегчением, потерей гетероатомных, асфальтово-смолистых компонентов, соответствующим падением их комплексообразующей способности и перераспределением МЭ и МПК. Закономерности изменений МЭ состава флюидов при катагенетических преобразованиях были отражены в публикациях И.Ф. Лосицкой, С.А. Пунановой и др. [236]; М.М. Колгановой [196]; В.А. Чахмахчева, С.А. Пунановой и И.Ф. Лосицкой [422]; Rachavan et all [494]; Ф.Р. Бабаева и С.А. Пунановой [24] и др.

Зрелая и сверхзрелая нефть (см. Таблицу 3.1, гл. 3) отвечает мезо-катагенетической (МК) стадии с R° = 0,8–1,4%. С этими стадиями связаны нефти химических типов А-1 и А-2 (зрелая) и А-1 (сверхзрелая). Нефти легкие и очень легкие (ρ = 0,80–0,85 г/см³), малосернистые (S = 0–0,2%), парафинистые и высокопарафинистые (7–40%), малосмолистые (0,3–10%), с высоким выходом светлых фракций (НК–300°С) от 50 до 100%. В групповом составе фракций НК–430°С доля алкановых УВ может достигать 90%. Во фракции 200–430°С *н*-алканы (5–25%) доминируют над изопреноидными УВ (0,05–6,0%), содержание циклоалканов изменяется от 15 до 45%, а ароматических УВ от 10 до 70% [292].

Обобщение данных по составу УВ различных типов нефтей, конденсатов и ОВ пород позволило нам выявить комплекс показателей по оценке их зрелости и показать численные значения этих показателей, отвечающих зрелым и сверхзрелым нефтям в недрах [326]. К широко изучаемым в последнее время соединениям, используемым для оценки зрелости УВ систем, относятся трициклические УВ (адамантаны C_{10} – C_{13}), пентациклические УВ (диамантаны C_{14} – C_{16}) и их метильные изомеры. Адамантаны, диамантаны, а также три-, тетра-, пента- и гексамантаны [103] принадлежат к каркасным соединениям, а их структура сходна с кристаллической решеткой алмаза. Они обладают необычно высокой термической стабильностью и устойчивостью к биодеградации. Высокопреобразованные нефти в зонах катагенеза характеризуются низкими содержаниями «биогенных» элементов – V и Ni. Суммарное содержание этих элементов, как правило, меньше 10 г/т. Тип нефти - никелевый (Ni > Fe > V) или железистый (Fe > Ni > V). Сущность преобразования МЭ состава нефтей в зонах катагенеза сводится к следующему. В малопревращенных нефтях, содержащих относительно много первичных асфальтово-смолистых компонентов, унаследованных еще от исходного OB, общее количество V, Ni и других металлов, ассоциированных с гетероатомными соединениями, выше, чем в нефтях залежей, сформировавшихся в более жестких природных термобарических условиях, при которых происходит частичная потеря смолисто-асфальтеновых веществ. При этих процессах в нафтидах накапливаются МЭ, которые связаны преимущественно с углеводородной частью, что приводит к увеличению в нефтях содержаний Cu, Fe и, в отдельных случаях, Рь и ряда других МЭ [24], и снижается концентрация V и Ni, ассоциированных с тяжелыми компонентами. Изучение динамики изменения МЭ состава нефтей и ОВ пород, проводимое нами на примере Волго-Уральского, Западно-Сибирского, Тимано-Печорского, Предкавказского, а также Паннонского (Венгрия) и других НГБ, показало, что по мере увеличения термокаталитической превращенности нефтей происходит значительное уменьшение концентраций V и Ni и величин отношений ряда металлов – V/Fe, V/Cu, V/Pb, Ni/Cu и др. а также (V+Ni)/(Fe+Cu) и др. Величины этих отношений хорошо коррелируются со значениями такого геохимического показателя катагенетической превращенности УВ состава нефтей, как отношение циклогексанов к циклопентанам в бензиновой фракции (Чахмахчев, Виноградова, 1985).

Нефти палеозойских отложений платформенной части Пермского Прикамья, содержащие сравнительно повышенное количество смолисто-асфальтеновых веществ, характеризуются высокими концентрациями V и Ni. В тех же отложениях Предуральского краевого прогиба залегают обедненные смолисто-асфальтеновыми компонентами нефти, в которых среди МЭ преобладают Fe, Cu, Pb. Эти элементы, как известно, связаны с более легкой масляной частью нефтей. Анализ фактического материала (Лосицкая, Пунанова и др. [236; 237]) (МЭ определены в 60 пробах нефтей методом атомной абсорбции при участии автора) показал, что отношение V/Fe и Ni/Cu (Pисунок 4.1), а также суммарное содержание в нефтях V и Ni и отношение V/Pb (Рисунки 4.2; 4.3) закономерно уменьшаются при переходе от платформенных районов Пермского Предуралья к Предуральскому прогибу. Это уменьшение содержаний МЭ и их соотношений происходит в соответствии с увеличением палеотемператур, которые в палеозойских отложениях на платформе и в краевых прогибах существенно (на 50-120°C) различаются [169], и с изменением УВ и других геохимических показателей нефтей [418; 444]. Поэтому наблюдаемая дифференциация в составе МЭ платформы и прогиба обусловлена в значительной мере влиянием температурного катагенетического фактора, сильнее проявляющегося в Предуральском прогибе, чем на платформе.

По аналитическим данным С.А. Винниковского и др. [64] нами рассчитаны отношения количества суммы МПК к смолисто-асфальтеновым компонентам в нефтях каменноугольных отложений [237; 422]. Количество порфиринов, приходящееся на весовую единицу смолисто-асфальтеновых веществ, закономерно уменьшается от $(0,1-0,05)\times10^{-2}$ % в Западных районах Пермского Приуралья (Башкирский свод, Шалымо-Сылвенский прогиб, Пермский свод, Верхнекамская впадина) до $0,025\times10^{-2}$ % и полного отсутствия МПК в условиях высоких температур и давлений в бортовой зоне Предуральского прогиба (Рисунок 4.4).



Рисунок 4.1 – МЭ показатели степени зрелости нефтей из отложений девонского, каменноугольного и пермского возраста Пермского Приуралья в связи с их различным структурным положением и палеотемпературами (разработан автором по [64; 237; 422])

I – Башкирский и Пермский своды, t_{палео} = 100–145°С; II – Соликамская впадина, t_{палео} = 145–170°С; III – Косьвенско-Чусовская седловина, t_{палео} = 170–190°С; IV – Юрюзано-Сылвенская впадина, t_{палео} = 190–250°С); а) V/Fe; б) Ni/Cu.



Рисунок 4.2 – Схематическая карта изменения концентраций V, Ni и отношений V/Pb в нефтях при переходе от платформенной части к Предуральскому прогибу (по средним данным) (Лосицкая, Пунанова и др. [237])



Рисунок 4.3 – Площадное распределение содержания ∑(V+Ni)×(10⁻³%) в нефтях визейскосреднекаменноугольных отложений Пермского Приуралья (Лосицкая, Пунанова и др. [237]) 1 – изолинии ∑(V+Ni)×10⁻³%; остальные условные обозначения – см. Рисунок 4.4.



Рисунок 4.4 – Площадное распределение значений отношения

порфирины×10⁻²%/(смолы+асфальтены,%) в нефтях визейско-среднекаменноугольных отложений Пермского Приуралья (Лосицкая, Пунанова и др. [237])

1 – номера образцов; 2 – границы структурных элементов; 3 – изолинии отношений. Структурные элементы: СВ – Соликамская впадина; ЮСВ – Юрюзано-Сылвенская впадина; КЧС – Косьвенско-Чусовская седловина; ПС – Пермский свод; БС – Башкирский свод; КМ – Камская моноклиналь; ВКВ – Верхнекамская впадина; ШСП – Шалымо-Сылвенский прогиб.

Аналогичную картину изменения МЭ соотношений показало и изучение нефтей палеозойских отложений ряда месторождений юга Тимано-Печорского НГБ, приуроченных как к погруженным зонам Ижма-Печорской впадины, так и к относительно приподнятым участкам западной бортовой ее части, примыкающей к Тиману [422]. Установлено закономерное уменьшение величины отношений V/Fe, V/Pb и суммы концентраций V и Ni в нефтях по мере возрастания степени катагенной превращенности нефтей верхне- и среднедевонских отложений.

Существенно дополнить эти данные позволяют исследования состава нефтей триасовых отложений Прикумско-Сухокумской зоны поднятий Восточного Предкавказья. Изученные нефти легкие, бессернистые, малосмолистые, высокопарафинистые, с низким содержанием асфальтенов. Сильно превращенные нефти залегают на больших глубинах (от 3500 до 4500 м) в карбонатах, прогретых по данным витринитовой палеогеотермии до 200°С. Аналитические исследования показали, что эти нефти обеднены МЭ. Направленность изменений МЭ показателей с ростом катагенеза нефтей сохраняется, т. е. в них падает содержание ванадия и никеля – суммарное (от 6,8 до 0,5 г/т), уменьшаются отношения V/Fe от 3,4 до 0,15, (V+Ni)/(Fe+Cu) от 2,2 до 0,08 [422].

Анализ особенностей распределения МЭ в нефтях Паннонского НГБ (Венгрия) [496] (Рисунок 4.5) свидетельствует о том, что Co, V, Ni и Mo, находящиеся в ассоциации с полярными компонентами, показывают прямую зависимость от термического изменения нефтей, т.е. их содержание значительно убывает от нефтей наименьшей зрелости до высокозрелых. Связь концентраций Fe, Zn, As и Hg с термическими превращениями нефтей неоднозначна, более сложна, что связано с их приуроченностью к более легким нефтяным фракциям, и возможно, наложением вторичных процессов. УВ состав нефтей из этих же отложений подтверждает характер их зрелости [78].

Выявленные закономерности изменения концентраций МЭ и их соотношений в нефтях в зависимости от палеотемператур и глубин погружения вмещающих отложений в основных своих чертах сохраняются и при анализе состава битумоидов ОВ. Определенные трудности при выявлении динамики преобразования МЭ состава РОВ пород создает необходимость рассматривать эти катагенетические изменения в связи с их фациально-генетическим типом.

При изучении воздействия катагенеза на МЭ состав сингенетичных хлороформенных битумоидов (ХБА) доманиковых отложений Тимано-Печорского НГБ, залегающих на глубинах от 0 до 6000 м и находящихся в условиях разных палеотемператур (от 100 до 230°С, стадии преобразования МК₁–АК₁), имеющих сапропелевый состав, было обнаружено, что по мере увеличения катагенеза \sum (V+Ni) снижается от 2400 до 160 г/т, отношение V/Fe от 21,0 до 0,7, а V/Pb от 130,0 до 4,7 (Рисунок 4.6) [418].



Рисунок 4.5 – Микроэлементные показатели зрелости нефтей Паннонского НГБ (разработан автором по аналитическим данным [496])

Степень зрелости нефтей: LtM – наименьшая LM – низкая; MM – средняя; M – зрелая; VM – высокозрелая.



Рисунок 4.6 – МЭ показатели катагенной превращенности хлороформенных битумоидов и стадии катагенеза ОВ пород среднефранского подъяруса южной части Тимано-Печорского НГБ (разработан автором по [418; 422])

Подобные закономерности изменения МЭ показателей были нами зафиксированы только для ОВ сапропелевого типа. Проведенное нами изучение МЭ состава образцов РОВ гумусового типа ИЗ отложений тюменской свиты месторождений Новопортовское, Запално-Таркосалинское, Надымское и др. (диапазон палеотемператур 110-230°С), отобранных по субширотному профилю в северных районах Западно-Сибирского НГБ, показало следующее. Содержание МЭ, связанных с тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами, меняется незначительно: намечается слабая тенденция к уменьшению их концентрации (от 300 до 230 г/т для V и от 73 до 30 г/т для Ni). Характерно, что содержание Ni уменьшается существеннее, чем V, за счет этого отношение V/Ni увеличивается от 4,0 до 7,5. МЭ, связанные с легкими, масляными компонентами, обнаруживают слабую тенденцию к возрастанию по мере увеличения палеотемператур. Так, содержание Cu увеличивается от 24 до 74 г/т, а Zn от 122 до 220 г/т. В Таблице 4.1 приведены пределы изменения полученных величин для сапропелевого ОВ доманиковых отложений Тимана и гумусового ОВ отложений тюменской свиты Западной Сибири. Изменение МЭ отношений в РОВ гумусового типа не столь яркие и контрастные, как в РОВ сапропелевого типа, и обнаружить определенные тенденции изменений соотношений V/Fe и V/Pb в гумусовом РОВ не удалось [331].

Таблица 4.1 – Направленность и пределы изменения геохимических показателей при катагенезе РОВ различного типа (Пунанова и др., 1989)

Исследуемое	Микроэлементные показатели процесса					Порфирины,
OB	(V+Ni), г/т	V/Fe	V/Cu	Ni/Cu	V/Pb	% на ХБА
Сапропелевое	*>	>	>	>	>	>
OB	2400-160	21-0,67	200-70	800-100	130–4,7	от 2 до 0
						(при 180°С)
Гумусовое	>	Тенденц.	>	>	Тенденц.	>
OB	370-260	не обна-	7,0–4,0	3,0–0,9	не обна-	от 150×10- ³ до 0
		ружены.			ружены.	(при 150°С)

Примечание. *Знак > показывает тенденцию изменения параметра от максимальных величин к минимальным.

В ХБА глубокопогруженных триасовых отложений Прикумско-Сухокумской зоны поднятий Восточного Предкавказья (3500–5200 м) четко вырисовывается направленное снижение с глубиной содержания V (от 2200 до 500 г/т) и соотношений – V/Fe (от 10 до 0,1), Ni/Cu (от 20 до 0,1) и Co/Zn (от 2 до 0,02). Отмечается при этом, что под воздействием катагенетических факторов соотношения МЭ в РОВ пород изменяются в более широких пределах, чем в нефтях. Наиболее ощутимые изменения МЭ состава РОВ пород происходят, по-видимому, на этапах генерации и первичной миграции [413; 414; 422].

Таким образом, проанализированы соотношения и концентрации МЭ зрелых УВ флюидов в различных НГБ и выявлены их особенности. Комплекс предложенных нами критериев зрелости нафтидов служит надёжной базой для достоверной диагностики УВ систем в разрезе НГБ в целом, а также его металлоносности.

4.2. Стадийность трансформации состава микроэлементов и металлопорфириновых комплексов при онтогенезе

Для подтверждения выявленных закономерностей высокотемпературного преобразования МЭ состава природных нафтидов при участии автора проведено экспериментальное изучение влияния температур на особенности изменения МЭ состава РОВ сапропелевого и гумусового типов и выявлены наиболее контрастные и информативные МЭ соотношения, отражающие динамику и направленность этих процессов. Результаты представлены ниже.

В качестве объектов исследования были выбраны ХБА, экстрагированные из РОВ пород пермского, девонского и силурийского возрастов Тимано-Печорского НГБ различного литологического облика – от глинистых известняков до глин. Термолизу подвергалось ОВ разных фациально-генетических типов – от преимущественно гумусового до сапропелевого. Стадии его преобразования соответствовали МК₁–АК₃, отвечающие палеотемпературам от 100 до более 200°С [169]. Двухступенчатый прогрев породы осуществляли до температуры 150 и 400°С в цилиндрической емкости в атмосфере азота в течение 6 часов. V, Ni, Fe, Pb, Au, Cu, Zn определяли в ХБА до и после прогрева породы методом атомной абсорбции. Воспроизводимость анализа составила 15–20%.

В Таблице 4.2 приведены абсолютные концентрации МЭ, а на Рисунках 4.7 и 4.8 их отношения в ХБА из OB разных типов. Соотношения МЭ подобраны по принципу их контрастности, т. е. преимущественному нахождению, с одной стороны, в тяжелых высокомолекулярных компонентах (V, Ni), а с другой – в легких, главным образом, масляных УВ фракциях (Fe, Pb, Cu, Au). Принимался во внимание также и «генетический» показатель – отношение V/Ni. В опытах с OB сапропелевого типа (при 150 и 400° C) практически во всех случаях, где исходное OB находилось на стадии преобразования вплоть до MK₄ в ХБА после прогрева наблюдалось уменьшение содержания V и Ni и увеличение Fe, Pb, Au, Cu и Zn. Аналогично, но более контрастно меняются и соотношения V/Fe, V/Pb, V/Au, Ni/Fe, т. е. существенно снижаются их значения в прогретых образцах (Рисунок 4.7).
№ об-	Площадь,	Возраст	Порода, глу-	<i>t</i> _{палео} , °С,	Условия							
разца	№ скважины	отложений	бина отбора	стадии	экспери-	V	Ni	Fe	Pb	Au	Cu	Zn
			керна, м	катагенеза	мента							
				Сапропелевое	e OB							
1	Шудаяг,	D3 _{dom}	Известняк	< 100°C,	Без про-	5,2	6,8	4,2	0,94	0,30	0,33	6,7
	обнажение		тёмно-серый	MK1	грева							
			глинистый		150°C	5,0	5,2	10,2	2,0	1,5	0,43	6,4
2	Сев. Мичаю,	D _{2ef}	Глина тём-	150°C,	Без про-	6,2	1,5	5,2	0,38	0,3	0,58	2,8
	скв. 2		но-серая,	MK2	грева							
			2709-2711		400°C	1,1	0,5	14,0	0,47	0,3	0,63	1,5
3	Худель,	D _{3dom}	Глина	170–180°C	Без про-	10	5,2	1,5	0,30	1,2	0,55	_
	скв. 64		тёмно-серая,	MK3	грева							
			3762-3767		400°C	2,8	1,2	5,9	1,0	2,1	1,20	_
4	Кочмес,	S 1	Известняк	> 200°C,	Без про-	6,9	2,0	4,5	0,88	1,73	1,65	_
	скв. 3		чёрный,	AK1	грева					-		
			4209-4216		400°C	17,6	4,7	21,3	3,0	5,0	3,90	_
				Гумусовое ()B			•	•			
5	Пальник-	P 2	Алевролит	130°C,	Без про-	6,4	4,8	7,38	5,0	0,75	2,0	55,3
	Шор,		глинистый,	MK1	грева							
	скв. 7		436-441		150°C	10,4	4,3	13,3	6,3	0,80	6,3	56,0
6	Кочмес,	P 1	Алевролит	170°C,	Без про-	3,4	3,3	24,8	1,8	3,4	2,27	_
	скв. 3		тёмно-серый,	MK3	грева							
			1497–1490		400°C	3,9	4,9	32,9	2,2	5,1	3,4	_

Таблица 4.2 – Изменение микроэлементного состава ХБА пород в результате термолиза, n×10² г/т (Пунанова и др. [330])



Рисунок 4.7 – Изменение отношений МЭ (К) при прогреве сапропелевого OB: а – обр. 1; б – обр. 2; в – обр. 3; г – обр. 4 (Пунанова и др. [330]) I – отношение МЭ в исходном образце (до прогрева); II – отношение МЭ в прогретом образце; $\Delta = \gamma_1 - \gamma_2$, где γ_1 – отношение МЭ в образце до прогрева, γ_2 – отношение МЭ в образце после прогрева.

При этом максимальная разница между исходным и прогретым ОВ как по абсолютным содержаниям МЭ, так и по их соотношениям намечается для глинистых и карбонатноглинистых разностей образцов со степенью катагенеза РОВ МК₂–МК₃ (Рисунок 4.7 б, в). Обращает на себя внимание тот факт, что соотношение V/Ni, часто используемое как генетический показатель, меняется весьма незначительно как при сильном, так и при слабом термолизе образцов. Иными словами, генетическая функция этого показателя фактически не трансформируется.

При прогреве до 400°С образца РОВ сильно преобразованного до стадии AK₁ (Кочмес, скв. 3, силур) наблюдается очень незначительное снижение величин МЭ соотношений. Вместе с тем абсолютные содержания МЭ в ХБА прогретого образца заметно возросли. В данном случае

146

происходит, вероятно, интенсивный процесс деструкции OB, затрагивающий и не растворимую часть его матрицы, т. е. кероген. Увеличение содержания МЭ в ХБА при термолизе связано, как нам представляется, с переходом некоторого количества металлоорганических соединений из керогена в битуминозную часть POB. Проведенные нами исследования состава керогена, а также данные других авторов [141; 150; 357], свидетельствуют о высоком содержании МЭ в нерастворимой части OB. За счет того, что в прогретом POB доля «легких» МЭ (Fe, Cu, Pb, Au) в ХБА выше, чем «тяжелых» (V, Ni), в соотношениях МЭ проявляется уже отмеченная нами ранее тенденция к их закономерному уменьшению (Рисунок 4.7 г).

Таким образом, при термолизе OB сапропелевого типа разной степени зрелости, несмотря на то, что абсолютные концентрации МЭ меняются не одинаково, величина их соотношений снижается однозначно, но с разной интенсивностью.

Совершенно иные тенденции выявились при прогреве образцов пород с преимущественно гумусовым типом ОВ (Таблица 4.2, Рисунок 4.8 а, б). Изменение МЭ при термолизе РОВ невысоких стадий катагенеза (Рисунок 4.8 а) выразилось в очень незначительном увеличении концентраций V, Fe и Cu в ХБА прогретого образца.



Рисунок 4.8 – Изменение отношений МЭ (К) при прогреве гумусового ОВ: а – обр. 5; б – обр. 6. (Пунанова и др. [330]) Условные обозначения см. Рисунок 4.7.

В результате этого значения МЭ соотношений V/Ni и V/Au возросли, а величина отношений V/Cu и Ni/Fe снизилась. В связи с невысокой температурой эксперимента (до 150°C), при которой невозможно допустить глубокие преобразования керогена, подобные изменения, вероятно, могли быть связаны с влиянием на OB глинистой составляющей пород, а также с некоторым перераспределением смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов. При более высокой температуре эксперимента $(400^{\circ}C)$ зафиксированы те же очень незначительные изменения МЭ состава ХБА. При этом, соотношения МЭ практически не изменились по сравнению с таковыми в исходном непрогретом образце (Рисунок 4.8 б).

Таким образом, выявляется разная динамика изменения МЭ состава РОВ сапропелевого и преимущественно гумусового типов при термических процессах их преобразования. Принципиальные различия выразились в четких, закономерных изменениях МЭ состава ХБА пород при преобразовании ОВ сапропелевого типа и отсутствии направленных тенденций в трансформации МЭ состава ОВ гумусового типа.

Резюмируя результаты экспериментальных исследований, можно констатировать следующее.

Выявлены особенности изменения МЭ состава ХБА пород в процессе их прогрева до 400° С. Тенденции изменений содержаний МЭ и их соотношений при термолизе РОВ различных типов существенно отличаются. В ХБА после прогрева РОВ преимущественно сапропелевого типа концентрации V и Ni уменьшаются, а содержания Fe, Pb, Au, Cu, Zn увеличиваются, что сопровождается контрастным направленным падением значений отношений V/Pb, V/Fe, V/Au, V/Cu, Ni/Fe. Максимальные различия между исходным и прогретым OB как по абсолютным содержаниям, так и по МЭ соотношениям, проявляются при нагреве образцов со стадиями катагенеза РОВ МК₂–МК₃, соответствующими ГЗН. На данном уровне термической эволюции OB, очевидно, способно к наиболее активному перераспределению МЭ внутри растворимой части OB.

Весьма наглядно эти представления иллюстрирует график (Рисунок 4.9), на котором по оси ординат показана амплитуда изменения МЭ показателей, в частности V/Fe и V/Au, а по оси абсцесс – стадии зрелости исходного OB. Достаточно преобразованное OB (на стадии AK₁) при термолизе еще сохраняет тенденции к уменьшению МЭ показателей (V/Fe, V/Pb, Ni/Fe). Однако диапазон перераспределений концентраций МЭ очень мал. Параллельно происходит некоторый рост абсолютных содержаний МЭ, связанный, вероятно, с процессом сравнительно глубокого преобразования керогена и с переходом некоторого количества металлоорганических соединений из нерастворимой части OB в его битуминозную составляющую. Величина отношения V/Ni при прогреве OB сапропелевого типа не изменяется, сохраняя свое генетическое значение.



Рисунок 4.9 – Амплитуда изменения отношений МЭ при прогреве ОВ разной степени зрелости (Пунанова и др. [330]) I – сапропелевое ОВ, II – гумусовое ОВ; МК₁, МК₂ и т. д. – степени зрелости исходного ОВ.

Характер изменения содержания МЭ в РОВ преимущественно гумусового типа при термолизе резко отличается от выявленного характера изменения содержаний МЭ в ходе термолиза РОВ сапропелевого типа. Для РОВ гумусового типа не обнаружено строго закономерных изменений МЭ показателей и отмечается некоторое возрастание отношения V/Ni, что значительно снижает генетическую информативность данного параметра для РОВ указанного типа. Экспериментальные особенности изменения МЭ состава РОВ гумусового типа подтверждаются и при изучении ХБА образцов пород тюменской свиты Западной Сибири (см. Таблицу 4.1.

Таким образом, наиболее четко диагностические показатели уровней термической зрелости ОВ пород и нефтей проявляются для сапропелевого исходного ОВ в зоне генерации зрелых нефтей в интервале R^o от 0,6 до 1,1%, реже 1,3%.

На основе экспериментальных исследований и анализа литературных источников нами получены численные данные пределов изменения МЭ соотношений, характеризующие эволюционные верхнюю и нижнюю границы ГЗН. В Таблице 4.3 даны пределы изменения характерных и наиболее изученных МЭ показателей для нафтидов средней (в числителе) и высокой (в знаменателе) стадий преобразования, являющиеся критериями прогноза нефтегазоносности и качества флюидов и апробированные в НГБ различной геотектонической природы [316].

149

Нафтиды тип ОВ	Регионы и возраст отло- жений	V+Ni, Γ/T	V/Fe	V/Cu	V/Pb	Ni/Cu
OB	Тимано-Печорский НГБ,	2400	21,0	200,0	<u>130,0</u>	800,0
сапропелевое	D ₃ dm	160	0,67	70,0	4,7	100,0
ОВ гумусовое	Западно-Сибирский НГБ,	37	не	7,0	не	3,0
	J ₁₋₂ tm	26	выявлено	4,0	выявлено	0,9
Нефть	Тиман, Предуралье, D, C,	7-64	2,0-6,3	70-200	<u>30–200</u>	<u>100–800</u>
(исходное ОВ	Р; Предкавказье, Ј ₂	0,2–7	0,02–2,0	0,07–70	0,9–30	0,2–100
сапропелевое						

Таблица 4.3 – Пределы изменения средних величин МЭ показателей катагенеза ОВ пород и нефтей (Пунанова [316])

Примечание: * в числителе – данные по нафтидам ГЗН, а в знаменателе – ее нижней границы и перехода в зону катагенеза.

О стадийности нефтеобразования и характере накопления МЭ в РОВ разной стадии преобразованности свидетельствуют данные по содержанию МЭ в отложениях доманикового типа различных регионов [100]. Сравнение компонентного (Таблица 4.4) и МЭ состава (Рисунок 4.10) битумоидов из отложений кремнисто-карбонатного доманика Русской платформы, кремнисто-глинистых отложений баженовской свиты Среднего Приобья и кумской свиты Предкавказья, в которых, по данным С.Г. Неручева и др. [267], нефтеобразование происходило на разных глубинах и при различных палеотемпературах, свидетельствует о различных тенденциях накопления МЭ, описанных нами ранее.

Таблица 4.4 – Градации катагенеза и компонентный состав битумоидов из отложений доманикового типа [100]

Площадь,	Гранации	Глубина, км	Состав битумоидов, %					
скважина,	1 радации		Масла	Смолы бен-	Смолы спирто-	Асфальте-		
свита	катагенеза			зольные	бензольные	ны		
Уратьминская, 740;		2,0	18,7	22,5	25,7	33,1		
Холмовская, 719;	MK_1		20,6	27,9	20,6	30,7		
доманиковая								
Салымская, 83;	MK ₁ -MK ₂	2,0–3,0	53,8	21,8	10,4	13,9		
баженовская								
Лёвкинская,	конец	4,4-4,8	63,2	17,71	12,3	5,9		
кумская	MK ₂							

Элементы первой группы V, Ni, Mo, Ti, Cr, Zr, накапливающиеся в тяжелых асфальтовосмолистых компонентах, содержатся в высоких концентрациях в битумоидах из доманиковых отложений Волго-Урала, наименее преобразованном OB (на площадях Уратьминская и Холмовская). С увеличением стадий катагенеза и глубин залегания концентрация этих элементов в битумоидах уменьшается (на Салымской площади Западной Сибири в баженовских отложениях и на Лёвкинской площади Западного Предкавказья в кумских отложениях). Вторая группа элементов – те, что связаны с более легкими фракциями нефтей – Zn, Cu, Pb, имеют обратную тенденцию накопления в OB различных стадий преобразования. OB отложений кумской свиты на Лёвкинской площади Предкавказья обогащено в большей степени этими элементами.



Рисунок 4.10 – Распределение МЭ в битумоидах из отложений доманикового типа (разработан автором по данным [100])

Изучение динамики изменения МЭ состава нефтей и ОВ пород сапропелевого и гумусового типов, проведенное нами на основе материалов из литературных источников и результатов собственных лабораторных исследований на примере ряда НГБ (Волго-Уральского, Западно-Сибирского, Тимано-Печорского и Северо-Кавказско-Мангышлакского), в которых обнаружены скопления УВ различной, в том числе и низкой стадии преобразованности, подтверждают факт направленного снижения концентраций МЭ и некоторых характерных соотношений МЭ в нафтидах по мере усиления влияния катагенетических процессов. Так, МЭ показатели степени зрелости УВ флюидов приведены, в частности, для нефтей мезозоя Восточного Предкавказья (Рисунок 4.11). Отчетливо видно существенное уменьшение отношений V/Zn, V/Fe и Ni/Fe от нефтей ранней стадии преобразования ($R^{\circ} = 0.6\%$) до нефтей высокопреобразованных ($R^{\circ} = 1.1$). Кроме того, усредненные данные по плотности нефтей и показателю R° и их связь с МЭ составом для нефтей десяти НГБ также подтверждают ту же тенденцию. Можно констатировать, что при переходе от тяжелых нефтей ранней генерации с плотностью выше 0,900 г/см³ при показателях R° меньше 0,6% к нефтям средней стадии преобразованности (плотность 0,830-0,890 Γ/cm^3 и R^o = 0,6–0,9%) и далее к газоконденсатам значения отношений V/Pb, V/Cu, V/Zn, Ni/Fe, Ni/Cu, Ni/Zn, Ni/Pb направленно уменьшаются (Рисунки 4.12; 4.13). Эти данные свидетельствуют о том, что предложенные МЭ показатели являются в достаточной степени универсальными для нефтей различных НГБ. Однако необходимо принять во внимание, что информативность МЭ отношений как показателей нефтеносности и качества УВ флюидов падает для нефтей с гумусовой исходной органикой и находящихся на высоких стадиях преобразования.



Рисунок 4.11 – Соотношение микроэлементов в нефтях разной стадии преобразованности Прикумско-Сухокумского региона Восточного Предкавказья (разработан автором)



Рисунок 4.12 – Изменение микроэлементных отношений в нефтях в зависимости от их плотности (разработан автором)



Рисунок 4.13 – Соотношения МЭ в нефтях различной стадии преобразования (разработан автором)

Поведение порфиринов на разных стадиях катагенного преобразования ОВ весьма специфично. Имеются принципиальные представления [54; 55; 348; 351; 352; 410 и др.] последовательности новообразования этих соединений по схеме: хлорофилл-медьхлорины-никелевые порфирины-ванадилпорфирины. На глубинах 2,5–3,5 км отмечается максимальное содержание МПК – до 1% на битумоид, далее, на отметках 4 км и глубже, концентрация МПК резко снижается вплоть до полного исчезновения этих соединений в интервале глубин 5–6 км.

Термолиз пород и нефтей (до 260°С), содержащих МПК, показал, что на фоне общего снижения их концентраций более интенсивно уменьшается количество соединений группы М-2 (моноциклоалкилпорфирины), по сравнению с соединениями группы М (алкил-порфирины). Это выражается в направленном снижении соотношения М-2/М. Некоторые исследователи считают, что в ОВ глубокопогруженных отложений порфирины отсутствуют как в результате термодеструктивных процессов, так и по причине частичного перехода в высокомолекулярные гетероатомные компоненты [314; 352].

Изучение влияния катагенных процессов на содержание и структуру МПК проведено автором на примере ОВ пород Тимано-Печорского НГБ. В битумоидах доманиковых отложений содержание МПК резко колеблется. Максимальные концентрации Vp достигают 12% на XБА, тогда как содержание Nip незначительно (0,2% на XБА). Битумоиды, максимально обогащенные порфиринами, встречены в Притиманье (пл. Тиманская, Верхняя Омра, Лачь-Ель). Известно, что здесь доманиковые отложения залегают на небольших глубинах и ОВ не претерпело сильного влияния катагенеза (стадия МК₁). В районах, где наблюдается высокий палеогеотермический градиент (например, Джебольская степень – 7°C/100 м), а палеотемпературы, по данным [169], превышают 180°C, содержание Vp в битумоидах доманика очень низкое (до 0,07%), либо они полностью отсутствуют. Эти выводы иллюстрирует Рисунок 4.14.



Рисунок 4.14 – Изменение содержаний ванадилпорфиринов в битумоидах доманиковых отложений Притиманья в зависимости от палеотемператур (порфирины определены автором на приборе Spekord) (Поделько, Пунанова и др. [303]; Пунанова [314])

Интервал процессов нефтеобразования (100–160°С) характеризуется значениями содержания в ХБА Vp от 1,0% и более. Переходной зоне (170–180°С) соответствуют величины Vp от 0,01 до 0,1%. ХБА в зоне генерации газовых конденсатов и жирных газов содержит крайне низкие содержания Vp (менее 0,01%), либо они отсутствуют.

Выводы

Таким образом, наиболее четко диагностические показатели уровней термической зрелости ОВ и нефтей по содержанию МЭ проявляются для сапропелевого исходного ОВ в зоне генерации зрелых нефтей в интервале R° от 0,6 до 1,1%, реже 1,3%. Эти данные свидетельствуют о том, что выявленные МЭ показатели являются в достаточной степени универсальными для нефтей различных НГБ. По мере ужесточения современных и палеотермобарических условий в интервалах нижней границы «нефтяного окна» МЭ показатели становятся менее информативными. Информативность показателей также падает и для гумусового фациально-генетического типа OB.

Экспериментальные исследования на примере РОВ сапропелевого типа хорошо согласуются с данными изучения природных объектов. Лабораторное моделирование термической эволюции РОВ подтвердило возможность использования МЭ показателей для изучения естественных региональных катагенетических процессов РОВ пород. Установленные численные значения пределов изменения МЭ соотношений в нафтидах, характеризующие зону нефтяного окна, являются критериями прогноза нефтегазоносности и качества флюидов и апробированы в НГБ различной геотектонической природы. Необходимы дальнейшие более глубокие комплексные региональные и экспериментальные исследования для расшифровки природы и уточнения выявленных закономерностей перераспределения МЭ в нафтидах. Представляется целесообразным расширение спектра МЭ соотношений (если это согласуется с аналитическими возможностями), исходя из явлений контрастного распределения МЭ в разных фракциях и компонентах природных нафтидов.

ГЛАВА 5. ТИПИЗАЦИЯ НЕФТЕЙ ПО СОДЕРЖАНИЮ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Изучив параметры концентрационного распределения МЭ в нефтях месторождений НГБ мира, физико-химические свойства этих нефтей, а также геолого-геохимические особенности нефтеобразования в этих бассейнах [21; 25; 104; 49; 94; 96; 101; 144; 153; 154; 175; 197; 269; 364; 365; 447; 450; 457; 458 и др.], мы пришли к заключению, что нефти различных тектонических областей значительно отличаются друг от друга по концентрациям МЭ, а также по физическим и химическим свойствам (см. раздел 2.2). Многими исследователями отмечалось различие условий нефтеобразования и нефтенакопления в бассейнах, относящихся к тем или иным геоструктурным элементам. Процессы генерации, аккумуляции, консервации и разрушения скоплений нефти и газа, т.е. онтогенез УВ, явились основными критериями деления нефтегазоносных бассейнов в классификациях В.Б. Оленина (1966; 1970; 1973; 1974; 1977; 1984); И.В. Высоцкого (1971: 1976); К.Н. Кравченко (1996; 2004); В.С. Шеина (2006); В.Е. Хаина (2001; 2009) и др. [29; 56; 59; 79; 146; 186; 221; 222; 280; 361; 407; 408]. По мнению К.Н. Кравченко, выделяются три наиболее контрастных типа онтогенеза нефти и газа, свойственных гомогенным платформенным, гомогенным складчатым и гетерогенным платформенным и складчатым НГБ, которые могут быть конседиментационными и постседиментационными [221; 222]. Осадочные бассейны конседиментационного образования имеют современный структурный план, сформировавшийся в результате прерывисто-непрерывного прогибания участка земной коры, компенсированного осадконакоплением. Структурный план бассейнов постседиментационного образования сформировался в результате неоднократных складкообразовательных (инверсионных) или глыбовых движений, прерывавших прогибание земной коры и накопление осадков. Нефтегазоносные бассейны, заключенные в осадочных бассейнах обоих типов, являются гомогенными, так как в пределах их объема онтогенез УВ одинаков и характерен для бассейнов только конседиментационного или только инверсионного развития.

Бассейны конседиментационного образования развиты в пределах молодых и древних платформ материков, их пассивных континентальных окраин, а также молодых впадин, наложенных на складчатое основание; бассейны инверсионного образования развиты в пределах горноскладчатых (эпигеосинклинальных), горноглыбовых (эпиплатформенных орогенов) сооружений и активных окраин континентов.

В пределах одного осадочного бассейна возможно сочленение по площади (латерально) или по разрезу (вертикально) структурных планов осадочных толщ, сформировавшихся в результате конседиментационного и постседиментационного развития. Такие бассейны являются гетерогенными по онтогенезу углеводородов. К гетерогенным НГБ относятся бассейны, расположенные на стыке горноскладчатых сооружений и платформ (пограничные НГБ), горноглыбовых сооружений и платформ, бассейны впадин на срединных массивах (межгорноскладчатых), некоторых впадин эпиплатформенных орогенов, внутренних грабенов горноскладчатых сооружений и, наконец, сложно-гетерогенные бассейны краеплатформенных синеклиз или узловых впадин [221; 222]. Классификация НГБ с учетом процессов онтогенеза УВ, когда наряду с геолого-геофизическими исследованиями большое значение приобретают геохимические методы изучения породного пространства бассейна, является важной составляющей изучения нефтегазоносности недр.

Бассейны конседиментационного образования отличаются от бассейнов постседиментационного образования следующими особенностями, определяющими различие онтогенеза углеводородов [221]: 1) скоростью осадконакопления (прогибания), 2) соотношением в разрезе бассейнов континентальных и морских отложений, 3) литологическим составом пород и, прежде всего, соотношением терригенных и карбонатных пород, 4) частотой и амплитудой (абсолютной и стратиграфической) перерывов осадконакопления в разрезе бассейнов, 5) геотермическими градиентами; 6) скоростями как прогрессивного этапа онтогенеза УВ (образование месторождений нефти и газа), так и регрессивного (разрушение месторождений). Именно высокая скорость прогрессивного этапа онтогенеза в бассейнах инверсионного образования, по мнению К.Н. Кравченко, в значительной степени и определяет различие нефтеносности двух основных типов бассейнов [221].

Таким образом, в платформенных и геосинклинальных областях наблюдаются вполне отчетливые различия в темпах и масштабах генерации и миграции углеводородов, обусловленные различными чертами их строения и развития. Различия проявляются в абсолютных значениях и градиентах мощностей осадочного выполнения, температурных условиях, характере и степени дислоцированности пород, степени раскрытости и нарушенности структур. Исходя из этого, химический состав нефтей, их физические свойства и содержание МЭ функционально связаны с геологической историей развития региона.

Анализ накопленного материала позволил выявить особенности размещения месторождений с различными содержаниями МЭ в нафтидах. В частности, по концентрациям МЭ нефти классифицируются на два крупных генетических типа: обогащенные МЭ и обедненные ими. В Таблице 5.1 представлена типизация нефтей по степени их обогащенности МЭ и МПК в связи с процессами онтогенеза УВ. Показаны нефти, характеризующиеся первичными богатыми концентрациями МЭ главной зоны нефтеобразования, и нефти с изначально низкими концентрациями МЭ в зонах ранней генерации. Процессы трансформации состава нефтей в зонах гипергенеза приводят к вторичному их обогащению МЭ, тогда как нефти зоны катагенеза характеризуются, как нефти, первично, или вторично обедненные МЭ. Приведен комплекс характерных для каждой группы нефтей микроэлементов, а также примеры НГБ с их тектонической принадлежностью по К.Н. Кравченко [221].

Нефти главной зоны генерации, первично обогащенные микроэлементами

Содержание $\sum (V+Ni)$ составляет 70–150 г/m, Vp = 220 и Nip = 48 г/m.

Нефти генерированы сапропелевым ОВ морского генезиса (доманикиты, бажениты, свиты Ла-Луна, Монтерей и др.) средней стадии преобразованности ($MK_1-MK_3^{-1}$). По преобладанию V характеризуются как ванадиевые (V/Ni > 1; Vp/Nip > 1) с высоким содержанием МЭ и МПК. Элементы V, Ni, Fe, Re, Mo, Zn, Pb, Cu, Cr, Co, Au, As, Sb являются характерными для этих нефтей. Первичное исходное OB уже в диагенетическую стадию обладало высокими концентрации МЭ (V, Ni, Co, Mo, Cr, Re и др.), тесно связанных со смолами, асфальтенами и серой. Средние показатели плотности, содержания серы и суммы смол и асфальтенов соответственно составляют 0,888 г/см³, 2,66% и 16,0%. Залежи нефти приурочены к гомогенным бассейнам конседиментационного образования (древних и молодых плит), залегают в относительно спокойных тектонических условиях на средних глубинах (например, месторождения нефти из девонских, каменноугольных и пермских отложений Волго-Уральского НГБ, девонских и каменноугольных отложений Тимано-Печорского НГБ, из верхнеюрских отложений Западно-Сибирского НГБ.

Нефти ранней генерации, первично обедненные микроэлементами

Содержание $\sum (V+Ni)$, как правило, меньше или равно10 г/m, Vp = 1,7 и Nip = 3,5 г/m.

Первые места по концентрационному распределению в этих нефтях занимают Ni, Fe, Cu, Pb, Zn, Br и др. элементы, связанные с легкими масляными компонентами. Содержание Ni в нефтях, как правило, выше содержания V (V/Ni < 1); аналогичное отношение характерно и для МПК (Vp/Nip < 1). По преобладанию Ni над V это группа никелевых нефтей, т.е. нефти ранней генерации образуют самостоятельную группу флюидов никелевой металлогении с относительно низкими концентрациями Ni, Co, Mo и особенно V.

Преобладание Ni в нефтях ранней генерации обусловлено тем, что аквагенное и террагенное OB характеризуется азотистыми лигандами, с которыми именно никель склонен к образованию координационных связей. Детальные исследования распределения никеля непосредственно во фракциях нефтей подтверждают его первичность, связь с азотистыми соединениями и объясняют никелевую специализацию незрелых флюидов. Нефти слабо преобразованы (ПК₁– МК₁), раннекатагенетические, доглавнофазовые, нафтенового основания, довольно тяжелые и смолистые, залегающие на небольших глубинах в бассейнах конседиментационного и постседиментационного образования, а также гетерогенных по своему строению (например, нефти из отложений сеномана Западной Сибири, нефти верхних частей разреза Западной Камчатки, Восточного Сахалина, Азербайджана, Западной Туркмении, нефти озерных фаций Китая и др.).

Нефти зоны катагенеза, первично или вторично обедненные микроэлементами

Содержание $\sum (V+Ni)$, как правило, меньше 10 г/m, Vp = 0,4 и Nip = 0,9 г/m.

Тип нефти – никелевый (Ni > Fe > V) или железистый (Fe > Ni > V). Для них характерна следующая последовательность концентрационного ряда МЭ: Ni > Fe > Pb > Zn > V > Cu > Hg >Се. Направленность изменений ОВ пород и нефтей на больших глубинах, связанная с катагенетическими процессами, состоит в их облегчении, потере гетероатомных, асфальтово-смолистых компонентов, соответствующем падении их комплексообразующей способности и обуславливает перераспределение МЭ и МПК. Нефти характеризуются низким содержанием серы (0.5%), смол и асфальтенов (5,0%), они легкие (плотность составляет 0,800 г/см³ и ниже). При этих процессах в нафтидах накапливаются МЭ, которые связаны преимущественно с масляной частью, и снижается концентрация МЭ, ассоциированных с тяжелыми компонентами. В результате происходит уменьшение величин отношений содержаний ряда металлов – V/Fe, V/Cu, V/Pb, Ni/Cu и др. Залежи нефтей высоких стадий преобразования сформировались при длительном и устойчивом погружении вмещающих пород (первично обедненные), либо попали туда в процессе перестройки структурного плана (вторично обедненные), залегают на больших глубинах в условиях хорошей изоляции. В тектоническом плане это месторождения нефтей бассейнов латерально-гетерогенных (пограничных и межскладчатых впадин), молодых плит, граничащих с областями альпийской складчатости (Туранская и Скифская платформы – Бухаро-Хивинская, Южно-Мангышлакская и Прикумско-Сухокумская НГО). Подобные нефти характерны и для окраинных впадин в теле древних плит (Днепровско-Припятская, Нижнее Поволжье). Экспериментальные исследования по изменению МЭ состава ОВ пород в лабораторных условиях в процессе их прогрева до 400°С подтвердили установленные МЭ показатели катагенеза нафтидов. В ХБА после прогрева РОВ преимущественно сапропелевого типа концентрации V и Ni уменьшаются, а содержания Fe, Pb, Au, Cu, Zn увеличиваются, что сопровождается контрастным направленным уменьшением величиин отношений V/Pb, V/Fe, V/Au, V/Cu, Ni/Fe. Максимальные различия между исходным и прогретым ОВ как по абсолютным содержаниям, так и по МЭ соотношениям, проявляются при нагреве образцов со стадиями катагенеза OB MK₂–MK₃. соответствующими ГФН. На данном уровне термической эволюции ОВ, очевидно, способно к наиболее активному перераспределению МЭ внутри своей растворимой части. Тенденции изменения содержаний МЭ и их соотношений при термолизе OB сапропелевого и гумусовосапропелевого типа существенно различаются.

Нефти зоны гипергенеза, вторично обогащенные микроэлементами

Содержание $\sum (V+Ni)$ может превышать 150 г/m, Vp = 550 и Nip = 70 г/m.

Это обычно ванадиевый (V > Ni > Fe) или железистый (Fe > V > Ni) типы нефтей. Нефти гипергенно преобразованы, биодеградированы, тяжелые, высокосмолистые. Средние показатели: плотность – 0,953 г/см³, сера – 4,21%, сумма смол и асфальтенов – 29%. Значительное обогащение МЭ происходит в результате потери нефтью легких фракций, а также химических и бактериальных процессов. Залежи нефтей в основном связаны с бассейнами древних и молодых плит, расположены на небольших глубинах (менее 2-х км) – нефти пермского возраста некоторых регионов Волго-Уральского НГБ (Татарский свод, Мелекесская впадина, Ульяновская область – Токмовский свод), нефти пермско-каменноугольного возраста Тимано-Печорского НГБ (Ухто-Ижемский вал, Варандей-Адьзвинская структура), юрско-мелового возраста Бузачинского свода, бухарских слоев Южно-Таджикской впадины и др. Кроме этого, залежи могут быть приурочены к тектонически мобильным областям земной коры, рифтовым зонам, авлакогенам, краевым прогибам, межгорным впадинам, альпийским подвижным поясам, к древним и молодым плитам, граничащим с областями альпийской складчатости (например, палеогеновые нефти и битумы Западно-Венесуэльского НГБ).

Анализ результатов исследований по воздействию гипергенеза на МЭ состав нафтидов позволил нам сгруппировать регионы с учетом их тектонической принадлежности и показать пределы изменения содержаний наиболее изученных элементов (V и Ni) в нефтях, затронутых и не затронутых преобразованием, а также в природных битумах, являющихся продуктами максимального проявления действия гипергенеза. Контрастность изменения МЭ показателей гипергенеза нефтей и диапазон обогащения нефтей и битумов микроэлементами определяется изначально различным их МЭ составом. Нафтиды (нефти и природные битумы), имеющие рудные концентрации элементов, например, V, U, Re, Mo и др., являются промышленно металлоносными и представляют большой интерес как комплексное сырье для добычи УВ сырья и промышленно значимых металлов. В нефтях никелевой металлогении с изначально низкими концентрациями МЭ, в особенности V и Ni, при процессах гипергенеза концентрации МЭ также увеличиваются по сравнению с нефтями, не подвергавшихся процессу биодеградации (месторождения Нигерии, Бразилии).

по Н.Б. Вассоевичу) Физико-химические Концентрационные ряды, металлогения Стадии катагенеза Онтогенез нефтей по обогащенности микроэлементами КM Тип нефти $\sum_{\Gamma/T}^{(V+Ni)},$ свойства Глубины (30HbI) залегания, Примеры нефтегазоносных регионов, НГБ, НГО и их тектоническая характеристика Процессы нефтеобразования Бассейны конседиментационного и постседиментационного обра-Ni > Fe > V $\rho = 0.850$ $\sum \le 10$ Обелненный генерация зования Fe > Ni > VS = 0.5Ранняя Vp = 1,7 (первично) Западно-Сибирский (сеноман), Сахалин, Западная Камчатка, Ки-Никелевая C + A = 12Nip = 3.5до 2-х $\Pi K_1 - M K_1$ тай, Израиль, кайнозойские нефти Азербайджана, Западной Турк-Ni, Fe, Cu, Pb, Zn, Br, Co, V, As, Au, Ce мении, прибрежный НГБ Канады Бофорт-Маккензи, нефти озерных фаций Китая и др. $\rho = 0.8\overline{88}$ Главная зона нефтеобразо-Бассейны древних и молодых плит V > Ni > FeОбогащенный ∑ 70–150 S = 2,66 $\overline{V}p = 220$ Ваналиевая (первично) C + A = 16 MK_{1-} Волго-Уральский, Западно-Сибирский (верхняя юра), Тимано-Nip = 48V, Ni, Fe, Re, U, Mo, Zn, Pb, Cu, Cr, 2 - 3 MK_3^1 Печорский, Калифорнийские НГБ и др. Co, Au, As, Sb Бассейны латерально-гетерогенные (пограничные и межскладча-Катагенез $\Sigma < 10$ Ni > Fe > V $\rho = 0.800$ тые впадины), молодых плит, граничащих с областями альпийской $V_{p} = 0.4$ Fe > Ni > VS = 0.5Обелненный складчатости C + A = 5.0Nip = 0.9Никелевая Бузулукская впадина Урало-Поволжья, Бухаро-Хивинская впадина, > 2-xMK₃-AK₁ Прикумско-Сухокумская НГО, Мангышлак, Днепровско-Ni, Fe, Pb, Zn, V, Cu, Hg, Ce Припятская впадина и др. Вторичные процессы преобразования нефтей Fe > V > Ni $\rho = 0.953$ Бассейны древних и молодых плит, тектонически мобильные обла-(биодеградация, сти земной коры, рифтовые зоны, авлакогены и др. Гипергенез V > Ni > FeS = 4,21 $\sum > 150$ Обогащенный окисление C + A = 29(вторично) $\overline{Vp} = 550$ Ваналиевая Татарский свод, Мелекесская впадина, Ульяновская область, Ухто-Nip = 70 Железистая ПК₁-МК₃ Ижемский вал, Варандей-Адьзвинская структура, Лено-Тунгусский до 2-х V, Fe, Ni, Re,Cd, Mo, U, Co, Cr, La, Ce, НГБ, Бузачинский свод, Западно-Канадский, Восточно-и Западно-Венесуэльский НГБ, Афгано-Таджикская впадина и др. As, Sb, Au, Zn

Таблица 5.1 – Типизация нефтей по обогащенности их микроэлементами и порфиринами в связи с онтогенезом УВ (разработана автором)

Примечание. Усредненные данные: ρ – плотность нефти в г/см³; S – содержание серы, %; C+A – сумма смол и асфальтенов, %.

Выводы

1. Научно обоснована типизация нефтей по особенностям распределения МЭ и МПК в процессе онтогенеза, которая служит убедительной базой для прогнозирования фазового состояния, химического типа флюида и его металлогении. Это утверждение явлется первым защищаемым положением диссертации.

Разработанная типизация нефтей по содержанию «биогенных» элементов и их физикохимическим свойствам выявила существенные отличия нефтей различного онтогенеза в общем цикле нафтидогенеза. Они выделены нами в самостоятельные классы. Гипергенно преобразованные нефти являются нафтидами, вторично обогащенными МЭ, ванадиевой металлогении, значительно отличаются от класса нефтей ГЗН, первично обогащенных МЭ. Катагенно преобразованными являются нафтиды, генетически или вторично обедненные микроэлементами, никелевой металлогении. К группе нефтей с низкими концентрациями МЭ относятся первичные нефти ранней генерации также никелевой специализации.

Очень важны в плане оценки перспектив нефтегазоносности выявленные отличия нефтей ранней генерации от гипергенно измененных. Незрелые нефти обеднены МЭ и образуют провинции никелевой металлогении. Гипергенно преобразованные нефти и генетически связанные с ними природные битумы отличаются высокими, вплоть до промышленных, концентрациями МЭ и создают металлогенические провинции ванадиевого типа.

Таким образом, на материале изучения нефтей и конденсатов месторождений НГБ пяти континентов (более 30 НГБ) установлены градации значений УВ и МЭ соединений, что помогает распознать стадию данного процесса и генетическую природу углеводородной системы (первичная или вторичная). Совокупность рассмотренных геохимических характеристик и генетическая диагностика флюидов являются основой моделирования прогноза их качественного состава и фазового состояния, а также способствует совершенствованию методов оценки перспектив нефтегазоносности.

Существование нефтей с различной металлогенией, таким образом, связано с составом исходного ОВ и с вторичными процессами преобразования УВ флюидов в ходе геологической истории развития НГБ, т.е. является результатом онтогенеза УВ скоплений.

ГЛАВА 6. О ПОЛИГЕННОЙ ПРИРОДЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ НЕФТИ: ИСТОЧНИКИ

Для геохимиков-нефтяников, занимающихся вопросами металлогении нафтидов и выявления их источников, уже давно понятна необходимость комплексного изучения сложной системы: породы – воды – ОВ – нефть и распространения в компонентах этой системы МЭ. Разработке этой проблемы и посвящена глава.

На основании анализа и обобщения большого фактического материала (использованы литературные источники и собственные аналитические исследования) высказывается предположение о полигенном происхождении элементов в нафтидах. Впервые источник МЭ в нефтях, как полигенный, был нами обозначен в 2004 году, причем подчеркивался главенствующий вклад МЭ состава исходного OB [320].

Существует несколько точек зрения на природу появления большинства МЭ в нефтях. Накопление так называемых «первичных» или «биогенных» МЭ могло происходить непосредственно из живого вещества при его захоронении в придонных водах водоемов, либо при сорбции микроэлементов продуктами распада организмов из окружающих вод, т.е. уже OB на ранних стадиях его преобразования, а также за счет организмов-концентраторов. Это относится к V, Ni, Zn, Cu, Fe, Co, Co, Cu, As, Mo, Ag, I, Br, B и ряду других элементов, унаследовано переходящих в OB нефтематеринских пород, а затем в нефть. Согласно представлениям А.П. Виноградова [66–67], МЭ присутствуют в нефти с момента её образования и поступают из захороненного OB бассейнов, воды которых характеризуются на различных геологических этапах определенной спецификой концентраций МЭ. Соответственно МЭ нефтей должны быть сингенетичны таковым в исходной биомассе нефтематеринских толщ. Кроме того, источником V и Ni в нефтях являются илы приконтинентальных морей, которые содержат до 100 г/т V и 10 г/т Ni. Эти и другие металлы в процессе преобразования OB в нефть являлись и катализаторами [66].

В.И. Вернадским подчеркивалась большая роль ОВ в геохимии элементов (миграции, дифференциации и концентрировании). По классификации В.И. Вернадского наибольшее число химических элементов попадает в группу «циклических» элементов (см. гл. 2), или органогенов [62; 63]. Их геохимическая история выражена круговыми процессами (циклами), важное значение для течения которых имеет живое вещество. В дальнейшем идея о биогенной природе большинства МЭ в нафтидах была поддержана многими исследователями: Л.А. Гуляевой [125; 126], П.Я. Деменковой [132], С.М. Катченковым [177], Д.И. Зульфугарлы [162], Ф.Р. Бабаевым и др. [23], Дж. В. Ходгсоном [410], F. Galarraga [469] и др. Признается (О.А. Радченко, Л.С. Шешина, Н.И. Богородицкая, М.С. Гуревич и др.) и вторичная природа МЭ в нефтях, допускается, что МЭ попадают в нефть в процессе ее взаимодействия с минеральными образованиями пород и пластовых вод. К так называемым вторичным МЭ принадлежат Si, Al, Ti, K, Na, Ca, Mg, Ba, Sr и др. [338; 46; 127]. И, наконец, исследователи (А.А. Маракушев, Р.П. Готтих, Б.И. Писоцкий, Ю.И. Пиковский, Р. Szatmari и др.), принявшие гипотезу неорганического или полигенного происхождения нафтидов, предполагают глубинный, мантийный источник как самих нефтей, так и присутствующих в них МЭ [244; 110; 239; 276; 297; 498].

Предварить главу мы решили констатацией законов распределения, выявленных нами для содержаний 16 МЭ в нефтях различных НГБ по 85 выборкам [313]. Установление закона распределения имеет большое генетическое значение, так как условия возникновения нормального и логнормального законов распределения обусловлены реализацией различных механизмов их формирования. Если данная величина определяется как сумма воздействия нескольких сравнимых по интенсивности факторов, то результатом такого процесса (согласно центральной предельной теореме) будет нормальное распределение. Логнормальное распределение формируется как результат произведения нескольких независимых факторов (Родионов, 1964). Применительно к обсуждаемым процессам логнормальное распределение можно ожидать, если концентрация данного МЭ является результатом нескольких последовательных стадий обогащения или/и обеднения содержаний элемента в процессе онтогенеза УВ. Нормальное распределение характерно для однонаправленных процессов без последующих значительных преобразований. Обнаружилось, что содержания V, Ni, Cu, Mn, B, Pb, Mo и As в большинстве рассмотренных выборок различных по тектоническому строению регионов имеют логнормальное распределение (52%). Для части элементов однозначно установить характер распределения не представилось возможным из-за возможно малой выборки (12%). Содержание Na, Cu, Co, Ti подчинялось промежуточному закону (31%), вероятно ввиду объединения в одну выборку разнородных совокупностей. Нормальный закон распределения характерен для 4% рассмотренных случаев – для V, Ni, Co, Fe. Таким образом, содержания МЭ в нефтях различного возраста и различных регионов подчиняются совершенно разным законам, что, на наш взгляд, косвенно свидетельствует о возможно различном их генезисе в нефтях – влиянии либо одного фактора (глубинного или биогенного), либо совместно нескольких.

6.1. Микроэлементы нефти унаследованы от исходного живого вещества

На основе анализа фактического материала наших многолетних исследований, а также литературных источников российских и зарубежных авторов был выявлен характер зависимости между содержанием МЭ в нефтях и в окружающей среде. Тот факт, что зола нефтей обогащена многими элементами, известен еще с прошлого века. На основании 961 анализа нефтей нами определены пределы колебаний и средние содержания 25 элементов, по которым имелось наибольшее число данных, в нефтях и золах из палеозойских, мезозойских и кайнозойских отложений нефтегазоносных регионов [313]. Для характеристики распространения избранных элементов в осадочных породах использованы данные по кларковым содержаниям элементов в глинистых породах [68].

На Рисунке 6.1 а, б представлено сопоставление средних содержаний элементов в золе нефтей из отложений палеозойского, мезозойского и кайнозойского возраста по месторождениям бывшего СНГ [125; 313; 320] и США [456; 475]. Для ряда элементов отмечается несоответствие их концентраций в глинах и минеральном веществе нефтей на всех трех кривых и общий характер их накопления в золе нефтей разного возраста и различных территорий [313]. Элементы, расположенные на графиках слева, т.е. от Si до Sr, содержатся в минеральном веществе нефтей в концентрациях, близких к средним содержаниям этих элементов в глинах. Исключением являются Si, Al и Ti в минеральном веществе нефтей месторождений бывшего СНГ, а также Al, Fe, Ti и Ba в минеральном веществе нефтей США, концентрации которых значительно ниже кларковых значений для глин. Элементы, расположенные на графиках справа, т.е. от V до Ад, дают более или менее резко выраженные аномалии концентраций, сильно отличающие состав минерального вещества нефтей от состава глин. Таким образом, Fe, Ca, Mg, Ba, Mn, Sr, Сг содержатся в золе нефтей в концентрациях, близких к средним содержаниям этих элементов в глинах; V, Ni, Zn, Pb, I, Br, Ag, Co, Cu, As, Mo – повышенных по сравнению с глинами; и Si, Al, Ti – пониженных. Т.е., для золы нефтей из отложений всех возрастов характерна одна и та же группа элементов, содержащихся в ней в повышенных концентрациях, намного превышающих кларковые содержания этих элементов в глинах. Эту группу образуют в основном «биогенные» элементы.

Для сопоставления состава и концентраций МЭ в нефтях, водах, породах и живом веществе использован график «полей» концентраций (Рисунок 6.2). «Поле» концентраций элементов в живом веществе [195; 342; 459] занимает площадь, ограниченную крайними точками их средних концентраций в морских и наземных животных и растениях, т.е. четырех кривых концентрационного ряда. Для вычисления средних содержаний элементов в пластовых водах привлечены данные более 1000 анализов пластовых вод нефтяных месторождений, расположенных в различных тектонических областях и охватывающих широкий стратиграфический диапазон [126; 321; 332; 490].



Рисунок 6.1 а, б – Содержание микроэлементов в глинах (1) и минеральном веществе нефтей из отложений: 2 – палеозойского (Pz); 3 – мезозойского (Mz); 4 – кайнозойского (Kz) возраста по месторождениям (а) – бывшего СНГ и (б) – США (Пунанова [313]) Кривые ранжированы по содержанию МЭ в глинах.



Рисунок 6.2 – Среднее содержание элементов в глинах (1) и пластовых водах (2) и «поля» концентраций их в организмах (3, в расчете на сухой вес) и в нефтях (4) (Гуляева, Пунанова [126]; Пунанова [321])

Кривые ранжированы по содержанию МЭ в глинах.

Из приведенных на Рисунке 6.2 данных видно, что конфигурации «полей» концентраций элементов в нефтях и организмах в общих чертах подобны, и первое располагается ниже или в пределах второго (за исключением ванадия). При этом изменение конфигурации «полей» концентраций элементов в живых организмах и нефтях резко отличается от хода кривых средних содержаний МЭ в глинистых породах. Сходство конфигураций «полей» концентраций элементов в организмах и и расположение на графике позволяют сделать заключение, что причиной изменения концентраций большинства МЭ в нефтях является соответственное изменение концентраций элементов в организмах, являющихся основным источником МЭ в нефтях. Таким образом, МЭ нефтей являются такими же свидетелями органического происхождения нефти, как и ряд реликтовых углеводородных структур.

Подтверждением отмеченной близости МЭ состава нефтей и живого вещества являются коэффициенты корреляции между логарифмами концентраций МЭ среднего состава нефтей и биомассы (Рисунок 6.3). При визуальном сравнении содержаний МЭ в нефтях и живых организмах (Рисунок 6.2) видно единообразие геохимического профиля максимумов и минимумов концентраций большой группы элементов. На Рисунке 6.3 в логарифмическом масштабе дано

соотношение между средними содержаниями МЭ в нефтях по тем же 25 МЭ и средними их концентрациями в 4-х видах живого веществ [341]. График свидетельствует о достаточно тесной корреляционной связи между МЭ составами нефтей и биомассы. Коэффициент корреляции между логарифмами концентраций МЭ среднего состава нефтей и биомассы для всех элементов равняется r = 0,56. При использовании данных только по биогенным элементам (по В.И. Вернадскому, относительно более широко представленным в живых организмах [69]) – V, Ni, Fe, Co, Cr, Zn, As, Pb, Au и Br – коэффициент корреляции оказывается выше, r = 0,83. О биогенном происхождении ванадия свидетельствуют масс-спектрометрические исследования изотопного состава ванадия в асфальтенах нефти и керогене. Установлено [486] значительное преобладание изотопов ⁵⁰V в этих объектах, что является характерным для биологических источников по сравнению с неорганическими.



Рисунок 6.3 – Связь средних концентраций МЭ в нефтях и в живых организмах (значения концентрации для ряда элементов совпадают) (Родкин, Рундквист, Пунанова [341]; Punanova [490])

Кривая средних содержаний МЭ в пластовых водах по конфигурации подобна "полю" концентраций элементов в организмах и нефтях. По соотношению концентраций в водах, нефтях, организмах и глинистых породах элементы можно объединить в пять групп (Таблица 6.1).

Группа	Muuroodieveuttu	Характеристика концентрации (К.) МЭ				
i pyilla	микроэлементы	в пластовых водах				
Т	Ti Mp V Ni I Pr	Лежит в поле К. МЭ в организмах, но резко отличается				
1	11 , 10111 , 10 , 101 , 11 , 101	от К. МЭ в глинах				
п	Ca, Mg, Na, Sr, B,	Лежит в поле К. МЭ в организмах и близка к К.МЭ в				
11	Ag	глинах				
		Лежит между полями К. МЭ в организмах и в нефтях,				
III	Si, Al, Fe, Cu, Zn	сильно отклоняясь от К. МЭ в глинах (или приближаясь				
		к ней)				
	Ca Ca Dh Sn Aa	Ниже К. МЭ в организмах и нефтях. Кривая К. МЭ в				
IV	Ma	водах совпадает по конфигурации с нижней границей				
	IVIO	поля К. МЭ в нефтях и организмах				
V	Ba, Cr	Выше К. МЭ в организмах и нефтях				

Таблица 6.1 – Сравнение концентраций МЭ в различных природных объектах (Гуляева, Пунанова [126])

Большой интерес представляют элементы, кривые накопления которых в водах наиболее близки к кривым накопления этих элементов в организмах и нефтях. Это элементы I группы – I, Ni, B, V, Ti; обращают на себя внимание Co, Pb, Mo и Sn – элементы IV группы. Несмотря на то, что их содержание существенно ниже в водах, чем в нефтях, линии их концентраций в водах и нефтях практически подобны. Для оценки тесноты связей между различными природными объектами рассчитаны коэффициенты корреляции МЭ состава пластовых вод ряда нефтяных месторождений с МЭ составом основных геохимических резервуаров и разными типами пород континентальной коры (Таблица 6.2).

Таблица 6.2 – Корреляционные связи логарифмов средних концентраций МЭ в пластовых водах нефтяных месторождений с составом МЭ различных геохимических объектов (Пунанова, Род-кин [332]; Punanova [490])

Сравниваемые объекты	Верхняя кора	Нижняя кора	Биота	Нефть	Глинистые породы	Угли
Пластовые воды	0,66 (19)*	0,64 (19)	0,81 (23)	0,65 (16)	0,58 (17)	0,46 (17)

Примечание. * В скобках дано количество элементов, по которым произведено сравнение.

Наиболее тесная связь МЭ состава подземных вод наблюдается с МЭ составом живого вещества (r = 0.81). Несколько меньше по величине и близки между собой коэффициенты корреляционной связи МЭ состава подземных вод с МЭ составом нефтей и с МЭ составом верхней и нижней континентальной коры; соответствующие коэффициенты корреляции варьируют в тесных пределах от 0,64 до 0,66 [332]. Эти данные согласуются с ранее сделанными выводами на основе иллюстративного материала (см. Рисунок 6.2) о тесной взаимосвязи состава ряда МЭ пластовых вод нефтяных месторождений, биоты и нефтей. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для ряда МЭ существует определенная связь между концентрацией их в биоте, нефтях и пластовых водах. А.П. Виноградовым [69] неоднократно отмечалась активная роль организмов в процессе накопления и перераспределении элементов. Организмы воспринимают те элементы из водных растворов и газов, которые в условиях биосферы образуют легкоподвижные и легкорастворимые соединения, а также тяжелые металлы, образующие высокоокисленные комплексные ионы. Поэтому между содержанием элементов в живом веществе и в окружающей среде имеется соответствие, но с поправкой на растворимость. Коэффициенты биологического накопления элементов живым веществом характеризуют их биофильность [365]. Повышенная биофильность многих элементов определяет значительную роль живого вещества в процессах миграции элементов и накопления их в осадке, осадочных породах и ОВ пород. Влияние ОВ как поставщика элементов должно привести к очень широкому ареалу повышенных концентраций элементов в водах, вне непосредственной связи с нефтяными месторождениями. Вследствие биологического накопления организмами осадочные породы с высокой концентрацией планктоногенного OB обогащены N, H, O, S, P, V, Mo, Cu, Zn, Ni, Cr, U, Co, Pb, Re, Ag, As, W, Au, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Yb. Помимо биологического происходит также и химическое накопление элементов в осадках, обогащенных ОВ, так как его окисление создает восстановительную обстановку и приводит к осаждению ряда элементов с переменной валентностью [365].

Близость МЭ состава каустобиолитов и биоты подтверждают и графики, построенные по МЭ соотношениям наиболее важных в геохимическом плане элементов (Рисунок 6.4 a, б). [430]. Хотя величины выбранных отношений не всегда тождественны (например, если Au/Se в планктоне и нефти оцениваются величинами 0,003 и 0,002, то соотношения V/Ni, V/Mo и As/Ag равны соответственно 0,5 и 2,8; 7,7 и 32,4; 22 и 59,4), характер изменений этих отношений в нефтях, черных сланцах, углях и исходном органическом материале происходит симбатно, что объясняется их генетическим единством. При этом установлены соотношения, по которым нефти особенно близки к биоте (бентосу или планктону): Ag/Se и V/Hg, а угли к наземной растительности: V/Ni и V/Co. Полученные результаты выявляют громадную роль живого вещества в накоплении и перераспределении МЭ в геохимических процессах при образовании нефтей, сланцев (черных горючих) и углей – полезных ископаемых одного генетического ряда. Однако, если источником углей послужили продукты преобразования высших и низших растений, то основным источником нефтей, горючих и черных сланцев явился планктон и бентос. Именно из этого исходного живого вещества они и черпали основной запас МЭ. Таким образом, в процессах седиментогенеза происходило дифференцированное накопление МЭ в каустобиолитах, связанное с различной исходной органикой, процессами ее захоронения и преобразования.



Рисунок 6.4 а, б – Отношения МЭ: вверху (а) – в углях и растительности суши; внизу (б) – в нефтях, черных сланцах, бентосе и планктоне (Шпирт, Пунанова [430]; Punanova [490])

6.2. Микроэлементы нефти заимствованы из окружающей среды

Существуют процессы, трансформирующие первоначальный исходный состав МЭ в нефти, но вероятно существуют и другие источники МЭ в нефтях помимо OB. Так, некоторые исследователи допускают вторичную природу появления отдельных элементов в нефтях и считают, что они мигрируют в уже сформировавшуюся систему из окружающей среды – вод или пород в процессе перемещения нефти, либо непосредственно в залежи. Об этом, в частности, свидетельствует близость содержания отдельных элементов в пластовых водах и нефтях, а также в породах и нефтях, отмеченная нами ранее (Рисунок 6.1; Рисунок 6.2). Обмен элементами между нефтями и окружающей средой зафиксирован в конкретных регионах – Южно-Таджикской впадине, Тимано-Печорском НГБ, Северо-Бузачинском своде, а также отражен в модельных экспериментах [333; 422; 272; 334; 124; 238].

Особенности распределения МЭ в нефтях Южно-Таджикской впадины, выявленные нами [333], обусловлены типом исходного ОВ и последующим перераспределением и привносом элементов из окружающей среды. То есть, некоторые МЭ отчасти сорбированы ОВ из седиментационных вод или рыхлых осадков на стадии седиментогенеза и диагенеза, а другие МЭ связывались ОВ в процессе взаимодействия с пластовыми водами и осадочными породами на последних стадиях литогенеза. Металлоносность нефтей в значительной степени определяется обогащенностью металлами окружающих горных пород как в пределах бассейна осадконакопления, так и в областях сноса терригенного материала. Это могут быть породообразующие элементы, либо элементы с переменной валентностью – Fe, Cu, Mn, V, Mg, Na и др. На Рисунке 6.5 приведены содержания МЭ в золе нефтей Южно-Таджикской депрессии и кларковые содержания в глинах [68]. Из рисунка видно, что концентрации основных породообразующих элементов (Fe, Ti, Ba, Mn, Sr и др.) в золе нефтей и породах чрезвычайно близки, и они вполне могли попасть в нефть из вмещающих пород. Содержание V и Ni в золе нефтей очень высокое и намного превышает кларковое для осадочных пород.

Особенно большие изменения концентраций некоторых металлов, и в особенности V, Fe и Zn, обнаружены нами в зоне ВНК [238; 322]. Трансформируется также характер соотношения V/Ni. На Рисунке 6.6 показано изменение соотношений Zn/Co и V/Ni в нефтях Западно-Тэбукского месторождения Тимано-Печорского НГБ.



Рисунок 6.5 – Содержание элементов в глинах (1) [68], нефтях (2) и золе нефтей Афгано-Таджикской впадины (3) (Пунанова, Сафранов [333])



Рисунок 6.6 – Влияние водонефтяного контакта на микроэлементный состав нефтей (Пунанова [322])

По мере приближения к зоне контакта с подошвенными водами, как видно из рисунка, нефти существенно обогащаются V, но теряют Zn, а концентрации Ni и Co практически не меняются, за счет чего величины отношений трансформируются: отношения V/Ni в нефтях возрастает, а Zn/Co – убывает. Аналогичные выводы были получены и при изучении нефтей Ceверного Caxaлина [11]. Анализ содержания металлов в нефтях месторождений Пильтун-Астохское и Одопту-море и сопоставление их с условиями залегания позволили H.A. Аникиной и Е.Ф. Соболевой установить, что наблюдаемое одновременное повышение концентраций V и Fe характерно для нефтей, контактирующих с пластовыми низко минерализованными водами. Данный контакт и явился причиной обогащения нефтей этими металлами переменной валентности. Так, содержание V увеличилось от 4 до 16 г/т, а Fe от 3,5 до 15 г/т по мере приближения

173

к зоне ВНК, тогда как концентрация Ni осталась практически без изменения за счет чего отношение V/Ni возросло от 2 до 8 [11]. В проводимых нами лабораторных экспериментах, моделирующих природные процессы взаимодействия нефтей с подошвенными водами, также зафиксированы процессы, приводящие к обогащению нефтей V и Fe [422; 334]. При контактах нефтей с водами низкой минерализации, имитирующими подошвенные пластовые воды, наблюдалось уменьшение концентрации в воде V и Fe за счет их перехода в нефть, т. е. V и Fe заметно сорбировались нефтью. Величина поглощенного нефтью V из вод составила 0,35-1,5мг/100 г нефти, что свидетельствовало об увеличении концентрации V по сравнению с исходной нефтью в 1,3-12 раз. Содержание в нефтях Ni в тех же условиях оставалось неизменным, за счет чего отношение V/Ni, как уже отмечалось, значительно завышено, что ведет к некоторому искажению этого генетического показателя.

Большое значение влиянию вторичных факторов на процесс накопления V и Ni в нефтях придавали O.A. Радченко и Л.С. Шешина [338; 339], считая возможным попадание их в нефть на путях миграции или непосредственно в залежи. Авторами отмечался параллелизм в возрастании содержания серы, порфиринов, смолисто-асфальтеновых веществ и ванадия при переходе от нефтей, бедных серой, к нефтям, вторично осерненным, сернистым мальтам и асфальтам и далее к сернистым асфальтитам, что свидетельствует о вторичности обогащения нефтей этими компонентами уже в залежи. Идею влияния гидрогеологического фактора и вторичность обогащения нефтей V и Ni за счет пластовых вод поддерживали Н.И. Богородицкая, М.С. Гуревич [46; 127] и др.

Многие исследователи, изучающие МЭ состав нафтидов, подчеркивают связь процессов нефте- и рудообразования, отмечая при этом парагенезис в пространстве и во времени нефтеносных и рудоносных территорий. Рудное вещество могло в ряде случаев являться источником вторичного накопления некоторых МЭ в нефтях.

При создании генетической классификации месторождений тяжелых нефтей и битумов И.С. Гольдберг [98] выделил как *органофильный* тип накопления МЭ в нефтях, так и *вторично-концентрационный* вариант обогащения металлами нефтей и битумов. По его наблюдениям нафтиды этого типа содержат значительно больше элементов в рудных концентрациях – наряду с V и Ni, также Mo, U, Se, Hg, Ge, Sc и др. Источником таких высоких концентраций МЭ могло служить рудное вещество массивов основных и ультраосновных пород, угленосные отложения, расположенные в области питания пресных или слабоминерализованных вод.

Таким образом, описанные выше явления свидетельствуют о процессах, приводящих к накоплению в нефтях МЭ за счет обмена между флюидами и окружающей средой – пластовыми водами, горными породами и рудными залежами, причем масштабы этих процессов, по всей видимости, еще предстоит оценить.

6.3. Микроэлементы нефти привнесены из глубинных зон земной коры

Процессы, протекающие в глубинных слоях земной коры, также могут влиять на состав МЭ нефтей [109; 110; 276–278 и др.]. Приведем некоторые работы, отражающие это явление и свидетельствующие о возможности привноса в нефть МЭ из глубинных недр. По данным Г.И. Войтова [75], в составе магматических газов во внутриконтинентальных рифтах присутствуют водород, углеводороды, угарный и углекислый газы; в составе газово-гидротермальных растворов доминирующее положение занимают гидрокарбонаты и карбонаты натрия, содержание фтора в которых достигает 26,4–162 мг/кг, местами 4630 мг/кг, бора – 7,8–12,2 мг/кг. На окраинно-континентальных орогенах в составе магматических газов присутствуют галоидные и сернистые соединения, количество которых сопоставимо с количеством угарного и углекислого газов. Среди гидротермальных растворов в зависимости от их происхождения выделяются солянокислые с относительно высоким содержанием Al (до 4 г/кг) и гидрокарбонатно-хлориднонатриевые с содержанием F до 80 мг/кг, B до 600–900 мг/кг, а также с резко повышенным содержанием As, Sb и других металлов. К мантийным элементам, наряду с водородом, угарным и углекислым газами относятся также He, Rn, Li, Hg, играющие большую роль в качестве показателей глубинных процессов происхождения минерального вещества.

Вертикальная миграция глубинных флюидов может быть связана с зонами дробления и трещиноватости, в которых отмечается повышенная проницаемость и которые приурочены к местам пересечения или сопряжения глубинных разломов. Этот процесс сопровождается отложением минералов – целестина, барита, серы, киновари и т. д., так как они могут образовывать с углеводородными газами единую парагенетическую ассоциацию элементов – Sr, Ba, S, Hg [75].

И.С. Гольдбергом и др. [98; 100], изучавших закономерности процессов концентрирования металлов в тяжелых нефтях и битумах, предложено несколько генетических моделей формирования металлоносных углеводородных провинций. Один из типов связан с эндогенным привносом V, Mo, Hg и других элементов при воздействии интрузий и гидротерм на скопления асфальтовых битумов преимущественно в пределах складчатых областей (Уральская, Корякско-Камчатская, Андийская, Апеннинская и др.) и привносом Hg, Cd, Sb в нефть с газовыми эманациями в зонах глубинных разломов в пределах НГБ (Предкарпатский прогиб, бассейны Калифорнии и др.). В работе С.П. Якуцени [451] отмечаются высокие концентрации токсичных и летучих элементов Cd, Hg, As, Tn, Se, Mo в нефтях с низким содержанием асфальтовосмолистых компонентов из глубоких горизонтов (более 4,5 км), и такое явление автор связывает с продуктами эманации мантии на участках ее активизации. В.П. Якуцени [445] признает двоякий источник Hg в природных газах: ртуть может быть связана с глубинными мантийными недрами земли, пересекаемыми разломами, но возможно попадание ртути в газовые залежи из осадочной толщи путем возгонки ее из глубинных горизонтов, обогащенных ртутью. По данным Н.А. Озеровой и Ю.И. Пиковского [276], наиболее высокие концентрации ртути в составе углеводородных газов отмечаются в месторождениях, тяготеющих к зонам пересечений крупных региональных разновозрастных глубинных нарушений.

Г.П. Каюкова с соавторами [185] подошли к оценке содержания МЭ состава нефтей, а также содержания МЭ в асфальтенах нефтей из разновозрастных отложений Ромашкинского месторождения с учетом влияния фундамента. При сравнении содержаний МЭ в нефтях и битумоидах, извлеченных из пород фундамента и из осадочных отложений на Ромашкинском месторождении, отмечен вклад исходного ОВ осадочных нефтематеринских толщ в микроэлементную составляющую нефтей, а также возможный привнос МЭ из глубинных толщ.

По мнению А.А. Маракушева, Б.И. Писоцкого и др. «формирование и геохимические обстановки нефтеобразующих флюидов непосредственно связаны со степенью проявления магматизма» [244, стр. 799]. С.Ф. Винокуров, Р.П. Готтих, Б.И Писоцкий и др. [73; 107; 111] среди МЭ, обнаруженных в нефтях, особое значение придают лантаноидам как элементам, связанным с глубинными процессами. Основываясь на различиях отношений Eu и Sm, Yb и Ce, на преобладании Eu над Sm, а также на распределении изотопов Rb и Sr, Sm и Nd в нефтях и доманикитах Республики Татарстан, авторы предполагают, что источник этих металлов находится вне поля осадочного чехла и связан с восстановительными системами глубинных зон земной коры. Между распределением лантаноидов в нефтях месторождений Южно-Татарского свода и Мелекесской впадины в предполагаемых нефтематеринских породах (доманика) и в океанических водах существуют резкие различия, что свидетельствует об отсутствие генетических связей между нефтями и породами. Исходя из литературных данных, нельзя утверждать, что преобладание Eu над Sm является характерной особенностью нефтей, как это было зафиксировано для нефтей Татарии. Так, например, в нефтях Прикаспия содержание Еu изменяется от 0,6 до 20, а Sm от 1 до 50 ($\Gamma/T \times 10^{-3}$), т. е. в нефтях этого региона преобладает Sm над Eu, а не наоборот [31; 260]. Большое внимание этими исследователями придается изотопной характеристике нафтидов. Изотопно-геохимические данные по нафтидам из кристаллических пород Вьетнама и Днепровско-Донецкого авлакогена свидетельствуют о различных источниках МЭ в нефти и подтверждают сложность и многофакторность протекания процессов нафтидогенеза [112; 113].

По данным П.Н. Кропоткина и Б.М. Валяева во флюидно-газовой фазе верхней мантии присутствует огромное количество водорода и углеводородов, перемещение которых обнаружено в глубинных разломах [225]. К мантийным элементам, наряду с водородом, углеводородами, угарным и углекислым газами, относятся также гелий, радон, литий, ртуть, играющие ис-

ключительно важную роль в качестве индикаторов глубинного происхождения минерального вещества.

Таким образом, по мнению некоторых исследователей, возможно участие глубинных флюидов в формировании геохимического облика металлоносных отложений платформенного чехла. Проявление таких процессов не могло не сказаться на МЭ составе нефтей и их производных.

Продолжая исследования по выявлению зависимости МЭ состава нефтей от окружающих сред и живого вещества, как это было выполнено в 6.1, мы подключили к рассмотрению те же данные по содержанию 25 элементов в нефтях для сопоставления их с МЭ составом нижней и верхней коры [379]. Для оценки влияния глубинных геохимических сред на МЭ состав нефтей был выполнен корреляционный анализ между логарифмами величин средних содержаний МЭ (Таблица 6.3).

Таблица 6.3 – Коэффициенты корреляции между логарифмами средних содержаний МЭ различных геохимических объектов и МЭ составом континентальной коры [Родкин, Рундквист, Пунанова [341]

Параметры	Глины	Угли	Горючие сланцы	Черные сланцы	Зола нефти	Нефти
Число сравниваемых элементов	33	33	31	33	25	25
Верхняя кора	0,98	0,92	0,94	0,87	0,30	0,56
Нижняя кора	0,94	0,89	0,90	0,87	0,33	0,70

Данные расчетов показывают [341] более тесную связь МЭ состава глин, углей, горючих сланцев (заведомо верхнекоровых образований) с МЭ составом верхней континентальной коры (r = 0,92-0,98) по сравнению с зависимостью с МЭ составом нижней континентальной коры (r = 0,89-0,94). Напротив, содержание МЭ в нефтях теснее коррелирует с МЭ составом нижней континентальной коры (r = 0,70) по сравнению с верхней (r = 0,56). Содержание МЭ в черных сланцах имеет одинаковую корреляцию с МЭ составом верхней и нижней коры (r = 0,87). Приведенное сопоставление свидетельствует о возможности вклада глубинной компоненты в МЭ составляющую нафтидов.

Факт некоторой открытости и подвижности углеводородных систем в залежах, который приводит к обнаружению в почвенном слое над скоплениями нафтидов аномалий в содержании МЭ, говорит о возможности передвижения металлоорганических соединений в природной среде и используется как прямой поисковый признак (Петухов и др., 1985; Tompkins, 1990). Причина этих аномалий трактуется пока не однозначно. Однако «дыхание» залежи, проявляющееся над ней как нарушение Eh, силы тяжести, ионно-солевого обмена, или непосредственное диф-

фузионное рассеяние как жидких, так и летучих УВ вместе с МЭ, выражается достаточно четко и уже установлено во многих бассейнах [278].

Под руководством В.А. Трофимова нами проведено комплексное геохимическое изучение МЭ состава почв на территории Республики Татарстан в районах с установленной нефтеносностью и наличием глубинных субвертикальных динамических аномалий (глубинной 15–25 км). Эти аномалии, по данным В.А. Трофимова, представляют собой участки дезинтегрированных, нарушенных, трещиноватых пород, которые могут являться путями миграции флюидов [385]. Были проанализированы результаты, включающие данные детальных литогеохимических и электрохимических методов исследования почв на территории Республики Татарстан (С.Г. Алексеев, Н.А. Ворошилов, С.А. Вешев, ВИРГ-Рудгеофизика, С-Петербург. 2000; А.А. Озол с сотрудниками, 2000, ЦНИИгеолнеруд, Казань). Пробы почвы анализировали на содержание 32 элементов спектральным и, выборочно, атомно-абсорбционным методами анализов.

Результаты обработки большого массива анализов (6272 элементо-определения) свидетельствуют о возможности миграции некоторых соединений металлов из глубинных зон земной коры [386; 387]. Выявлено влияние нефтегазоносности и глубинных тектонических аномалий, наблюдаемых в земной коре и связанных с тектоническими процессами, на изменение МЭ состава почв. Так, над тектоническими аномалиями было зафиксировано повышенное содержание таких элементов как Li, B, Al, As, а над нефтяными скоплениями – V, Ni, Cu, Mo, Ag. Интересно, что сюда вошли элементы, характерные для магматических процессов, элементы легкоподвижные с переменной валентностью, а также биогенные. Таким образом, аномалии в содержании упомянутых элементов, фиксируемые в почвенном слое, могут являться поисковыми показателями, как нефтяных скоплений, так и наличия тектонических нарушений в глубинных слоях земной коры. Однако остается невыясненным вопрос о формах миграции МЭ из нефтяной залежи к дневной поверхности, о влиянии промежуточных, вышезалегающих нефтяных скоплений, а также пластов формаций черных сланцев и ОВ пород, обогащенных МЭ, на почвенный слой. Необходимо принять во внимание и возможные техногенные загрязнения почв, и несовершенство аналитических методов исследования. В качестве иллюстрации на Рисунке 6.7 приведено распределение Li в почвах, элемента, характерного для магматических эманаций. Видно, что аномальные концентрации Li в почвах тесно связаны с тектоническими аномалиями, которые возможно и являлись путями миграции лития и других элементов. Над нефтяными залежами также обнаружены повышенные концентрации Li. Однако последние выражены не столь четко.



Рисунок 6.7 – Сопоставление содержания Li в почвах Татарстана с глубинными аномалиями и нефтеносностью (Трофимов, Пунанова, Зиньковская [386]) 1 – содержание Li в почвах; условные проекции на геохимический профиль: 2 – глубинных аномалий; нефтяных месторождений: I – Черемуховское; II – Ново-Шешминское; III – Летнее; IV – Ашальчинское.

В плане влияния глубинных подтоков на характер распределения МЭ в нефтях Шаимского региона Западной Сибири можно, вероятно, трактовать и следующие данные. Нами сопоставлены содержания и соотношения биофильных элементов V, Ni, Fe, Mo, Cu, Zn (анализ выполнен диссертантом атомно-абсорбционным методом в ИГиРГИ) и РЗЭ (данные по РЗЭ [396; 166]) в нефтях и битумоидах по месторождениям Шаимского и прилегающих регионов (месторождения Ханты-Мансийское, Даниловское, Ловинское, Мартымья-Тетеревское и др.). При сравнении концентрационного распределения в нефтях различных нефтегазоносных комплексов Шаимского района этих групп элементов (Рисунок 6.8) выявлены различные тенденции их накопления. Представляется, что такое распределение МЭ в нафтидах объясняется полигенным характером их поступления в нефть – из ОВ нефтепродуцирующих толщ для биофильных и глубинным для РЗЭ. Наличие зон высокой преобразованности ОВ в доюрских отложениях, приуроченных к линейно вытянутым триасовым рифтам в фундаменте и к крупным гранитным блокам и/или к флюидопроводящим разломам [213; 402], способствует этим процессам (см. гл. 7).



Рисунок 6.8 – Микроэлементный состав нефтей из разновозрастных нефтегазоносных комплексов Западно-Сибирского НГБ (Шустер, Пунанова [437], данные по РЗЭ Иванов и др. [166]; Федоров и др. [396])

Однако проблема появления элементов в нефтях в связи с глубинными процессами весьма полемична, и масштаб этих процессов далеко не ясен. Достаточно подробная информация о распределении в нефтях элементов, характерных для глубинных магматических и вулканических процессов, а именно As, Sb, Hg, La и Eu приводится в работах Н.К. Надирова с соавторами [259; 260]. В Таблице 6.4, составленной нами по данных этих работ, приведены усредненные содержания элементов в нефтях различных месторождений мира (Ливия, Россия – Западная Сибирь, Казахстан, США, Ирак) в зависимости от глубины залежи и литологического состава вмещающих отложений. Химическая природа соединений La в нефтях изучена недостаточно надежно. Предполагается, что основным типом этих соединений являются полидентантные комплексы с гетероатомными органическими молекулами [260]. Среднее содержание La в нефтях из терригенных коллекторов снижается с погружением залежей, в карбонатных коллекторах эта тенденция не столь очевидна.
Интервал	La	a	Eu		H	Чg	A	S	Sb	
залегания, м	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0 1000	0,016		0,011		0,34	1,8	0,44	0,04	0,03	0,1
0-1000	(3)	_	(6)		(14)	(18)	(14)	(4)	(20)	(1)
1000 2000	0,005			0,002	0,15	10,9	0,26	0,31	0,02	0,05
1000–2000	(2)	_	_	(3)	(11)	(16)	(18)	(25)	(17)	(2)
2000 2000	0,005	0,011			0,05	0,04	0,28	0,10	0,02	0,02
2000-3000	(21)	(3)	_	_	(32)	(38)	(16)	(6)	(44)	(11)
2000 4000	0,0002	0,007		0,001	0,09	0,130	0,005	0,016	0,01	0,007
3000-4000	(2)	(3)	_	(1)	(5)	(8)	(5)	(3)	(7)	(4)
E 4000					0	0			0,02	0,028
Больше 4000	—	_	_	_	(2)	(2)	—	—	(4)	(1)
Crearran	0,006	0,009	0,011	0,001	0,130	2,56	0,26	0,23	0,02	0,027
Среднее	(28)	(6)	(6)	5 (4)	(64)	(80)	(53)	(39)	(93)	(19)

Таблица 6.4 – Среднее содержание элементов (г/т) в нефтях из терригенных (1) и карбонатных вмещающих отложений (2) фанерозойского возраста (Пунанова [320] с использованием аналитических данным [260])

Примечание: в скобках указано количество образцов, включенных в усреднение.

Содержание Аѕ в нефтях существенно варьирует. Как правило, максимальные величины фиксируются в нефтях из слабо погруженных терригенных отложений мезокайнозоя; с погружением среднее содержание Аѕ в этих нефтях быстро падает и на глубине более 3000 м не превышает 0,005 г/т. В карбонатных коллекторах наиболее богаты Аѕ нефти, залегающие в интервалах глубин 1000–2000 м. Вниз по разрезу концентрация Аѕ в нефтях уменьшается и на глубине более 3000 м сохраняется на уровне 0,0n г/т. Содержание Sb в нефтях на порядок ниже, чем содержание As. В нефтях из карбонатных коллекторов содержание Sb выше по сравнению с терригенным коллектором. На больших глубинах в нефтях концентрация Sb снижается, однако не столь резко и закономерно, как в случае с As. Содержание Hg в нефтях существенно выше, чем содержание La, Eu, As и Sb. Максимальные концентрации Hg (10,9 г/т) характерны для нефтей из карбонатных отложений, залегающих на небольших глубинах – до 2000 м. С погружением вмещающих отложений содержание Hg в нефтях значительно падает, а на глубинах более 4000 м этот элемент в нефтях вообще не был обнаружен.

Анализ представленного в таблице материала по распределению в нефтях элементов, характерных для глубинных процессов и магматических эманаций, свидетельствует о том, что в нефтях, залегающих на больших глубинах, концентрация этих элементов существенно падает, вероятно, в силу проявления процессов катагенного изменения нефтей (см. гл. 3.) Кроме того, обогащенность нефтей этими металлами обусловлена также палеофациальными условиями среды осадконакопления – карбонатными и терригенными разностями пород. При наличии подтока из глубины было бы логичнее наблюдать более высокие концентрации металлов в глубиных пробах нефтей, а не наоборот.

Также спорной является металлоносность нефтей, добываемых непосредственно из фундамента. Интерес к проблеме нефтегазоносности фундамента существует уже несколько десятков лет (Дмитриевский [136; 137]; Муслимов [251; 252]; Плотникова [299]; Шустер [432; 433]; Шустер и др. [434]; Szatmari [498] и др.) Анализ фактического материала и опубликованных работ позволил нам присоединиться к точке зрения ученых, считающих, что основным источником нефти в залежах фундамента является ОВ нефтематеринских осадочных толщ, облекающих и примыкающих к фундаменту [335; 437; 438]. Нефти из залежей в фундаменте и из залежей вышележащего нижнего олигоцена на вьетнамском месторождении Белый Тигр характеризуются близкими значениями практически всех исследованных геохимических параметров. Это относится к МЭ составу нефтей (определение МЭ проведено Далатским институтом ядерных исследований, Вьетнам). Особенно показательна близость этих нефтей по генетическому показательо – отношению V к Ni, которое в нефтях из отложений как фундамента, так и олигоцена значительно ниже единицы (Рисунок 6.9).

Преобладание Ni над V характеризует нефти как слабо преобразованные. Сравнение УВ состава (алканов, терпанов и стеранов) нефтей месторождения Белый Тигр и УВ состава OB из отложений трещиноватого кристаллического фундамента, проведенное O.B. Серебренниковой и др. [350], показало их принципиальное отличие. По биомаркерным показателям установлено, что источником нефтей явилось OB смешанного прибрежно-водорослевого и наземного материала окислительных фаций. Кроме того, по соотношению параметров T_s/T_m к 29Ts/29Tm стеранам фиксируется различная степень термического преобразования нефтей и OB из разуплотненных отложений фундамента [350].



Рисунок 6.9 – Содержание МЭ в нефтях месторождения Белый Тигр (Шустер, Пунанова [437])

Таким образом, факт обнаружения в нефтях «мантийных» элементов – As, Hg, Sb, Li, Al, B, лантаноидов, РЗЭ и других является очень важным. Несмотря на слабую изученность этих элементов, он указывает на возможность привноса некоторых элементов в нефть из глубинных зон земной коры по трещиноватым каналам в теле фундамента.

Выводы

К настоящему времени не существует единой, четко сложившейся точки зрения на источник МЭ в нефтях. Анализ и обобщение рассмотренного материала дает нам возможность аргументировать существование трех источников МЭ в нефтях – унаследованного от живого вещества, заимствованного нефтью из окружающих пород и пластовых вод и привнесенного по проницаемым зонам из глубинных участков земной коры, т.е. полигенное их происхождение. Обоснована унаследованность «биогенных» элементов нефтей от живого вещества (V, Ni, Zn, Cu, Fe, Co, Co, Cu, As, Mo, Ag, I, Br, B, «биогенных» по определению В.И. Вернадского [63]). Несмотря на полигенность источника всех МЭ в нефтях, именно биогенный комплекс элементов, отличный от состава вмещающих пород и магматических эманаций, является доминирующим. Именно он парагенетически связан в нефтях и организмах и формирует изначально МЭ тип нефти – ванадиевый или никелевый. Это утверждение является вторым защищаемым положением диссертанта.

Унаследованный. Установлено, что при изучении процессов нефтеобразования особую информативность имеют «биогенные» элементы, присутствующие в нефтях: V, Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Zn, As, Pb, Au, I, Br и др. Сопоставление «полей концентраций» большой группы элементов в нефти, золе и живом веществе показало, что именно по этим «биогенным» элементам наблюдается наиболее тесное подобие между нефтью и живым веществом, но существенное отличие от распределения элементов в глинистых породах. Исходя из этого, нами сделано предположение, что источником большой группы элементов в нефтях является живое вещество. Унаследованость МЭ состава нефтей от исходного ОВ подтверждается детальными исследованиями, проведенными нами по Волго-Уральскому, Тимано-Печорскому, Северо-Кавказско-Мангышлакскому, Западно-Сибирскому и др. НГБ. При корреляции «нефть – POB» по составу именно «биогенных» элементов прослежены четкие генетические связи, диагностированы нефтематеринские толщи, дифференцированы типы OB, а также установлен параллелизм в стадийности их катагенетического преобразования. Особенности распределения «биогенных» элементов в нефтях четко увязываются с генетическим кодом нефтей, выраженным в определенном составе их биометок.

Заимствованный. Существуют некоторые МЭ, которые могли накапливаться в нефти в процессе ее взаимодействия с пластовыми водами и осадочными породами. Металлоносность нефтей в некоторой мере определяется обогащенностью металлами окружающих горных пород, как в пределах бассейна осадконакопления, так и в областях сноса терригенного материала, наличием рудных залежей. Это могут быть породообразующие элементы, либо элементы с переменной валентностью – Fe, Cu, Mn, V, Mg, Na, Ca и др. Обмен элементами между нефтями и окружающей средой, т.е. заимствование зафиксировано в нефтях месторождений Тимано-Печорского НГБ, Южно-Таджикской впадины и других регионов и отражен в модельных экспериментах.

Привнесенный. Факт обнаружения в нефтях так называемых «абиогенных» или «мантийных» элементов – **As, Hg, Sb, Li, Al, B, лантаноидов, P3Э** и других, следует считать очень важным. Несмотря на слабую изученность этих элементов и их очень низкую концентрацию, он указывает на возможность привноса элементов в нефть по трещиноватым зонам в теле образований фундамента, на влияние на МЭ состав нефтей верхней и нижней континентальных кор, на вероятность присутствия скоплений УВ непосредственно в глубинных отложениях земной коры – в разуплотненных породах фундамента. Все это является дополнительным аргументом в пользу широкого и комплексного изучения фундамента, как нетрадиционного источника УВ и возможного поставщика МЭ.

Однако отнесение элементов, идентифицированных в нефтях, к той или иной группе источников – к унаследованным, заимствованным или привнесенным, весьма условно. Некоторые «биогенные» элементы (V, As, Cu, Fe) в определенных геолого-геохимических условиях поступают в нефть из окружающей среды, тогда как ряд заимствованных элементов (K, Na, Mg, Ca) может быть частично унаследован от исходного OB. То же самое может относиться и к абиогенным элементам. Некоторые из них также могут быть связаны с живым веществом и с исходной органической массой.

Таким образом, нам представляется правомерность полигенного происхождения МЭ в нефтях. Однако главным, определяющим, первоисточником, является микроэлементный состав исходных для нефти органических веществ и тот запас МЭ, который поступает в осадок вместе с продуктами распада и преобразования организмов и растений. Именно он формирует и определяет микроэлементный тип нефти и её изначальную металлоносность.

ГЛАВА 7. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНФОРМАЦИИ О МИКРОЭЛЕМЕНТНОМ СОСТАВЕ НАФТИДОВ – НОВОЕ НАУЧНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ – ПРИКЛАДНАЯ МЕТАЛЛОГЕНИЯ НАФТИДОВ

Исследования МЭ состава нефтей и нефтепродуктов вышли за рамки чисто теоретических разработок и приобретают весомое прикладное значение. Информация о МЭ составе нафтидов учитывается в широком спектре областей знаний.

В главе 7 – итоговой главе диссертации, автор, основываясь на своих экспериментальных исследованиях в ряде НГБ, предлагает различные методы применения данных о МЭ составе нафтидов для эффективного решения задач оценки перспектив нефтегазоносности. На Рисунке 7.1 показан наиболее информативный комплекс элементов в применении к задачам нефтяной геологии.

При выявлении особенностей процессов нефтеобразования нами предлагается использовать абсолютные концентрации МЭ и концентрационные ряды всей гаммы МЭ в нефтях и битумоидах. При изучении вторичных процессов изменения нефтей в залежах, а также миграционных нефтей и нефтей в зонах катагенеза мы успешно использовали сопоставление величин парных отношений концентраций МЭ, приуроченных к различным фракциям, компонентам нефтей и битумоидов. Дифференцированное распределение МЭ по компонентам и фракциям УВ дает возможность с успехом применять содержания и соотношения МЭ в комплексе с УВ составом и физико-химическими свойствами нефтей для оценки перспектив нефтегазоносности. При этом большое значение имеет использование результатов лабораторных исследований, моделирующих процессы миграции, гипергенеза и катагенеза.

Рассмотрим некоторые примеры применения микроэлементной характеристики нафтидов, нового, рекомендованного нами научного направления – прикладной металлогении нафтидов, для оценки перспектив нефтегазоносности.

7.1. Корреляция и дифференциация нефтей по микроэлементному составу

Проблема дифференциации нефтей в разрезе и по площади осадочных бассейнов актуальна на любых этапах комплексного геолого-геохимического изучения. Обычно корреляция в системе нефть – нефть способствует решению многих сложных нефтепоисковых проблем. При сопоставлении нефтей и их типизации используют самые разнообразные геохимические параметры, однако состав МЭ нефтей уже давно и успешно применяется нами для этих целей.

В основу выделения геохимических типов нефтей нами положены регионально выдержанные по площади или в разрезе различия в содержаниях МЭ, концентрационном порядке распределения МЭ по уменьшению или росту их концентрации, а также отличия в величинах отношений концентраций некоторых МЭ, содержание которых в нефтях сравниваемых комплексов относительно стабильно. Положительный результат дают генетические показатели, не изменяющие своих величин при вторичных преобразованиях нефтей.



Рисунок 7.1 – Особенности распределения МЭ в нафтидах в применении к решению задач оценки перспектив нефтегазоносности

Южно-Каспийский нефтегазоносный бассейн, Азербайджан

Осадочный чехол Южно-Каспийского НГБ представлен мезо-кайнозойскими отложениями мощностью около 20 км. Промышленная нефтегазоносность связана в основном с продуктивной толщей плиоценового возраста, мощность которой достигает 4 км.

Нефтегазоматеринские свиты установлены в отложениях нижнего и верхнего мела, эоцена, олигоцена, нижнего, среднего, верхнего миоцена и среднего плиоцена [154; 364]. К основной генерирующей толще относятся терригенные отложения среднего плиоцена, где широко развита полифациальная дельтовая песчано-глинистая формация. Среднеплиоценовая толща сложена мощным комплексом (> 3000 м) глинистых и песчано-алевритовых пород. Геохимические условия формирования данных отложений – от окислительных до восстановительных – в пределах Бакинского архипелага, Апшеронского района и центральной части Нижнекуринской впадины. Отложения содержат сапропелево-гумусовое OB с кларковыми концентрациями OB ($C_{opr} = 0,5-1,0\%$). Тип OB и степень его катагенетического преобразования очень изменчивы [154]. В районах бортовых частей Нижнекуринской впадины OB гумусового и сапропелевогумусового типов, а степень катагенеза OB в этом районе изменяется от градации ПК₁ до МК₁. Для Апшеронского района, Бакинского архипелага и ряда участков внутренней зоны Нижнекуринской впадины характерно присутствие OB, богатого сапропелевым материалом, преобразованного в основном до градаций катагенеза ПК₃–МК₂, иногда до МК₃. В целом плиоценовые нефти Азербайджана относятся к нафтено-парафиновому и парафино-нафтеновому типам [21; 22; 25]. Плотность их изменяется в пределах от 0,81 до 0,94 г/см³. Содержание серы колеблется от 0,08 до 0,37%, асфальтенов от 0,05 до 0,13%. Количество твердых парафинов широко варьирует (0,12–17,5%), а силикагелевых смол меняется от 5,6 до 17,5%.

В исследуемых нефтях обнаружено до 40 различных химических элементов. Установлено, что главными компонентами зол нефтей Азербайджана являются Ni, Fe, V, Co, Cr, Cu, которые содержатся в целых и десятых долях процента (на золу) [21; 24]. По усредненным данным, элементы семейства железа, обнаруженные в нефтях, образуют следующие ряды концентраций (Таблица 7.1).

Из этих данных видно, что состав нефтей различных морских месторождений Азербайджана по содержанию МЭ во многом сходен, что свидетельствует об общности геохимических условий их образования. По преобладанию среди химических элементов Ni или Fe выделяются два типа нефтей – никелевый и железистый. Такое отличие нефтей по концентрациям Ni и Fe, вероятно, обусловлено палеофациальными условиями захоронения исходного ОВ – более окисленного для железистых нефтей. Отношение V/Ni, также, как и отношение V/Fe меньше 1, как и в большинстве кайнозойских нефтей других регионов. Концентрации практически всех МЭ низкие. Содержание основных биогенных МЭ нефтей – V и Ni – < 10 г/т. Эти характеристики состава нефтей подтверждают их раннюю генерацию. При этом средние концентрации Ni изменяются в нефтях Азербайджана от 0,4 до 9,5 г/т, а V – от 0,05 до 0,53 г/т. Необходимо отметить, что в нефтях изученных месторождений обнаружены только Nip. Для нефтей Апшеронского архипелага содержание Nip (г/т) меняется в пределах от 8 до 36, а для Бакинского архипелага – от 3,3 до 10,9. Ур комплексы отсутствуют. Аномальным для золы изученных нефтей является высокое содержание никеля, часто ассоциирующееся с медью и хромом. Наличие в золе нефтей сидерофильных элементов и меди свидетельствует о том, что нефтевмещающие породы в основном сформированы в результате сноса и осаждения древних основных и ультраосновных пород, имеющих широкое развитие в центральных частях Большого и Малого Кавказа [24].

Месторождения	Ряды микроэлементов
Нефт Дашлары (Нефтяные камни)	Ni > Fe > V > Co > Cu > Mn > Cr
Палчыг Пильпиляси (Грязевая сопка)	Ni > Fe > V > Co > Cu > Mn > Cr
Дарвин Кюпеси	Ni > Fe > V > Co > Cu > Mn > Cr
Пираллахы-Дениз (Остров Артема)	Ni > Fe > V > Co > Cu > Mn > Cr
Гюргяны-Дениз	Ni > Fe > V > Co > Mn > Cu > Cr
Мишовдаг	Ni > Fe > Ti > V > Cr > Mn > Cu
Сангачалы-Дениз	Fe > Ni > Cu > Co > Mn > V > Cr
Дуванны-Дениз	Fe > Ni > Cu > Mn > V > Co > Cr
Гум	Fe > Ni > Mn > Cu > Co > Cr > V
Бахар	Fe > Ni > Cu > Mn > Cr > Co > V
Кюровдаг	Fe > Ni > Cr > V > Mn > Ti > Cu
Кюрсанги	Fe > Ni > V > Cr > Mn > Ti > Cu
Карабаглы	Fe > Ni > V > Mn > Cr > Ti > Cu

Таблица 7.1 – Концентрационные ряды микроэлементов в нефтях Азербайджана (Бабаев, Пунанова [24])

На Рисунках 7.2; 7.3 показано расположение месторождений нефти, в которых были отобраны пробы для анализа, а также характер изменения содержания V и Ni (на золу нефтей) по площади месторождений Южно-Каспийской впадины. Закономерности изгибов изолиний содержаний V и Ni в золах в определенной мере отражают пространственное размещения нефтеносных структур. Характерны следующие изолинии содержания V: в пределах Бакинского архипелага – 0,15–0,2%. Типичная изолиния содержания Ni в нефтях Бакинского и Апшеронского архипелагов – 3–4,5%. Концентрация Fe в золе – 3–4%.



Рисунок 7.2 – Схематическая карта изолиний содержания ванадия в золе нефтей месторождений Южно-Каспийской впадины, % (Бабаев, Пунанова [24])

На Рисунках 7.2; 7.3 показаны старые названия месторождений, ныне в Азербайджане: Камни Два Брата – Гошадаш; Западно-Апшеронская – Гарби-Апшерон; Банка-Апшеронская – Апшерон Банкасы; Банка Андриевского – Хазри; О. Артема – Пираллахи; Северная складка Артема – Пирраллахи Сев.; Камень Григоренко – Хали; О. Жилой – Чилов-адасы; Грязевая Сопка – Пальчыг Пилпилясы; Нефтяные Камни – Нефт Дашлары.



Рисунок 7.3 – Схематическая карта изолиний содержания никеля в золе нефтей месторождений Южно-Каспийской впадины, % (Бабаев, Пунанова [24])

Дифференциация нефтей месторождений Азербайджана была проведена не только по различному содержанию в них Ni и Fe, но и по характеру связи концентраций Nip с УВ особенностями нефтей, а именно с отношением П/Ф. Установлена зависимость между содержанием Nip и отношением П/Ф (Рисунок 7.4), и выделены нефти двух типов. Нефти первого типа характеризуются высокими значениями отношений П/Ф (1,2–5) и отсутствием Nip (Сангачалы-Дениз, Дуванны-Дениз, о-ва Хара-Зира, Булла-Дениз, Гум-Дениз, Бахар). Наличие Nip (10–31 г/т) и снижение величины отношения П/Ф до 1,1–1,5 отмечено для нефтей второго типа (месторождения Апшерон, Банка Дарвина, Палчыг Пильпияси, Ази Асланова, Нефт Дашлары, Гюнешли и др).



Рисунок 7.4 – Зависимость содержания в нефтях никель-порфиринов от отношения пристан/фитан (Бабаев, Пунанова [24]) 1 – область нефтей с низким содержанием Nip или их отсутствием и высоким пристанфитановым отношением; 2 – область нефтей с высоким содержанием Nip и низким пристанфитановым отношением.

Таким образом, минимальное значение П/Ф присуще нефтям с большей концентрацией порфиринов, что, вероятно, связано с восстановительной средой и невысокой палеотемпературой, а максимальная величина отношения при отсутствии Nip обусловлена окислительной обстановкой или повышенной палеотемпературой, приводящей к разрушению порфиринов.

Подводя итог анализу распределения МЭ в нефтях месторождений Азербайджана, можно констатировать следующее. По преобладающим элементам нами выделены никелевый (Нефтяные Камни, Грязевая Сопка, Банка Дарвина, Пираллахи, Гюргяны-море) и железистый (о. Песчаный, Бахар, Сангачалы-море, Дуванный-море) типы нефтей. При всем разнообразии геологогеохимических условий для изученных нефтей сохраняется общий признак – величина отношения V/Ni, которая, как и в большинстве палеоген-неогеновых нефтей, меньше единицы, что может служить генетическим признаком, позволяющим производить сопоставление различных нефтей. Относительное постоянство отношений V/Ni и Fe/Ni в нефтях нижнего отдела продуктивной толщи морских месторождений Азербайджана также имеет корреляционное значение.

Северо-Кавказско-Мангышлакский нефтегазоносный бассейн, Западное Предкавказье

Успешный пример дифференциации нефтей на различные геохимические типы применен нами не только по комплексу МЭ или их соотношениям, но и по одному «контрастному» МЭ. В Западном Предкавказье для выделения геохимических типов нефтей использована величина содержания Со в коксе.

Анализ фактического материала по содержанию МЭ в нефтях Западного Предкавказья из отложений различного возрастного интервала, проведенный нами по опубликованным материалам [49; 50;145] и собственным аналитическим определениям [41], позволил установить, что характерной особенностью нефтей Предкавказья является их обедненность МЭ и никелевая металлогения. Особенно низкие концентрации по сравнению с нефтями других регионов отмечаются для главных, очень характерных для нефтей и хорошо изученных элементов – V и Ni. Их содержание в нефтях Предкавказья изменяется в основном от 0,0n до n, г/т.

Нейтронно-активационным методом было проанализировано более 40 проб нефтей, отобранных лично диссертантом на месторождениях Краснодарского края. Анализ состава нефтей из месторождений Анастасиевско-Троицкое, Абино-Украинское, Кудако-Киевское, Ново-Дмитриевское, Кеслерово, Хадыженское, Холмское и др. показал большой разброс величин содержаний МЭ – Со, Na, Br, Cl, Cu, Mn, Cr, Au, As, Ga, Se. Содержание Со и Na, помимо нативных нефтей, определялось и в коксах, приготовленных при выпаривании нефтей до 300°С. Поскольку Со практически полностью содержится в коксе, концентрацией этого элемента в низкокипящих фракциях можно пренебречь.

Связь МЭ состава нефтей различного возраста Западного Предкавказья с физическими и химическими свойствами нефтей, а также со структурами их УВ фракций была детально изучена Т.А. Ботневой [49; 50]. По характеру распределения МЭ четко разграничиваются нефти различных возрастных групп (Рисунок 7.5). Т.А. Ботневой выделено пять геохимических типов нефтей. Действительно, по МЭ характеристике существенно выделяются нефти мэотиса, отличительной особенностью которых является более высокое содержание в них Ni (10,5 г/т) и самое низкое отношение V/Ni (0,16) за счет низкого содержания V (1,7 г/т) по сравнению с нефтями других возрастных групп. Если сверху вниз по разрезу кривые содержаний МЭ (V, Co, Na) изменяются симбатно с изменением свойств и состава нефтей, то лишь в отложениях мэотиса этот параллелизм нарушается резким увеличением содержания Ni, которое происходит на фоне уменьшения содержаний V и серы.



Рисунок 7.5 – Изменение наиболее вероятных значений некоторых физико-химических свойств нефтей различных генетических типов (по Ботневой [49, 50]) и содержаний в них МЭ (Пунанова [313])

Кривые нормированы по максимальному значению; a - физико-химические свойства нефтей: <math>1 - со-держание асфальтенов, 2 - число атомов С на молекулу в нафтено-парафиновой фракции, <math>3 - количе-ство колец в нафтено-парафиновой фракции, 4 - плотность; $\delta - средние содержания в нефтях вана$ дия, серы, никеля; <math>e - средние содержания в нефтях кобальта и натрия в полулогарифмическом масштабе (Со_к содержание в коксах); для сравнения в том же масштабе приведены данные по ванадию.

Сравнение результатов наших определений содержания МЭ с данными [49] показывает, что изменение концентраций Со в жидких нефтях во многом соответствует распределению других МЭ в нефтях Западного Предкавказья, а также изменению свойств и структуры УВ нефтей. Так, нефти палеоцена, как и нефти миоцена, характеризуются не только высокими содержаниями Со, но и повышенными концентрациями серы, смол, асфальтенов, парафина, V, Ni и МПК. Строение УВ этих нефтей наиболее сложное. Майкопские нефти Ново-Дмитриевского месторождения и особенно нефти из юрских отложений Баракаевского месторождения отличаются от других изученных нефтей не только низкими содержаниями Со, но и минимальными концентрациями V, Ni, Fe и B, низкими содержаниями серы, смол и асфальтенов, относительно простой структурой УВ нафтено-парафиновых фракций.

Несмотря на такое соответствие наших данных с делением нефтей на типы по Т.А. Ботневой, имеются и некоторые отличия. Так, например, в один тип объединены нефти майкопской и кумской свит (Ш тип), в то же время именно эти нефти характеризуются значительной разницей в концентрациях МЭ. При близком составе нефтей, содержания V, Ni и Fe в кумской нефти выше в 2–3 раза по сравнению с майкопской, а концентрация Со на порядок больше вследствие

193

различной его концентрации в высококипящих фракциях. Аналогичная картина наблюдается и для нефтей ванадиевого типа, который включает нефти из отложений юры и мела. Если Т.А. Ботнева, основываясь на данных по физико-химическим свойствам нефтей и их УВ особенностям, объединила нефти из этих возрастных отложений в один геохимический тип, то нами по МЭ составу были выделены два типа нефтей. Нефти же мэотиса и чокрака-карагана, рассматриваемые Т.А. Ботневой раздельно, как два типа, по концентрации Со в коксе отличаются несущественно, и объединены нами в один тип. Таким образом, по распределению Со в коксе нами выделены шесть геохимических типов нефтей.

В Таблице 7.2 приведена дифференциация нефтей по концентрациям Со в коксах в сопоставлении с дифференциацией нефтей Т.А. Ботневой [49] и В.И. Ермаковой [145].

Типы	Возраст	Соде	ержание	элементо	Число про-	Типы		
нефтей по [49]	вмещающих отложений		в нефтя	X	в коксе	анализиро- ванных	нефтей по содержанию Со в коксе	
		V*	Ni*	Co**	Co**	проб на Со		
Ι	Миоцен мэотис	1,72	10,5	0,8	9,0	7		
П	Миоцен сармат- караган- чокрак	2,95	7,55	2,26	6,2	6	Ι	
III	Миоцен майкоп	0,7	2,11	0,08	0,32	7	II	
	Эоцен	1,5	2,92	0,37	2,1	5	III	
IV	Палеоцен	3,21	4,33	1,52	5,6	12	IV	
V	Нижний мел	0.14	0.21	0,015	0,9	1	V	
V	Верхняя юра	0,14	0,21	< 0,002	< 0,02	4	VI	

Таблица 7.2 – Типизация нефтей Западного Предкавказья (Беркутова, Злотова, Пунанова, Якубсон [41]; Пунанова [313])

Примечание: * данные [145]; ** данные [41; 313].

Т.А. Ботневой отмечается непостоянство состава нефтей в пределах отдельных стратиграфических комплексов, и рекомендуемая ею типизация объясняется изменением свойств нефтей в процессе миграции или/и гипергенного их преобразования. Данные по МЭ составу не противоречат выдвинутой точке зрения, однако изменения содержаний Со в коксах газоконденсатов (V тип, мел – юра) не могут быть объяснены только фильтрационным эффектом. При фильтрации, как показали наши исследования (см. ниже, раздел 7.4), возможны потери Со в расчете на всю нефть, обусловленные потерей тяжелых фракций, однако содержание Со в высококипящих фракциях при этом изменяется незначительно. Исходя из этого, различие содержаний МЭ в нефтях месторождения Безводное (мел) и Баракаевское (юра) и особенно Со в коксе этих нефтей, по-видимому, обусловлено наличием разных источников УВ, т.е. их генетической неоднородностью. Плотность миоценовых нефтей, как и содержание в них смол, асфальтенов, а также Со, значительно увеличивается вверх по восстанию, что, вероятно, связано с процессами гипергенеза. Концентрации Со в коксах остаются более стабильными. Сопоставление нефтей майкопского и кумского горизонтов (эоцен) показывает, что по содержанию Со в коксе они сильно различаются (особенно по месторождениям Калужской зоны).

Нам представляется, что дифференциация нефтей в разрезе и по площади по концентрациям Со в высококипящих фракциях может проводиться более обоснованно и результативно, чем по содержанию Со в нефти, или по таким параметрам как плотность, содержание смол и асфальтенов. Последние, как известно, реагируют на миграционные процессы, а также резко изменяются при гипергенезе. Необходимо подчеркнуть, что сопоставление нефтей при их корреляции и дифференциации более правомерно проводить не только по величине концентраций Со, рассчитанных на высококипящую фракцию, но и по содержанию других металлов, рассчитанных на ту узкую фракцию, где они сконцентрированы.

7.2. Микроэлементные критерии генетических связей нефть – рассеянное органическое вещество и диагностика нефтепроизводящих толщ

Поиск в разрезе осадочных толщ нефтематеринских свит и их диагностика является необходимым этапом оценки перспектив нефтегазоносности осадочных бассейнов. Сходство нефтей и сингенетичных (автохтонных) ХБА пород (хлороформенный битумоид – это доля ОВ пород, растворимая в хлороформе) по распределению МЭ может свидетельствовать об участии этих толщ в процессах нефтеобразования. Несомненно, что биогенная природа большинства МЭ нефтей дает полное основание для такой корреляции. «Только фактическое доказательство такой связи может рассматриваться как открытие собственно нефтематеринской породы» (Галимов [87]). Для более обоснованного суждения о наличии в осадочном разрезе нефтематеринских отложений при исследовании корреляционной связи МЭ состава нефтей и битумоидов необходимо четко разделять битуминозные компоненты на сингенетичные и эпигенетичные (миграционные, аллохтонные или параавтохтонные) (Пунанова [315]). Можно привести цитату из работы А.Э. Конторовича и Е.А. Костыревой [207, стр. 150], уточняющую понятия различных генетических групп битумоидов. «Под аллохтонными битумоидами мы понимаем претерпевшие миграцию битумоиды (углеводороды, смолы, асфальтены), заполняющие поровое пространство открытых пор и трещин в породах. Автохтонными битумоидами мы называем генерируемые при катагенетической деструкции OB и абсорбированные на керогене или минеральной части пород, а также адсорбируемые на них битумоиды. Если в процессе катагенеза часть битумоидов эмигрировала, перешла в аллохтонное состояние или подверглась диссипации, то фиксируемая в экспериментах с керном часть абсорбированных и адсорбированных битумоидов называется остаточной – экстракты из образцов мелкого дробления, которые предварительно были проэкстрагированы». Параавтохтонные битумоиды представляют собой битуминозные компоненты, переместившиеся внутри толщи пород, но не покинувшие эту толщу. Такие битумоиды утратили связь с ОВ, в которую они входили составной частью. Сингенетичный битумоид из пород с высоким значением Сорг и низкой величиной коэффициента битуминозности (β) ($\beta = XE/C_{opr}$, %) отличается, как правило, высоким содержанием V, Ni, Co, Mo и др., так называемых «тяжелых МЭ», связанных с асфальтово-смолистыми компонентами. Иногда концентрации этих МЭ оказываются на два порядка выше, чем в нефтях или в эпибитумоидах. Концентрация, так называемых «подвижных» МЭ, тех, что ассоциируют с масляными УВ компонентами OB – Fe, Au, Pb, Cu и др.– значительно ниже. Распределение МЭ в эпигенетичных битумоидах отражает их миграционный характер, они более подвижны, имеют по сравнению с сингенетичными битумоидами относительно низкие концентрации «тяжелых» МЭ (тот же порядок, что и в нефтях). При низком содержании Сорг и высоком β «подвижных» МЭ в ХБА существенно больше. В Таблице 7.3 представлен наглядный пример такого резкого различия МЭ состава сингенетичных (за контуром нефтеносности) и эпигенетичных (в контуре нефтеносности) битумоидов в баженовской свите Западной Сибири.

Таблица 7.3 – Сопоставление МЭ состава син- и эпигенетичных битумоидов пород баженовской свиты (месторождение Салым) в контуре и за контуром нефтеносности (Чахмахчев, Пунанова [419])

	Тип			Содер	жание				
Привязка пробы	битумоида	V	Ni	Fe	Cu	Zn	Pb	Со	Концентрационные ряды
Скв. № 137, за контуром нефтеносности	сингене- тичный	1040	120	40	10	170	30	< 2,00	V > Zn > Ni > Fe > Pb > Cu > Co
Скв. № 554, в контуре нефтеносности	эпигене- тичный	3,6	0,6	3,0	1,7	8,5	2,0	< 0,002	Zn > V > Fe > Pb > Cu > Ni > Co
Скв. № 123, нефть	—	1,3	0,16	0,4	0,2	1,6	0,6	< 0,01	Zn > V > Pb > Fe > Cu > Ni > Co

Генетическое единство нефтей и сингенетичных битумоидов установлено нами на основе сходства распределения как концентраций V, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb, Co и др. элементов и расположения их концентрационных рядов, так и МЭ соотношений: Ni/Co, Fe/Co, Cu/Co, Pb/Co, Zn/Co, Ni/Cu в различных НГБ (месторождения Ульяновское, Чусовское, Тунеговское, Челвинское Пермского Приуралья, месторождение Вуктыл, Тимано-Печорский НГБ, месторождения Западной и Восточной Туркмении, Предкарпатья, Западной Сибири), что помогло идентификации в разрезе нефтематеринских свит и, соответственно, выявлению источников нефтеобразования.

Некоторые примеры рассмотрим более подробно.

Южно-Каспийский нефтегазоносный бассейн, Туркмения

Изучение генетической связи состава МЭ нефтей и битумоидов было проведено нами на примере отдельных литолого-стратиграфических комплексов различных нефтегазоносных регионов Туркмении. Здесь выделяются разнородные по геологическому строению территории: Западно-Туркменская впадина, тяготеющая к альпийскому складчатому поясу Тетиса, и Восточно-Туркменская впадина, расположенная в пределах молодой Туранской плиты. В Западно-Туркменской впадине преобладают нефтяные скопления, залежи которых связаны с красно-цветными акчагыльскими и апшеронскими отложениями плиоцена. На территории Восточно-Туркменской впадины сосредоточены в основном газовые, газоконденсатные и, в меньшей мере, нефтегазоконденсатные месторождения, которые залегают в меловых и юрских отложениях. В пределах Западной Туркмении пробы нефтей и образцы битумоидов изучались на площадях Дагаджик, Барса-Гельмес, Западный Челекен, Банка Жданова и др. Анализ содержаний МЭ, выполненный нейтронно-активационным методом в ТуркменИИПИ Э.М. Курганской [229], показал отсутствие корреляционных зависимостей между составом МЭ, соотношением отдельных МЭ и концентрационными рядами их содержаний в нефтях и битумоидах из плиоценовых отложений [366; 368] (Таблица 7.4).

Таблица 7.4 –	Концентрационные	ряды МЭ	нефтей и	і битумоидов	апшеронских	отложений
месторождения	а Дагаджик (Старобия	нец, Пунан	юва, Курга	анская [368])		

Объекты исследования	Концентрационные ряды МЭ
Нефть (5 горизонт)	Cl > K > Br > Fe > Na > Cr > I > Co > Mn > Hg > Rb > Cs
	> Sc $>$ Sb
ХБА из песчаников (эпигенетичный)	Rb > Co > Sb > Mn > Fe > I > Na > Cs
ХБА из алевролитов	Cl > Fe > Na > Co > Mn > Sb > I > Rb > Cs > Sc
(предположительно сингенетичный)	

Принципиально другая картина наблюдается для платформенных областей Туркмении. В 56 образцах нефтей и битумоидов (пл. Южный Киркук и Восточный Ербент) определены V, I, Br, Sb, Sc, Co, Fe. При сопоставлении состава МЭ нефтей и битумоидов из верхнеюрских карбонатных отложений Восточного Ербента нами отмечена их близость, что отражает генетическую связь нефтей и битумоидов, в отличие от нафтидов из нижнемеловых отложений, в которых такая связь не наблюдается. Характерно, что нефти юрских и меловых отложений по своим свойствам близки между собой, а состав МЭ нефтей и конденсатов, с одной стороны, и ХБА пород меловых отложений, с другой стороны (Южный Киркук), значительно различается. Это дает основания для предположений о миграции нефтей из юрских отложений в меловые, т.е. о вторичности залежей в мелу и едином источнике нефтей меловых и юрских отложений региона. Таким образом, исследование МЭ характеристик нафтидов Западной и Восточной Туркмении позволяет оценить глубокопогруженные отложения юрского возраста как возможно нефтегенерационные, что подтверждается и другими геохимическими данными [229; 316].

Северо-Предкарпатский нефтегазоносный бассейн

Детальное изучение состава битумоидов глинистых отложений менилитовой свиты олигоценового возраста (верхний палеоген) Предкарпатского краевого прогиба (Бориславско-Покутская зона продольных надвигов и региональных разрывных нарушений) позволило нам выделить две его разновидности – сингенетичную и эпигенетичную, значительно отличающиеся друг от друга по содержанию МПК, аналитически исследованных автором на приборе Specord. Сингенетичный тип ХБА выявлен в образцах с площадей Танявской, скв. 15; Пасечнянской, скв. 459 и Сходницкой, скв. 3, 30, 51. Он характеризуется низкой величиной β (до 7– 8%) и высокими концентрациями Vp (до 1,6% на ХБА). Последнее свидетельствует о невысокой стадии преобразования ОВ. В эпигенетичных битумоидах, полученных из отложений с площадей Рожнятовской, скв. 2; Долинской, скв. 645, как и в нефтях месторождений Долинское, Танявское, Рожнятовское, Сходницкое, Битковское, Лопушнянское из менилитовых отложений с глубин от 2513 до 4712 м отсутствуют порфирины. Это обстоятельство, а также особенности УВ состава и распределение кислородсодержащих групп свидетельствуют о более высокой их катагенной превращенности [241; 242]. Исходя из выявленных генетических различий в составе нефтей и ОВ пород менилитовой свиты, а также разной степени их катагенетического преобразования, можно сделать вывод, что менилитовые глинистые черные сланцы, вероятно, не являлись генерирующими для УВ систем, насыщающих кайнозойский разрез Предкарпатья. Нами высказано предположение, что формирование залежей нефти здесь обусловлено миграцией жидких УВ из более глубокопогруженных зон развития мезо-палеозойского осадочного комплекса (Маевский, Чахмахчев, Разумова, Пунанова и др. [242]). Так под надвигом флишевых толщ на Лопушнянской площади открыты залежи нефти в отложениях юры и мела платформенного основания, нефтематеринскими отложениями для которых могли послужить глубокопогруженные нижне-среднеюрские и каменноугольные отложения, выполняющие роль автохтонного ложа флишевого сооружения Карпат [241; 95].

Северо-Кавказско-Мангышлакский нефтегазоносный бассейн, Восточное Предкавказье

Нами изучены закономерности распределения МЭ (V, Ni, Fe, Cu, Zn, Co, Au) и МПК в 50 образцах битумоидов пород триасового и юрского возраста, а также в 16 пробах нефтей из продуктивных пластов того же возраста Восточного Предкавказья. Исследуемая территория является частью Скифской эпигерцинской плиты, фундамент сложен породами палеозойского возраста, а осадочный чехол – отложениями мезокайнозоя. Осадочный платформенный чехол отчленяется от складчатого основания промежуточной толщей – тафрогенным комплексом отложений перми и триаса, которая заполняет неровности расчлененного складчатого фундамента. Нефтяные месторождения приурочены к отложениям мела, юры и триаса. Наши исследования были предприняты в связи с тем, что до настоящего времени не существует единой точки зрения на источники УВ и на возможные нефтематеринские свиты в глубокопогруженных осадочных отложениях юры и триаса.

Исследовались нефти Прикумско-Сухокумской зоны поднятий Восточного Предкавказья из месторождений Закумское, Перекрестное, Зимняя Ставка, Мартовское, Пушкарское, Восточно-Сухокумское, Нефтекумское. Нефти легкие (плотность в среднем не превышает 0,850 г/см³), бессернистые, малосмолистые (до 5%), с низким содержанием асфальтенов (от 0,13 до 1,7%) и высокопарафинистые (до 35%). По содержанию МЭ, а также по МЭ соотношениям выявлены различия нефтей из юрских и триасовых отложений. По нашей классификации – это нефти зоны катагенеза с присущими нефтям этой зоны характерными особенностями – никелевого или железистого типа обедненные микроэлементами.

Порфирины в нефтях не были обнаружены, что вероятно является следствием больших глубин залегания нефтей (от 3200 до 4340 м) и высоких палеотемператур (порядка 170–190°С), что согласуется с данными Т.В. Белоконь, П.Я. Деменковой и др. [36; 134; 349]. Для сравнения с МЭ составом нефтей исследованы также содержания МЭ в образцах ХБА, извлеченных из отложений того же возраста с площадей системы Манычских прогибов – Перекрестной, Солонча-ковой, Колодезной, Путиловской, Ильменской, Калининской, Пушкарской. Породы представлены аргиллитами, известняками, песчаниками и эффузивами. Для сопоставления МЭ состава

нефтей и РОВ пород выделенные из пород битумоиды были подразделены на сингенетичные и эпигенетичные. На Рисунке 7.6 показаны изменения отношений наиболее контрастных элементов. Можно отметить существенное сходство нефтей и сингенетичных битумоидов триасовых отложений по выбранным МЭ соотношениям. Кроме того, выявляется подобие концентрационного распределения МЭ в нефтях и ХБА пород триаса: нефти – Fe > V > Ni > Cu > Zn > Co > Au, битумоиды – Fe > V > Cu > Ni > Zn = Co > Au, повышенные концентрации Co в смолисто-асфальтеновых компонентах нефтей и битумоидов, а также низкое содержание Au в масляных фракциях нефтей и битумоидов пород. Аналогичное сходство по соотношениям МЭ установлено также и для нефтей и битумоидов из юрских отложений. Однако, судя по характеру распределения МЭ, связь между нефтями и сингенетичными битумоидами в триасовом комплексе более тесная, чем в юрских отложениях.



Рисунок 7. 6 – Отношения МЭ в нефтях и сингенетичных битумоидах триасового и юрского комплексов (Чахмахчев, Пунанова, Лосицкая [422]) В битумоидах пород: 1 – триасового возраста; 2 – юрского возраста; в нефтях из отложений: 3 – триаса, 4 – юры.

Стоит привести и более наглядный и оригинальный способ сопоставительного анализа МЭ состава нефтей и сингенетичных битумоидов для идентификации связи нефтей и битумоидов, показанный нами на том же самом примере (Рисунок 7.7). На графике фиксируется точка пересечения двух МЭ отношений для сравниваемых нефтей и битумоидов. Хорошая корреляция характеризуется положением этой точки на прямой линии или вблизи нее («линия соответствия»). Как видно на Рисунке 7.7, тесная корреляция установлена для нефтей и битумоидов триасового комплекса. Более широкое поле корреляции (меньшая теснота связи) выявлено для нафтидов юрского комплекса (практически аналогично Рисунку 7.6). Анализ данных свидетельствует о сингенетичности нефтей вмещающим отложениям. Некоторый разброс значений концентраций МЭ в нефтях и РОВ пород юрского комплекса свидетельствует о возможном вертикальном подтоке УВ флюидов из триасовых отложений в юрские. Распределение УВ показателей подтверждает существование отмеченных процессов [77; 413; 414]. Выявленные особенности флюидов глубокопогруженных отложений триасового комплекса этого региона Предкавказья значительно повышают перспективы их нефтегазоносности.



Рисунок 7.7. Корреляция нефтей и битумоидов триасового и юрского комплексов по соотношениям концентраций МЭ (Чахмахчев, Пунанова, Лосицкая [422]) Отношение концентраций МЭ: 1 – V/Co, 2 – Ni/Cu, 3 – Ni/Co, 4 – V/Cu, 5 – Zn/Cu, 6 – Cu/Co, 7 – Zn/Co, 8 – Au/Co в нефтях и битумоидах.

Эффективный способ выявления сингенетичной составляющей ОВ пород был применен и рекомендован нами при изучении источников нефтеобразования в отложениях баженовской свиты (волжский ярус верхней юры и берриас нижнего мела) Западно-Сибирского НГБ. Актуальность изучения и повышенный интерес к этой толще вполне закономерен и связан с ее известной уникальностью (ресурсами нефти) и необходимостью уточнения перспектив нефтегазоносности свиты на большей части территории бассейна. Отложения баженовской свиты, широко развитые в пределах Западно-Сибирского НГБ, довольно хорошо изучены и описаны О.А. Арефьевым и др. [17; 18]; В.И. Гончаровым [101]; М.В. Дахновой и др. [130; 131]; А.Э. Конторовичем и др. [199; 200; 202; 207; 208; 211]; Д.В. Немовой и др. [264]; И.И. Нестеровым и И.Н. Ушатинским [268]; Г.С. Певневой и др. [285] и др. Однако относительно высокая степень изученности свиты не привела к однозначности в суждениях о происхождении в ней УВ нефтяного ряда и закономерностях их пространственного размещения. Так одна часть исследователей полагает, что нефти баженовской свиты сингенетичны ОВ её пород. Другие авторы считают нефти в свите эпигенетичными за счет вторичного их поступления из нижележащих отложений в зонах повышенной трещиноватости. Существование разных взглядов на источник нефти еще более повысило научный и практический интерес к проблеме нефтегазоносности баженовской свиты, в частности, к геохимическим аспектам происхождения в них УВ. Отложения свиты представлены в основном черными битуминозными аргиллитами с примесью кремнистого и карбонатного материала, значительно обогащенными Сорг (до 10-15% на породу) и ХБА (до 2% на породу). А.Э. Конторович и др. [202] характеризуют эти породы как «карбонатно-глинистокероген-кремнистые». К окраинам бассейна седиментации в глинах появляется примесь песчаного материала, и их битуминозность существенно снижается.

Изучение диссертантом в лаборатории ИГиРГИ МЭ состава битумоидов баженовской свиты (методом атомной адсорбции) и МПК (на приборе Specord) по площади её распространения показало их значительную неоднородность. Как можно видеть на Рисунке 7.8, содержание Vp в OB пород на территории бассейна изменяется от их полного отсутствия до весьма высоких значений. Так, ХБА пород западных районов характеризуются отсутствием или малыми значениями содержаний Vp. Центральные районы (Сургутский, Нижне-Вартовский, Александровский своды и некоторые районы севернее их) отличаются существенным обогащением ХБА порфиринами. Особенностью представленной схемы является зона аномально малых значений Vp в ХБА, выделенная на карте цветом, которая имеет северо-восточное простирание и охватывает районы площадей Салымской, Каменной, Декабрьской, Верхне-Ляминской, Вынгаяхин-





Рисунок 7.8– Схема распределения содержания ванадиевых порфиринов (Vp) в ОВ пород баженовской свиты Западной Сибири (Чахмахчев, Пунанова [419])

I – площади отбора керна (числитель) с указанием содержания Vp (n×10⁻³%) в OB (знаменатель). Площади отбора керна: 1 – Ново-Портовская, 2 – Надымская, 3 – Хейгинская, 4 – Ямсовейская, 5 – Губкинская, 6 – Тарасовская, 7 – Вэнгаяхинская, 8 – Итурская, 9 – Коллективная, 11 – Вынгапуровская, 12 – Тагринская, 13 – Северная Еркальская, 14 – Верхнеляминская, 15 – Декабрьская, 16 – Каменная, 18 – Покачевская, 19 – Федоровская, 20 – Самотлорская, 21 – Соснинская, 22 – Медведевская, 23 – Мегионская, 24 – Усть-Балыкская, 25 – Салымская, 26 – Угутская, 27 – Соимлорская, 28 – Межвежья, 29 – Стрежевая, 31 – Сургутская, 32 – Холмогорская, 33 – Матюшинская. II – изолинии содержания Vp в OB пород. III – зона аномально низких содержаний Vp.

На Рисунке 7.9 показана схема распределения содержаний V в ХБА пород баженовской свиты Западной Сибири. По значениям этого параметра вся территория бассейна значительно расчленена.



Рисунок 7.9 – Схема распределения содержания ванадия в ОВ пород баженовской свиты Западной Сибири (Чахмахчев, Пунанова [419]) I – площади отбора керна (числитель) с указанием содержания V (n×10⁻²%) в ОВ (знаменатель); II – изолинии содержания V в ОВ пород; III – зона аномально низких содержаний V.

Содержание V в ХБА изменяется от $0,83 \times 10^{-2}$ % (Угутский район) до 30×10^{-2} % в западных районах бассейна (Каменная площадь, Хейгинский и Надымский районы). Четко трассируется аномальная зона низких значений содержания V, протягивающаяся от юго-западного направления в северо-восточное, также показанная на карте цветом. Эта зона повторяет по своей ориентации участки, выделенные на Рисунке 7.8 по аномально низкому содержанию Vp. Как было нами ранее отмечено (см. гл. 3 и 4), в условиях высоких палеотемператур МПК разрушаются, образуя пирролы и короткие цепочки УВ разного строения [36; 314; 348].

При высоких температурах в зонах катагенного преобразования нефти и РОВ теряют существенную долю МЭ, в частности V [330; 331]. Исходя из этого, можно предположить, что в пределах зон с аномально низкими содержаниями Vp и V или их полным отсутствием в ХБА пород происходило смешение битумоидов баженовской свиты, которые характеризуются по С.Г. Неручеву и др. [267], низкими стадиями преобразования (MK₁–MK₂) (R° = 0,45–0,85%), с битумоидами, образовавшимися в более глубоких горизонтах при более высоких палеотемпературах.

Привлечение данных по битуминологической характеристике и УВ составу РОВ пород также свидетельствует о наличии в аномалийных зонах высокопреобразованного ОВ [152; 419] и др.

Таким образом, детальное изучение в региональном плане состава РОВ пород свиты позволило выделить две его генетические разновидности. Первая, очевидно сингенетичная, характеризуется низкими значениями (не более 7-8%) коэффициента битуминозности (β) и сравнительно высокими значениями коэффициента метаморфизма $k_i = (\Pi + \Phi)/(H - C_{17} + H - C_{18})$ до 0,8, а также относительно высокой концентрацией и разнообразием различных кислородсодержащих структур при повышенной суммарной ароматичности [152; 419]. Этот тип битумоида развит в отложениях Широтного Приобья. Вторая разновидность битумоидов, эпигенетичная, характеризуется повышенным β (до 30%), низкими величинами k_i (0,1-0,3), невысокой относительной концентрацией кислородсодержащих соединений и суммарной ароматичностью ХБА по отношению к группам CH₂ н-алканов. В ХБА этого типа практически не обнаружены порфирины и ничтожно малы концентрации ванадия. Такие показатели, как отмечалось ранее, характерны для РОВ высокой стадии преобразования. Эта геохимическая зона совпадает с зоной промышленной нефтеносности, а в региональном плане отразилась в виде широкой полосы, имеющей северо-восточное простирание. Она охватывает часть Юганской впадины, Колтогорский прогиб, Салымское поднятие и протягивается далее на северо-запад. Таким образом, выявленная неоднородность РОВ пород баженовской свиты объясняется различной природой – сингенетичной и эпигенетичной. Такое расчленение битумоидов в НГБ является необходимым условием дальнейшего сопоставления ОВ пород и нефтей для диагностики в разрезе нефтематеринских свит.

С целью сопоставления состава нефтей и РОВ пород баженовской свиты детально изучен разрез скважины № 554 Салымского месторождения (образцы пород были любезно предоставлены М.С. Зонн). Салымское месторождение нефти входит в состав так называемого Большого Салыма. Пласт Ю₀, приуроченный к глинам баженовской свиты J₃v¹–K_{1b}¹, нефтеносен на значительной территории. Скважина № 554 расположена в пределах контура нефтеносности на центральном куполе структуры. По результатам изучения РОВ пород баженовской свиты по разрезу скважины № 554 Салымской площади нам удалось выявить тесное подобие состава нефтей свиты и состава битумоидов пород. Оно выразилось в отсутствии порфиринов, непропорционально низких концентрациях V, близком количественном распределении МЭ и кислородсодержащих групп. В связи с тем, что сопоставление нефтей, скорее всего, проводилось с эпигенетичными битумоидами (в контуре нефтеносности), это подобие не является генетически сложившимся и не доказывает, а наоборот опровергает представления о связи промышленной нефтеносности свиты с генерационными способностями её ОВ, а выявленная близость – это результат контаминации ОВ пород нафтидами иных источников генерации (Чахмахчев, Пунанова [419]).

Для более корректной интерпретации полученных результатов, т.е. для уточнения природы эпигенетичного битумоида и роли РОВ пород баженовской свиты в процессах нефтеобразования, нами были проведены экспериментальные работы по мягкому термолизу (до 300°С) глубоко дебитуминизированного ОВ пород. В случае подобия состава выделившихся продуктов нефтям свиты доказывалась бы их сингенетичность ОВ вмещающих пород. При обратных результатах становились бы более аргументированными представления о вторичности нефти по отношению к породам свиты. Для проведения эксперимента были выбраны четыре образца пород баженовской свиты Салымского и Красноленинского районов из скважин, расположенных в контуре и за контуром нефтеносности. Изменение МЭ характеристик в процессе эксперимента показаны на Рисунках 7.10 и 7.11. Так как ранее нами была установлена близость нефтей из отложений тюменской и баженовской свит [330], то на графиках приведен МЭ состав нефтей из отложений этих свит по средним данным. Результаты моделирования процесса термолиза УВ позволяют сделать вывод о том, что в процессе прогрева пород новообразованный битумоид в контуре нефтеносности имеет иную, вероятно, сингенетичную природу. Сопоставление МЭ состава нефти и полученных битумоидов уже не обнаруживает их сходства, как это наблюдалось до прогрева. Таким образом, в результате проведенных аналитических работ можно сделать вывод, что сходство нефти и РОВ пород баженовской свиты не является генетическим, а проявляется за счет вторичной нефтеносности. Полученный после прогрева битумоид (за контуром нефтеносности), как в случае битумоида пород скважины № 554 (в контуре нефтеносности), по МЭ составу отличается от нефтей баженовской свиты Салымского месторождения: по величине V/Ni, концентрационным рядам распределения МЭ, а также по величине соотношений МЭ (Рисунки 7.10 б; 7.11 б).



Рисунок 7.10. Сопоставление содержаний МЭ в ОВ пород до прогрева (а) и после прогрева (б) и в нефтях (Чахмахчев, Пунанова [419])

Содержание МЭ: I – в нефтях, II – в ХБА пород баженовской свиты в контуре нефтеносности; III – в ХБА пород баженовской свиты за контуром нефтеносности, IV – в ХБА пород тюменской свиты за контуром нефтеносности.



Рисунок 7.11 – Сопоставление МЭ соотношений в ОВ пород и нефтях до прогрева (а) и после прогрева (б) (Чахмахчев, Пунанова [419]) Отношения МЭ: I – в нефтях, II – в ХБА пород баженовской свиты в контуре нефтеносности, III – в ХБА пород баженовской свиты за контуром нефтеносности.

Итак, в ходе детального изучения результатов эксперимента по мягкому термолизу были установлены: существенная близость между составами нефтей тюменской и баженовской свит и битумоидами баженовской свиты до прогрева; ощутимые различия между нефтями и новообразованными битумоидами (после прогрева породы) баженовской свиты; генетическая связь исходного и новообразованного РОВ пород тюменской свиты; значимая разница между составом исходного битумоида баженовской свиты в контуре и за контуром нефтеносности.

Таким образом, комплексный геолого-геохимический подход к методике выделения в разрезе нефтематеринских свит с использованием эксперимента по мягкому термолизу OB на примере баженовской свиты Западной Сибири практически себя оправдал. Получен довольно однозначный и достаточно надежный результат: OB баженовской свиты как на Салымской площади, так и, вероятно, на территории всей выделенной нами зоны эпигенетичных битумоидов скорее всего не участвовало в образовании промышленных залежей нефти в отложениях баженовской свиты.

7.3. Микроэлементные критерии при выявлении источников нефти и при оценке перспектив нефтегазоносности

Микроэлементные критерии состава нефтей и битумоидов в комплексе с геохимическими показателями применены нами для оценки перспектив нефтегазоносности доюрских отложений Западной Сибири. Притоки нефти и газа в Западной Сибири получены практически из самых различных пород доюрского разреза: известняков, глинистых известняков, доломитов силурийского и средне-верхнедевонского возраста, карбонатно-терригенных толщ нижнего карбона, триасовых терригенных разностей, из коры выветривания и карстогенных пород, образовавшихся по палеозойскому основанию во время длительного континентального перерыва (триаснижняя юра), а также из разуплотненных пород фундамента. О региональной нефтегазоносности фундамента в мире и в России говорит открытие более 450 месторождений УВ, в том числе высокодебитных, крупных и гигантских по запасам нефти (газа). В Западной Сибири в образованиях палеозойского фундамента в трещинно-кавернозных породах на контакте с осадочным чехлом выявлена 51 залежь УВ, из них 15 собственно в фундаменте, кроме того, на 50 разведочных площадях получены признаки нефти (газа) [52; 53; 82; 136; 137; 142; 139; 155–157; 194; 208; 230; 231; 299; 423 и др.].

С середины 60-ых годов прошлого века многие исследователи (А.А. Трофимук; В.С. Вышемирский; Н.П. Запивалов; В.А. Каштанов; Н.П. Кирда; З.Я. Сердюк и др. [80; 348; 155–157]) палеозойские отложения выделяли в самостоятельный нефтегазоносный комплекс, картировали по этим отложениям самостоятельные НГБ и связывали с ними высокие перспективы нефтегазоносности. Однако до настоящего времени нет четкого и единого мнения о геохимических особенностях аккумуляции и генерации нефти в этих отложениях. При этом геохимиками дискутируются проблемы масштабности процессов образования нефти в палеозойских осадочных отложениях и возможность сохранности ее залежей в связи с активными тектоническими процессами на границе верхнепалеозойского и раннеюрского времени. Это те проблемы, решение которых является актуальным и практически значимым на современном этапе исследования «палеозойской» нефти. Не дискутируется вопрос об образовании нефти непосредственно в палеозойских отложениях. Это уже доказано. Обсуждается проблема – является ли нефть и газ палеозоя «золотой подложкой» мезозойской нефти, могут ли быть открыты крупные по запасам, высокодебитные месторождения нефти и газа и насколько рентабельно будет их освоение в условиях Западной Сибири, учитывая их нетрадиционный характер. В связи с этим, «борение» за палеозойскую нефть продолжается и сейчас (выделены термины А.А. Трофимука [348]).

При изучении геохимических особенностей аккумуляции и генерации нефти в глубокопогруженных доюрских отложениях Западной Сибири нами систематизирован и обобщен большой фактический материал, как собственных исследований, так и из литературных источников [90; 82; 156; 190; 200; 203; 213; 214; 216; 230; 265; 266; 298; 373; 323; 324; 400; 401; 431; 433; 435 и др.]. Рассмотрены ключевые вопросы органической геохимии – особенности УВ и МЭ состава палеозойских и постпалеозойских нефтей в целях генетической и геохимической типизации флюидов и выявления их источников, стадийность катагенетических преобразований ОВ и прогноз фазового состояния, а также оценка нефтегенерационного потенциала нефтематеринских доюрских и вышележащих отложений, как возможного самостоятельного очага нефтеобразования.

Особенности УВ и МЭ состава палеозойских и постпалеозойских нефтей в целях генетической и геохимической типизации флюидов и выявления их источников

К настоящему времени нефти из отложений доюрского возраста изучены достаточно полно, причем в комплексе с ОВ вмещающих отложений, что позволяет проводить их типизацию и делать выводы об их генезисе. Основываясь на анализе геолого-геохимических показателей, ряд ученых считает, что нефти юрского и доюрского комплекса (зона контакта фундамента и чехла) в Широтном Приобье, Шаимском, Красноленинском, Ханты-Мансийском регионах Западно-Сибирского НГБ образуют близкую по физико-химическим характеристикам и углеводородному составу группу нафтидов с единой флюидодинамической системой и общим очагом нефтегазообразования. Нефтематеринскими признаются лишь юрские, как нижнеюрские, так и верхнеюрские отложения М.Ю. Зубковым и др. [158]; Ю.А. Курьяновым и др. [231]; Н.В. Лопатиным и др. [233; 234]; В.И. Москвиным и др. [250]; М.Ф. Печоркиным и др. [296]; В.С. Сурковым и др. [375] и др.

Ряд других исследователей выступает за наличие двух самостоятельных циклов нефтегазонакопления, сформировавших залежи нефти и газа в мезозойских и палеозойских отложениях Западной Сибири, т.е. признает собственно палеозойский источник генерации нефти. Так в юго-восточной части Западной Сибири (Томская и Новосибирская области) И.С. Старобинец и Т.Н. Немченко [367]; Н.Н. Герасимова и Т.А. Сагаченко [93] и др. нефти палеозойских отложений выделили в самостоятельный тип, отличный от нефтей юрско-мелового возраста. Это метановые, легкие, высокопарафинистые, высокогазонасыщенные нефти с низкой плотностью, низким содержанием азотистых соединений, общей серы и Vp, образованные в позднюю стадию ГЗН. А.Э. Конторовичем и др. [200; 203; 204; 210]; Е.А. Костыревой [219]; Н.С. Воробьёвой и др. [76] и др. среди палеозойских нефтей Западной Сибири также выделяется самостоятельный «палеозойский» тип (морской генотип), генетически связанный с исходным OB палеозойских отложений. Нефти генерированы OB планктоно- и бактериогенной природы, которое осаждалось в морских водоемах, и содержат в невысоких концентрациях *н*-алканы с большой молекулярной массой (отношение $h-C_{27}/h-C_{17} = 0,17$) и характерные для этих условий отношения Π/Φ (< 1,5) с преобладанием стеранов. Соотношение стеранов C_{27}/C_{28} равно 1,26.

В Шаимском районе, по мнению О.В. Крылова и др. [226], самостоятельным объектом являются слабометаморфизованные позднепалеозойские комплексы. В них имеются ловушки, коллекторы, флюидоупоры и собственный источник УВ, о чем свидетельствует состав нефтей из проявлений данного комплекса, отличный от нефтей юрско-меловых отложений. При изучении геолого-геохимических предпосылок нефтегазоносности кембрия и верхнего протерозоя юго-востока Западной Сибири, основанном на результатах бурения скважины Лемок–1 (восток Западной Сибири), где выявлены первые достоверные признаки нефтегазоносности палеозоя, А.Э. Конторович и др. [205], Е.А. Костырева и др. [219; 220] считают доказанным присутствие нефтепроизводящих пород в доюрских образованиях востока Западной Сибири. Это рифейские высокоуглеродистые толщи с высоким нефтегенерационным потенциалом.

И.В. Гончаров [101] среди доюрских нефтей на территории Западной Сибири выделяет три типа, соответствующие определенному возрасту вмещающих отложений. Первый собственно палеозойский тип нефтей (Малоическое, Тамбаевское и Еллей-Игайское месторождения) связан с отложениями, находящимися значительно ниже кровли палеозоя. Наиболее характерной особенностью нефтей этого типа является низкая величина Π/Φ (1,05–1,54), указывающая на восстановительную среду осадконакопления, и которая полностью согласуется с величиной П/Ф в битуминозных экстрактах из этих же отложений. Последнее может являться доказательством сингенетичности палеозойских нефтей. Во второй тип, самый многочисленный, входят нефти коры выветривания. По поводу их генезиса высказываются разные суждения: они могут быть сингенетичны вмещающим отложениям, т.е. образовываться из ОВ собственно палеозойских пород, либо могут быть генерированы примыкающими юрскими отложениями. Нефти этого типа характеризуются неоднородностью физико-химических свойств и состава изопреноидных УВ и занимают промежуточное положение между нефтями первой и третьей групп. Низкие значения П/Ф свидетельствуют о палеозойском генезисе некоторых нефтей из коры выветривания, а высокие ($\Pi/\Phi > 2$) – о принадлежности нефтей к триасовым или юрским отложениям.

Третий тип образуют нефти триасовых отложений. Они характеризуются высокими значениями П/Ф (иногда выше 15), что указывает на окисленность ОВ триасовых отложений и их накопление, также, как и пород нижней юры, в озерно-болотных условиях. Битуминозные экстракты из пород триаса и нижней юры имеют такие же высокие значения П/Ф [101].

Дифференциация нефтей по МЭ составу и содержанию МПК проводилась на основе сопоставления концентраций V, Ni, Fe, Cu, Zn и Mo. Определение МЭ было выполнено диссертантом в лаборатории ИГиРГИ атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «AAS-3», а также МПК, идентифицированных на приборе «Specord» [319; 382].

Нюрольская впадина. В связи с неоднородностью компонентного состава изученных нефтей общее содержание в них МЭ сильно варьирует. Так как подавляющая часть МЭ, и среди них V и Ni, связаны в нефтях со смолисто-асфальтеновыми компонентами, а другие МЭ – Fe, Cu и Zn могут быть ассоциированы с УВ составляющей нефти, использовать для корреляции и типизации нефтей только сопоставление концентраций МЭ было бы недостаточно. Применимыми для этой цели оказались как сравнения концентрационных рядов, так и величины соотношений концентраций отдельных МЭ. В Таблице 7.5 показаны усредненные данные, сгруппированные по возрасту вмещающих отложений.

Возраст	Концентрационные		Сод	ержание	МП	V/NI:			
вмещающих отложений	ряды	V	Ni	Fe	Zn	Cu	Vp	Nip	V/INI
$J_3v^1 - K_{1b}^1$	Fe > V > Ni = Zn > Cu	1,54	1,05	1,70	1,0	0,35	183	-	1,5
J _{3vas}	Ni > Fe = V > Zn > Cu	1,41	6,4	1,40	1,13	0,12	36	3,0	0,2
J _{3vas}	Zn > V > Ni > Fe = Cu	0,34	0,06	0,02	0,77	0,02	1,0	-	5,7
J _{1-2tm}	Ni > Fe > Zn > V > Cu	0,30	1,42	0,79	0,47	0,17	7,0	4,0	0,2
J _{1-2tm}	Fe > V > Zn > Ni > Cu	3,17	1,45	28,98	1,6	0,90	_	-	2,2
Т	Fe > Zn > Cu > Ni = V	0,51	0,52	1,00	0,7	0,6	_	_	1,0
Рz кора выв.	Fe > Cu > Zn > Ni > V	0,71	3,0	21,3	4,5	10,6	—	-	0,2
Pz	Ni > V > Fe > Zn > Cu	1,19	2,3	0,71	0,6	0,002	3,0	5,0	0,5

Таблица 7.5 – Среднее содержание микроэлементов в нефтях Нюрольской впадины (Пунанова [319])

В итоге такого сопоставления нами выявлена зависимость МЭ состава нефтей Томской области от возраста вмещающих отложений и намечена дифференциация нефтей по типу концентрационного распределения МЭ и величинам отношения V/Ni. В целом, выделено три группы нефтей с различным составом МЭ и содержанием МПК (Таблица 7.6; Рисунок 7.12).

К первой группе нами отнесены нефти с относительно высокими концентрациями Fe, V и Zn, высоким содержанием Vp, а также высокими величинами отношения V/Ni > 1. Во всех этих нефтях концентрация Fe превышает концентрации остальных МЭ, независимо от возраста вмещающих пластов. Группу «железистых» нефтей можно разбить на две подгруппы.

Группа	Под-	Тип концентрацион-		Месторождение	Геологи-
	группа	ного распределения	V/Ni		ческий
					возраст
					пласта
	А	Fe > V > Zn = Ni > Cu	1,5	Глуховское	$J_3v^1 - K_{1b}^1$
Ι		Fe > V > Zn > Cu > Ni	8,2	Западно Карайское	J _{3vas}
		Fe > V > Zn > Ni > Cu	2,2	Западно Карайское	J _{1-2tm}
	Б	Fe > Zn > Cu > V > Ni	1,6	Западно Карайское	Т
II	А	Zn > V > Ni > Cu > Fe	5,7	Нижне-Табаганское,	J _{3vas}
				Калиновое	
	Б	V > Zn > Ni > Cu > Fe	1,5	Черталинское	Т
	А	Ni > Fe > Zn > V > Cu	0,2	Чворовое,	J _{3vas}
III				Западно-Останинское	J _{1-2tm}
		Ni > V > Fe > Zn > Cu	0,25	Игольское,	J _{3vas}
	Б			Поньжевское	
			0,5	Еллей-Игайское	Pz
		Ni > V > Cu > Zn > Fe	0,5	Северо-Останинское	Pz

Таблица 7.6 – Геохимическая типизация нефтей Нюрольской впадины по микроэлементному составу (Пунанова [319])

Концентрация элементов, %



Рисунок 7.12 — Типы нефтей Нюрольской впадины по распределению микроэлементов: J
3 — 2928—2950 м; Т — 3270—3286 м; Рz — 4072—4080 м (Пунанова [319])

В первую подгруппу объединены нефти тюменской, васюганской и баженовской свит из месторождений западной окраины Нюрольской впадины (Западно-Карайская и Глуховская площади). По концентрационному распределению Fe > V > Zn эти нефти отличаются от нефтей второй подгруппы, в которых содержание V понижено, а его место в концентрационном ряду занимают Zn и Cu. К нефтям второй подгруппы относятся триасовые нефти западной части Нюрольской впадины (площадь Западно-Карайская). Можно полагать, что на Западно-Карайской площади характер изменения МЭ состава триасовых и юрских нефтей связан с миграционными процессами. Известно, что в процессе миграции происходит сорбция на породах смолисто-асфальтеновых компонентов с содержащимися в них МЭ, что и иллюстрирует характер изменения МЭ в нефтях месторождения Карайское снизу в верх по разрезу.

Установлено, что относительная обогащенность железом характерна, главным образом, для нефтей, генерированных в континентальных толщах с углистым гумусовым типом нефтематеринского OB, а также для малосмолистых, безасфальтеновых легких нефтей и конденсатов [317]. По-видимому, в МЭ составе нефтей триаса и тюменской свиты отражена их генерация во вмещающих континентальных угленосных толщах. Остается невыясненной причина высоких концентраций Fe в нефтях из отложений васюганской и баженовской свит, поскольку OB вмещающих отложений имеет преобладающий морской, сапропелевый тип. Возможно, что и эти нефти генетически связаны с нижележащими континентальными отложениями триаса – нижней юры или имеют смешанный генезис.

Для второй группы нефтей характерны относительно высокие концентрации Zn, V и Ni, причем V/Ni > 1. Это нефти триаса и васюганской свиты Черталинской, Нижне-Табаганской, Калиновой площадей. Преобладающие концентрации Zn по сравнению с другими элементами являются типичной особенностью этих нефтей. По соотношению концентраций Zn и V можно условно расчленить нефти данной группы на две подгруппы.

Третья группа включает нефти с высокими концентрациями Ni. Это нефти палеозоя, тюменской и васюганской свит Нюрольской впадины и Пудинского мегавала. В этих нефтях V/Ni < 1. Их условно можно дифференцировать на две подгруппы: Ni–Fe (Чворовое, Западно-Останинское месторождения) и Ni–V (Игольское, Поньжевское, Еллей-Игайское, Северо-Останинское месторождения). Судя по МЭ составу, нефти этой группы генерированы OB смешанного фациально-генетического типа.

В дополнение к исследованию нефтей, было изучено также содержание этих же МЭ в хлороформенных вытяжках из пород – в битумоидах (Таблица 7.7.).

214

Место-	Литоло-	Глуби-	Возраст и	$\frac{X \overline{b} A}{C}^*$	МЭ, г/т					V	Ea
рожде- ние, № скв.	гия	на, м	тип ОВ	Copr	V/Vp	Ni	Cu	Zn	Fe	<u>v</u> Ni	V V
Елас- ское, 1	Аргил- лит	2485– 2491	Ј _{3vas} гумусово- сапроп.	<u>0,161</u> 2,4	<u>3,7</u> 130	- Fe>	7,0 Zn >	29 Cu > V	95 V > Ni	_	25,7
Узас- ское, 1	Аргил- лит с де- тритом	2948– 2954	Ј _{1-2tm} гумусовое	<u>0,185</u> 12,2	<u>6,3</u> отс.	33 Fe>	- Ni > 2	24 Zn > V	230 / > Cu	< 1	36,5
Малои- ческое, 17	Извест- няк	2920– 3508	Рz сапропе- левое	<u>0,014</u> 0,22–0,41	$\frac{7,7}{320}$	- Fe >	93 Zn >	120 Cu > V	1000 V > Ni		130,0
Зареч- ное, 1	Извест- няк	2904– 3032	Рz гумусово- сапропе- левое	<u>0,03–0,08</u> 0,5–1,2	<u>2,4</u> отс.	– Fe>	15 Zn >	29 Cu > V	220 V > Ni		91,7

Таблица 7.7 – Содержание МЭ в битумоидах из отложений Нюрольской впадины (Пунанова [319])

Примечание. *В числителе содержание ХБА в %, в знаменателе – С_{орг} в %; ** в числителе – содержание V, в знаменателе – Vp в ХБА.

Представляло интерес выявить отличия в содержании МЭ в ОВ пород различного типа – гумусового (тюменская свита) и сапропелево-гумусового (палеозой и васюганская свита). Эти отличия сводятся к следующему.

1. В битумоидах из отложений тюменской свиты присутствует Ni, тогда как в битумоидах из отложений васюганской свиты и палеозоя Ni отсутствует (вероятно его содержание в этих образцах ниже предела чувствительности – < 1 г/т. С этим связаны и различия концентрационных рядов (Таблица 7.7).

2. Наблюдается четкое преобладание V над Ni в битумоидах с сапропелевой составляющей, т.е. в OB из палеозойских отложений и васюганской свиты V/Ni > 1, тогда как в битумоидах из тюменских отложений (гумусовая органика) V/Ni < 1.

3. Показатель катагенетической преобразованности – Fe/V самый низкий для битумоидов васюганской свиты, что свидетельствует об их невысокой стадии преобразования. В отложениях палеозоя с увеличением степени зрелости ОВ это отношение увеличивается до 130.

Ханты-Мансийская впадина. Характер распределения МЭ в нефтях Ханты-Мансийской впадины представлен в Таблице 7.8.

Месторождение, возраст вмещаю-	Концентрационные ряды	Ν	Иикроз	V/Ni	V/Fe				
щих отложений	* *	V	Ni	Cu	Fe	Mo	Vp		
Средне-Надымс- кое J _{1-2tm}	V > Ni > Cu > Mo > Fe	15	8	2	0,3	0,3	54	2	58,5
Эргинское, Ј ₁₋₂	V > Cu > Ni > Fe > Mo	3,5	2	2	1	0,1	70	1,8	3,6
Среднее	V > Ni > Cu > Fe > Mo	9,3	5	2	0,6	0,2	62	1,9	3,1
Ханты-Мансийс- кое, скв. № 5, Рz (D ₃ -C ₁)	Ni > Cu > Fe > V > Mo	0,6	3	2	0,6	0,1	_	0,2	0,9
Ханты-Мансийс- кое, скв. № 3, Рz (D ₃ -C ₁)	Ni > Fe > Cu > V > Mo	0,3	2	1	0,9	0,1	_	0,2	0,4
Среднее	Ni > Cu > Fe > V > Mo	0,5	2	1	0,7	0,1	_	0,2	0,7

Таблица 7.8 – Содержание МЭ в нефтях Ханты-Мансийской впадины (Пунанова [319])

Следует отметить резкое отличие нефтей из палеозойских отложений (пл. Ханты-Мансийская, скв. 3, 5) от нефтей из отложений тюменской свиты (пл. Назымская и Эргинская). В нефтях палеозойского возраста Ханты-Мансийской площади содержание изученных МЭ (кроме Fe) существенно ниже. Особенно это относится к V, содержание которого уменьшается более чем на порядок. МПК не обнаружены. Изменяется и отношение V/Ni: если в нефтях Ханты-Мансийской площади оно ниже 1 и составляет 0,2, то в нефтях других площадей это отношение выше 1 и равно 1,8–2,0. Различаются изученные нефти и по содержанию Fe, а также по V/Fe. В нефтях Ханты-Мансийской площади оно ниже 1. Такие отличия могут свидетельствовать как о более высокой катагенетической преобразованности палеозойской нефти, так и о ее самостоятельном генотипе. Четкое различие нефтей из палеозойских и юрских отложений по степени катагенетической преобразованности иллюстрирует график Коннана-Гассоу (Рисунок 7.13), построенный нами по материалам [80], который свидетельствует о более высокой катагенетической преобразованности палеозойской нефти.

Содержание МЭ изучено в битумоидах из отложений тюменской и баженовской свит (Таблица 7.9). Все образцы битумоидов из пород тюменской свиты характеризуются низким содержанием V (колеблется от 0,4 до 1,6 г/т) и довольно высоким содержанием Ni (19,0–48,3 г/т). Ni существенно преобладает над V (V/Ni = 0,04). В битумоидах баженовской свиты преобладает V (V/Ni = 1,9). Таким образом, четко фиксируются различия битумоидов из отложений тюменской и баженовской свит по содержанию МЭ (Рисунок 7.14), что связано, как нам представляется, с различным типом исходного OB – гумусовым для отложений тюменской свиты и сапропелевым – для баженовской.


Рисунок 7.13 – Отношение изопреноидов и нормальных алканов как показатель степени зрелости нефтей (Пунанова [319])

Площадь,	Воз-	Интервал,	Лито-	*ХБА		Микроэлементы, г/т			V	Fe	
№ скв.	раст	М	логия	C_{opr}	V	Ni	Cu	Fe	Mo	Ni	V
Галяновс-	J_3v^1	2558-2570	аргиллит	2,27	V	V > Ni > Cu > Fe > Mo					
кая, 2	K _{1b} ¹			13,34	29,3	15,6	3,4	2,2	0,24	1,9	0,07
Яхлинская,	J _{1-2tm}	2379–2389	аргиллит	0,085	0,9	48,3	11,9	7,2	0,5	0,02	8,0
812				2,67							
Талинская,	-``-	2720–2726	-``-	<u>0,48</u>	0,5	23,6	3,4	2,9	0,2	0,02	5,8
20				9,83							
Эргинская,	-``-	2811-2825	-``-	0,092	1,5	29,1	10,1	5,9	0,3	0,05	3,9
20				1,93							
Эргинская,	-``-	2825-2837	-``-	0,15	1,6	24,1	11,8	10,2	0,9	0,07	6,4
20				2,31							
Эргинская,	-``-	2837-2848	-``-	0,06	0,4	19,0	12,1	7,6	0,7	0,02	19,0
20				0,82							
Селияровс-	-``-	3062-3066	-``-	0,17	1,0	20,1	6,0	4,1	0,4	0,05	4,1
кая,16				5,56							
Среднее	J _{1-2tm}				1,0	26,1	9,2	6,3	0,5	0,04	6,3
					N	i > Cu	$>\overline{\mathrm{Fe}>}$	V > N	lo		

Таблица 7.9 – Содержание МЭ в битумоидах Ханты-Мансийской впадины (Пунанова [319])

Примечание. *В числителе содержание ХБА, в %, в знаменателе – Сорг, в %.



Рисунок 7.14 – «Поля» концентраций элементов в битумоидах (ХБА) и нефтях Ханты-Мансийской впадины (Пунанова [319])

Различия фиксируются:

- по концентрации V: его существенно меньше в ОВ тюменской свиты;
- по концентрации Ni, Cu, Fe, Mo: содержание этих элементов существенно выше в OB тюменских отложений;
- по соотношениям МЭ: *OB J*₁₋₂ V/Ni = 0,04; V/Fe = 0,15;
 *OB J*₃v^l K_{1b}^l V/Ni = 1,9; V/Fe = 13,6;
- по концентрационным рядам: $J_{l-2} \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{V} > \text{Mo};$ $J_{3}v^{l} - K_{lb}{}^{l} - \text{V} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe} > \text{Mo}.$

Значимые различия проявляются и при сопоставлении содержаний и соотношений биофильных (V, Ni, Fe, Mo, Cu, Zn) и РЗЭ в нефтях по месторождениям Шаимского и прилегающих регионов из доюрских и юрских отложений, что является важной особенностью, выявленной нами впервые, свидетельствующей о собственном источнике нефти в палеозойских отложениях (см. Рисунок 6.8, гл. 6).

Среднее Приобье. В среднем Приобье проведено исследование МЭ состава нефтей и конденсатов из отложений палеозойского и верхнеюрского возраста (васюганская свита) на месторождении Северо-Варьеганское (Рисунок 7.15). Определение 18 элементов проводилось нейтронно-активационным методом (выполнено по нашей просьбе А.Н. Алешиным и др., Новосибирск). Необходимо отметить полуколичественные результаты по ряду МЭ для конденсатов и, кроме того, отсутствие данных для таких типичных для нефтей металлов, как V и Ni. Весь исследованный нами спектр элементов был сгруппирован согласно геохимической классификации А.И. Заварицкого (1950) и выделено 6 групп элементов: горных пород; группы железа; металлические рудные; металлоидные; галоиды; редкие. Практически независимо от возраста продуктивных отложений и типа УВ флюида в каждой из выделенных геохимических групп элементов содержание их изменяется от высоких величин до низких, образуя пять максимумов содержаний элементов – K–Na, Fe, Zn–Cu, Se, Br и пять минимумов – Ba, Co, Sb, Au, Sm–Sc. Анализ фактического материала свидетельствует о близком характере распределения МЭ в нефтях и конденсатах Северо-Варьеганского месторождения из палеозойских и юрских отложений, что может свидетельствовать об их генетическом единстве, т.е. о вторичности конденсатов. Сходство разновозрастных нафтидов – палеозойских и верхнеюрских говорит о едином источнике их образования. Данные по МЭ составу нефтей полностью согласуются с исследованиями УВ состава [383] и подтверждают тот факт, что в Среднем Приобъе нефти коры выветривания имеют скорее всего юрский источник и генерированы сапропелевым ОВ морского генезиса средней стадии преобразованности.



Рисунок 7.15 – Распределение микроэлементов в нефтях из палеозойских (1) и верхнеюрских (2) отложений Северо-Варьеганского месторождения (Пунанова [319])

Проведенное углубленное исследование физико-химических свойств, УВ, МЭ состава и МПК нефтей и битумоидов из разновозрастных отложений Западно-Сибирского НГБ позволило нам выявить существенное различие по этим показателям нефтей из палеозойских и юрских отложений, но только в определенных тектонических структурах, а именно в Нюрольской и Ханты-Мансийской впадинах. В Шаимском районе и в Среднем Приобъе резкие различия нефтей палеозоя и мезозоя не проявились. Отмеченные выше характеристики нефтей вполне закономерны и объясняются как процессами накопления исходного OB различного фациального состава, так и стадиями его катагенетического преобразования (Пунанова [319]).

Нефти подавляющего большинства месторождений юго-востока Западной Сибири сингенетичны вмещающим отложениям и имеют свой характерный геохимический облик. Вертикальные перетоки нефтей также фиксируются по геохимическим данным. Они отмечены, например, в Нюрольской впадине (нефти триаса, тюменской и васюганской свит Западно-Карайского, Нижне-Табаганского месторождений), Варьеган-Тагринской и Верхне-Коликъеганской зонах (легкие конденсатоподобные нефти тюменской и васюганской свит Северного Варьеганского, васюганской свиты Бахиловского месторождений и др.) [319; 382; 383].

Таким образом, особенности УВ и МЭ состава нафтидов Западно-Сибирского НГБ свидетельствуют о существовании двух источников нефти: сингенетичного, связанного с ОВ нефтепроизводящих отложений доюрского комплекса, и эпигенетичного, генерированного ОВ юрских отложений, что подтверждает наличие локальных очагов нефтеобразования в собственно палеозойских отложениях. Это значительно повышает перспективы нефтегазоносности палеозойских отложений.

Оценка нефтегенерационного потенциала нефтематеринских доюрских отложений и стадийность катагенетических преобразований OB

Наличие нефтяных скоплений в палеозойских слабо уплотненных кристаллических породах связано с миграцией УВ флюидов из юрских, либо осадочных палеозойских отложений, облегающих выступы кристаллического фундамента. В геохимическом плане в этой связи встает вопрос об оценке генерационных возможностей этих осадочных отложений, контактирующих с эрозионными выступами фундамента.

Пиролиз керогена (по данным Rock-Eval) свидетельствует о большом разбросе данных генерационного потенциала палеозойских пород Западной Сибири. Так, водородный индекс (HI) по нефтегазоносным областям Западной Сибири колеблется от 2 мг УВ/г С_{орг} на Северо-Ютымской и Надеждинской площадях до 444 мг УВ/г С_{орг} на Лугенецкой [157]. Для сравнения отметим, что «превосходная» (по классификации Б. Тиссо и Д. Вельте [381]) нефтематеринская баженовская свита Западной Сибири характеризуется величиной водородного индекса 280–290 мг УВ/г С_{орг}.

Оценка нефтегенерационного потенциала, проведенная пиролитическими методами по материалам бурения скважин Тюменской СГ–6 и Ен-Яхинской СГ–7, а также исследование об-

разцов из палеозойских отложений северного обрамления Западно-Сибирского НГБ А.Н. Башковым и др. [34]; Т.В. Белоконь и др. [38]; В.И. Горбачевым и др. [102]; Ю.А. Ехлаковым и др. [147]; А.Э. Конторовичем и др. [200]; Э.М. Прасоловым и др. [309]; Н.В. Лопатиным и др. [233; 234]; М.Г. Фрик и др. [405]; Б.Н. Хахаевым и др. [409] и др. значительно изменили негативные взгляды многих исследователей на возможность генерации нефти ОВ палеозойских отложений.

Тюменская сверхглубокая скважина заложена в Уренгойском нефтегазоносном районе Надым-Пурской газонефтеносной области в 50 км к востоку от Уренгойского газоконденсатного месторождения. В тектоническом отношении скважина находится в пределах Нижнепурского мегапрогиба, расположенного между Уренгойским мегавалом на западе и Часельским мегавалом на востоке. Проектная глубина – 8 км, проектный горизонт – девонские отложения [34; 38]. Скважина достигла глубины 7502 м. Скважина СГ–7 Ен-Яхинская пробурена в пределах северной части месторождения Большой Уренгой на Песцовом валу, осложняющем Уренгойский мегавал в 160 км к северо-востоку от скважины СГ–6. Достигнутая глубина составила 8250 м [409].

Оценка нефтегенерационного потенциала и прогноз нефте- и/или газоносности юрских и нижележащих доюрских отложений, проведенные диссертантом [142; 323; 420] на основе комплексного изучения геохимии ОВ пород и уровней его термической зрелости, не показывает в северных регионах Западной Сибири высокого нефтегенерационного потенциала ОВ палеозойских отложений. В основу прогнозных оценок были положены геолого-геохимические данные по результатам бурения Тюменской сверхглубокой скважины СГ–6 и глубоких скважин, пробуренных на Уренгойской, Геологической и Самбургской площадях. На Рисунке 7.16 представлен график зависимости показателя отражательной способности витринита (R°,%) и палеотемператур (T°C) от глубины залегания пород. Построен он по данным лабораторных исследований H.B. Лопатина, Т.П. Емец и др. [233; 234].

На графике видно, что нижняя граница ГЗН находится на глубинах от 4250 м (на Уренгойской и Тюменской СГ–6 площадях) до 4750 м (на Самбургской и Геологической площадях). Положение «мертвой линии», определяющей затухание процессов генерации жирных газов и газоконденсатов, соответствует величине R° = 1,8% и характеризуется глубинами 4750–5450 м. В СГ–6 эта глубина составляет около 5000 м. Здесь вскрыта котухтинская свита нижней юры. Более детально в геохимическом плане изучены отложения, вскрытые в скважине СГ–6.



Рисунок 7.16 – Изменение показателя отражательной способности витринита и палеотемператур в зависимости от глубины на различных площадях (Чахмахчев, Пунанова, Виноградова [420], аналитические данные Н.В. Лопатина и Т.П. Емец [233; 234])

На Рисунке 7.17 представлен график зависимости величины нефтегазового потенциала от стадии катагенеза OB пород по витриниту [PP = $f(R^{\circ})$].



Рисунок 7.17 – Зависимость нефтяного потенциала ОВ (РР) от отражательной способности витринита (R°) в разрезе скважины СГ-6 (Пунанова, Виноградова [323], аналитические данные Н.В. Лопатина и Т.П. Емец [233; 234])

Как можно видеть, максимальным нефтяным (PP) и водородным (IH) потенциалами обладают отложения баженовской и васюганской свит, находящиеся в ГЗН. Это объясняется как сапропелевым аквагенным типом исходного OB, так и невысокими стадиями его катагенеза – MK₁–MK₃¹. При наличии коллекторов и других благоприятных геологических условий отложения баженовской и васюганской свит оцениваются как перспективные для поисков нефтяных скоплений, что подтверждает существующие представления. Меньшие значения PP и IH характерны для отложений тюменской свиты, находящихся на завершающей стадии нефтеобразования. Исходно низкий генерационный нефтяной потенциал растительно-гумусового OB пород не позволяет прогнозировать открытие в данной свите промышленно значимых нефтяных скоплений. Здесь обнаружены крупные нефтегазоконденсатные и газоконденсатные скопления. Фациальная замещенность морских отложений континентально-морскими, наблюдаемая от центральных регионов в северном и северо-восточном направлениях, позволяет нам объяснить наличие в этих отложениях переходных по фазовому состоянию флюидов. Наконец, почти полным истощением нефтяного потенциала характеризуется кероген аргиллитов котухтинской свиты нижней юры. По уровню термической зрелости OB эти отложения способны генерировать газоконденсаты и газы. Самые низы котухтинской свиты и нижележащие отложения, включая ягельную и береговую свиты нижней юры, а также все ярусы триаса, оцениваются практически как бесперспективные для поисков нефти.

На графике (Рисунок 7.18) показаны характеристики керогена триасовых отложений по скважине СГ–6 (по данным Т.А. Кирюхиной и др. [190]) и результаты пиролиза палеозойских отложений по Щучьинскому выступу (по данным Е.А. Костыревой [220]) и Западному Таймыру (по данным Л.Н. Болдушевской [47]), где эти отложения выходят на поверхность. Данные по T_{max} и НІ свидетельствуют о том, что отложения триаса в скважине СГ–6 находятся: в зоне незрелого керогена ($T_{\text{max}} = 410-430^{\circ}$ С), в ГЗН ($T_{\text{max}} = 430-465^{\circ}$ С, верхи разреза триаса) и зоне конденсатообразования и газообразования ($T_{\text{max}} > 465^{\circ}$ С) с невысоким водородным индексом НІ (до 80 мг УВ/г С_{орг}.) [190].

Отложения палеозоя по обрамлению бассейна характеризуются высоким генерационным потенциалом (HI = 215–275 мг УВ/г С_{орг}), а по величине $T_{max} = 435-438$ °C попадают в ГЗН [47; 220]. Таким образом, в разрезах палеозоя северного обрамления Западно-Сибирского НГБ (обнажения Полярного Урала на Щучьинском выступе, Западного Таймыра и Нижне-Пурского вала) на основе данных пиролиза по характеристике нефтегенерационного потенциала и распределения УВ-биомаркеров выделены толщи, обладающие благоприятными нефтегенерационными параметрами. Зоны аккумуляции УВ можно ожидать в пределах структур, подобных Нижне-Пурскому валу, где эти породы находятся в ГЗН, а также в других регионах, где эти отложения залегают на значительных глубинах и перекрыты хорошими покрышками [47; 220].



Рисунок 7.18 – Оценка генерационных способностей триасовых отложений Тюменской сверхглубокой скважины СГ–6 [190]) с добавлениями автора по палеозойским отложениям по обрамлению НГБ: 1 – Щучьинский выступ (D₁₋₂) [220]; 2 – Западный Таймыр (C₂-P) [47]

Общая оценка степени термической зрелости и типов ОВ проведена по соотношению изопреноидов и нормальных алканов – график Коннана-Гассоу (Рисунок 7.19) в образцах из ачимовских и нижнесреднеюрских отложений с площадей Ямала (аналитические данные В.А. Скоробогатова). На графике выделены зоны аномально высокой, высокой, умеренной и низкой зрелости ОВ, а также области смешанного, сапропелевого и гумусового ОВ. Основное количество образцов попадает в зону умеренного катагенеза и характеризуется смешанным типом ОВ. По мере увеличения глубины залегания отложений (пл. Восточно Бованенковская, нижняя-средняя юра) степень преобразованности ОВ возрастает (зона высокой зрелости), и тип ОВ становится более сапропелевым. По величине $\Pi/нC_{17}$ существенно выделяется образец из ачимовских отложений с пл. Малыгинская. Он характеризуется меньшей преобразованностью и гумусовым типом ОВ. Об этом же свидетельствует и высокое отношение $\Pi/\Phi = 3,8$. Второй образец из ачимовских отложений с пл. Сядорская по изученным параметрам не существенно отличается от юрских отложений.



Рисунок 7.19 – Отношение изопреноидов и нормальных алканов как показатель степени термической зрелости ОВ пород (Шустер, Пунанова [437])

Для оценки возможной нефте- и/или газоносности обычно используется показатель T_{Max} (максимальная температура выхода УВ из породы при ее прогреве на приборе Рок-Евал), указывающий на стадии эволюции ОВ и генерацию жидких или газообразных УВ. На Рисунке 7.20 показана графическая зависимость значений водородного индекса НІ от T_{Max} с учетом типов ОВ и значений R°. Сравнительный анализ графического материала позволяет локализовать здесь три группы точек. Первая группа, соответствующая ачимовским отложениям и верхам тюменской свиты, характеризуется интервалом T_{Max} от 446 до 457°С, что отвечает зоне «нефтяного окна». ОВ отложений тюменской свиты (вторая группа точек) характеризуется небольшим разбросом величин T_{Max} (от 480°С до 486°С), которая постепенно, по мере увеличения глубин залегания, достигает очень высоких величин – 536°С. Зона генерации газов (пл. Харасавейская). По мере увеличения T_{Max} значения НІ падают, и ОВ классифицируется по этому показательо, как бедное, истощенное, утратившее свои генерационные свойства.



Рисунок 7.20 – Зависимость индекса водорода от T_{max} (площади см. Рисунок 7.19) (Шустер, Пунанова [434])

Выводы, сделанные на основании УВ состава РОВ с привлечением данных пиролиза, подтверждаются при анализе зависимости T_{max} от глубины залегания отложений на различных площадях (Рисунок 7.21). Следует отметить, что характер роста T_{max} с глубиной четко дифференцируется для ОВ пород из отложений ачимовки (обр. 1, 2) и юры – пл. Харасавейская, что связано с неодинаковым градиентом T_{max} и t_{nanco} °С/100 м. Максимальные градиенты отмечены на пл. Харасавейская. Изменение ОВ в ачимовских отложениях на площадях Малыгинская и Сядорская соответствует зоне «нефтяного окна». Можно прогнозировать на глубинах до 3800– 4000 м обнаружение нефтяных скоплений, ниже (до 4500 м) – газоконденсатнонефтяных. Аналогичную картину следует ожидать и на пл. Тарминская, где отложения верхов тюменской свиты попадают в нефтяную зону. ОВ отложений пл. Харасавейская по данным пиролиза преобразовано гораздо существеннее, причем при незначительных увеличениях глубины значения T_{max} резко нарастают. Поэтому на этой площади уже с глубин 3700 м и ниже можно ожидать чисто газовые скопления. ОВ из низов тюменской свиты на пл. Восточно-Бованенковская попадает в зону распространения газоконденсатнонефтяных скоплений.



Рисунок 7.21 – Зависимость Т_{тах} от глубины залегания отложений на различных площадях (площади см. Рисунок 7.19) (Шустер, Пунанова [437])

Сопоставление геохимических оценок по нижне-среднеюрским и триасовым отложениям площадей полуострова Ямал с выводами, которые были получены нами ранее по прогнозной оценке нефтегазоносности глубокопогруженных отложений Надым-Тазовской НГО показало, что отложения верхней части тюменской свиты, детально изученные по материалам сверхглубокой Тюменской скважины (СГ–6), находятся так же, как и на Ямале, на завершающей стадии нефтеобразования, а её низы и нижележащие отложения нижней юры попадают в зону генерации газоконденсатов и газов. Отличия же состоят в том, что глубины проявления ГЗН в этих различных тектонических зонах находятся на совершенно разных отметках. Если на Уренгойском поднятии нижняя граница ГЗН фиксируется на глубине от 4250 м на Уренгойской и Тюменской, а на Самбургской и Геологической площадях до 4750 м, то на Ямале эта граница поднимается существенно выше: до 3000 м для отложений тюменской свиты на пл. Харасавейская и до 3800–4000 м для тюменских отложений на пл. Тарминская и ачимовских отложений на пл. Малыгинская и Сядорская (Шустер, Пунанова [437]).

Катагенез ОВ нижнесреднеюрских отложений на периферии бассейна не превышает градаций начального мезокатагенеза (МК1¹). На большей части территории региона юрские отложения находятся в ГЗН – МК1¹⁻², и в них сосредоточено подавляющее большинство нефтяных залежей (Среднее Приобье, Шаимский район) [212–214; 400–403]. Масштабы эмиграции жидких УВ в этих районах по данным О.И. Бострикова составляют 500–2500 тыс. т/км². На периферии Западно-Сибирского НГБ масштабы эмиграции ниже (от 100 до 500 тыс. тонн) [48].

На основе анализа данных А.Н. Фомина [401; 402] и А.Э. Конторовича и др. [213] по палеотемпературным изменениям ОВ триасового комплекса нами составлена схематическая карта-модель зон нефтегазообразования доюрских отложений Западно-Сибирского НГБ, на которой выделены участки, благоприятные для обнаружения нефтяных, нефтегазоконденсатных и газовых скоплений (Рисунок 7.22).



Рисунок 7.22 – Схематическая карта-модель зон нефтегазообразования доюрских отложений I, II, III – главная зона нефтеобразования; IV – зона легких нефтей и конденсатов; V – зона сухих газов (Пунанова, Шустер [335] на основе карты фактического материала по катагенезу ОВ в кровле осадочных отложений триаса Западно-Сибирского НГБ (Конторович, Фомин и др. [213]; Фомин [402]).

Можно с определенной долей вероятности предполагать, что на значительной территории Западной Сибири эти отложения находятся в ГЗН, и здесь возможны нефтяные скопления: Зауральская область (Шеркалинская площадь), Курганская область (Южно-Мокроусовская площадь), Красноленинский нефтегазоносный район (Омская площадь). В северных районах (юг Большехетской впадины, Средне-Пурский прогиб) отложения достигли высокой зрелости – АК₁₋₃, и здесь прогнозируются скопления легких нефтей, конденсатов, а в низах толщи – сухих газов. Таким образом, мощный доюрский комплекс осадочных отложений, явно прошедший ГФН, может рассматриваться в качестве источника нефтеобразования, что значительно повышает перспективы нефтегазоносности как терригенно-эффузивных отложений триаса, так и образований фундамента.

Стадии термического преобразования ОВ в кровле палеозоя [400; 401] существенно меняются по территории – от градации среднего мезокатагенеза (MK₂) до глубокого апокатагенеза (AK₃₋₅). Наибольший интерес представляет область наименее преобразованного ОВ пород стадии MK₂ ($R^o = 0.85-1.15\%$). Это ОВ из верхнепалеозойских терригенных отложений на северозападе Нарымско-Колпашевской впадины и Межовского срединного массива Нюрольской впадины. На большей части территории впадины осадочные отложения палеозоя до глубин около 4 км находятся в ГЗН, ОВ характеризуется умеренным катагенезом и способно генерировать нефтяные УВ.

По данным Е.А. Костыревой [220], А.Э. Конторовича и др. [203; 204], в составе рассеянного ОВ палеозоя юго-востока Западно-Сибирского НГБ присутствуют углеводороды биомаркеры (нормальные и изопреноидные алканы, стераны, гопаны, моретаны, три- и тетрацикланы), а в эрозионно-тектонических выступах палеозоя (зона контакта) и внутрипалеозойских резервуарах нефти палеозойского генезиса, степень катагенеза которых соответствует градациям MK₁²–MK₂. Все это свидетельствует о благоприятных для нефтеобразования катагенетических условиях и, что очень важно, о возможности сохранения скоплений УВ в изученных отложениях палеозоя.

Основываясь на различной интенсивности протекания процессов палеопрогрева осадочных толщ Западно-Сибирского НГБ в зависимости от глубины и возраста консолидации фундамента, изученных А.Э. Конторовичем, А.Н. Фоминым и др. [213], нами прогнозируются глубины протекания процессов генерации УВ в соответствии с R° (Рисунок 7.23). Для области распространения добайкалид, к которой относится Приенисейская часть мегабассейна, участки Мансийской синеклизы, Сургутского и Нижневартовского сводов, и для которой характерен низкий температурный градиент и медленное нарастание катагенеза ОВ с глубиной, нижние границы генерации нефти составляют 4200 м, а легкой нефти и конденсатов – 5200 м. Для области рас-

пространения герцинид и каледонит, широко развитых на территории региона, глубины генерации нефти – 3650 м, а конденсатов – 4400 м.



Рисунок 7.23 – Области палеопрогрева, связанные с различным возрастом консолидации фундамента (по Конторовичу, Фомину и др. [213]) и глубины генерации нафтидов (ГЗН – главная зона нефтеобразования; ЗЖГ и ГК – зона жирных газов и газоконденсатов; ЗГ – зона сухих газов) (Пунанова, Шустер [335])

В областях расположения триасовых рифтов, крупных гранитных массивов или флюидопроводящих разломов в фундаменте, например, Шаимского свода, где нарастание катагенеза с глубиной происходит наиболее интенсивно, глубины вероятностного обнаружения УВ скоплений значительно меньше – для нефти 3200 м, а для газоконденсатов – 4050 м. Возможно, с различным возрастом консолидации фундамента и, следовательно, с различной интенсивностью прогрева толщ в бассейне связана трактовка участия собственно палеозойских отложений в процессах нефтегазообразования. Наиболее высокие генерационные характеристики нефтегазопроизводящих толщ можно ожидать в областях с добайкальским фундаментом, а в областях жесткого палеопрогрева основными нефтегенерационными толщами будут юрские (Пунанова, Шустер [335]) (Таблица 7.10).

231

Таким образом, несмотря на неоднозначную трактовку многими исследователями генерационных возможностей палеозойских и доюрских осадочных отложений, проведенное обобщение свидетельствует об отсутствии геохимических факторов, препятствующих нефте- и газообразованию как в собственно палеозойских отложениях, где обнаруживаются скопления УВ in situ, так и в вышележащих юрских и палеозойских отложениях, являющихся нефтегазоматеринскими, облекающих выступы фундамента и поставляющих нефть в коллектор-фундамент. Наиболее вероятно обнаружения скоплений УВ в юго-восточной части Западно-Сибирского НГБ, а также в Ханты-Мансийской впадине и на Нижне-Пурском валу.

Цикл консолидации фунламента	Основные области распространения	Температур- ный гралиент	Вероятные нижние грани- цы генерации, м			
4)	Farmboorbarrer		нефти	легкой нефти и газоконденсатов		
Добайкальский	Приенисейская, часть Мансийской синеклизы, Сургутский и Нижневар- товский своды	низкий	4200	5200		
Герцинский, каледонский	Центральная и юго- восточная части Западной Сибири	средний	3650	4400		
Триасовые рифты, гранитоидные мас- сивы и флюидопро- водящие разломы в фундаменте	Шаимский, Красноленинский и др. своды	интенсивный	3200	4050		

Таблица 7.10 – Предполагаемые глубины протекания процессов нефтегазообразования (разработана Пунановой на основе [213])

Важной задачей является количественная оценка перспектив нефтегазоносности невскрытой части разреза доюрского комплекса по каждому объекту, где фундамент вскрыт только в верхней части, и, опираясь на системный анализ полученных результатов, дать предложение очередности ввода локальных структур в поисково-разведочное бурение (в доразведку). Для оценки выбрана центральная часть Ханты-Мансийского автономного округа, так как здесь уже открыты залежи нефти и газа в фундаменте. Кроме того, в региональном плане эта территория характеризуется благоприятным рифтогенным геодинамическим режимом, повышенным тепловым потоком, наличием пород-коллекторов в разрезе фундамента (в сверхглубоких скважинах СГ–6 и СГ–7) и благоприятной геохимической характеристикой разреза, по крайней мере, не препятствующей генерации УВ и формированию их залежей [142; 214; 220; 373 и др.]. Для решения поставленной задачи – выбора очередности ввода структур в доразведку невскрытой части разреза фундамента, нами отобрано 78 разведочных площадей, приуроченных, главным образом, к Северо-Сосьвинской антиклинали, Шаимскому и Красноленинскому сводам и Нюрольской впадине, где зафиксированы притоки УВ в зоне контакта осадочные породы – фундамент.

Методический подход к решению подобных задач основан на системном анализе, позволяющем провести многокритериальную оценку выбора рациональной последовательности разбуривания структур. С целью реализации такого подхода используется модель «Выбор», разработанная во Всесоюзном научно-исследовательском институте системных исследований ВНИИСИ в 1987 г. (Швембергер и др., 1987). Для решения поставленной задачи необходимо установить набор основных критериев и факторов, определяющих геологические и геохимические особенности размещения перспективных нефтегазоносных структур, определить различные измерители каждого критерия. Набор критериев и их оценка базируются на геологогеохимических материалах, полученных нами в результате проведенных исследований по Западной Сибири и описанных в предыдущих разделах (Шустер, Пунанова [436]; Пунанова, Шустер [335]), и построенных картах по ряду основных параметров, позволяющих прогнозировать нефтегазоносность фундамента в зонах нефтегазонакопления и на отдельных локальных структурах. На данном этапе изученности фундамента были отобраны геологические и геохимические показатели, которыми охарактеризованы большинство изучаемых объектов [436; 434].

Для оценки нефтегазогенерационных возможностей доюрских отложений на первой стадии исследований и для расчетов оценки вероятности объектов нами были выбраны два параметра: содержание Сорг, определяемое аналитически в породе, и величина масштабов нефтеобразования УВ [481]. Последняя величина – это суммарный продукт расчета, охватывающий многие геохимические характеристики разреза. По выбранным геохимическим показателям, включенным, кроме других геологических и геофизических показателей, в математическую обработку подсчета, нами построены карты зональности распределения Сорг и интенсивности эмиграции жидких УВ в породах леонтьевского горизонта (Рисунки 7.24; 7.25; аналитический материал заимствован у О.И. Бострикова и др. [48]). В поле нашей интерпретации, таким образом, включена как начальная характеристика осадочных бассейновых отложений (содержание OB), так и результирующая величина процесса нефтеобразования – интенсивность эмиграции жидких УВ.

В связи с отсутствием достаточного материала по экспериментальным исследованиям керогена отложений зоны контакта и коры выветривания фундамента (т.е. собственно палеозойских или эффузивно-осадочных отложений триаса), и принятием многими исследователями версии о возможности перетока микронефти из контактирующих с выступами фундамента осадочных нижне-среднеюрских отложений, использование параметров по геохимии ОВ пород и нафтидов юрского возраста в данной ситуации мы считаем весьма правомерным.



Рисунок 7.24 – Схематическая карта-модель зональности распределения С_{орг} в породах леонтьевского горизонта (J₂) Западно-Сибирского НГБ (Шустер, Пунанова [436] по материалам О.И. Бострикова и др. [48]; остальные условные обозначения см. Рисунок 7.26)



Рисунок 7.25 – Схематическая карта-модель зональности масштабов нефтеобразования (интенсивность эмиграции жидких УВ в тыс. т/км²) в породах леонтьевского горизонта (J₂) Западно-Сибирского НГБ (Шустер, Пунанова [436] по материалам О.И. Бострикова и др. [48]; остальные условные обозначения см. Рисунок 7.26)

Проведенные модельные расчеты степени благоприятности нефтегазоносности невскрытой части фундамента показали, что наиболее перспективными первоочередными структурами для доразведки являются разведочные площади Красноленинского свода. Результирующие материалы отражены на схематической карте-модели (Рисунок 7.26).



Рисунок 7.26 – Схематическая карта-модель перспективных территорий по результатам математического моделирования (Шустер, Пунанова [436]) И зон проявления высокопреобразованного эпигенетичного миграционного битумоида (разработана автором); использованы материалы Запивалова [155; 157]; Клещёва и Шеина [194]; Суркова и др. [375] Условные обозначения: 1 – граница Западно-Сибирского мегабассейна в верхнем (J-Kz) этаже нефтегазоносности; 2 – границы нефтегазоносных и возможно нефтегазоносных бассейнов в нижнем (доюрском) этаже нефтегазоносности; 3-5 - залежи в нижнем (доюрском) этаже: 3 нефти, 4 – конденсата, 5 – газа; 6 – нефтепроявления; 7 – газопроявления; 8 – первоочередные объекты (по результатам оценки перспектив фундамента по 78 объектам – месторождения с указанием типа флюидов (н – нефть; нгк – нефтегазоконденсат; г – газ; гк – газоконденсат) и стратиграфической приуроченности (PZ – палеозой; к.в. – кора выветривания) и площади: 8 – Рогожниковское, н, РZ; 9 - Средненазымское, н, РZ; 38 - Ханты-Мансийское, н, РZ; 44 -Горелая; 65 – Унлорская; 68 – Айторская; 69 – Каменная); 9 – вероятная зона проявления миграционного высокопреобразованного битумоида.

Возможно нефтегазоносные бассейны, образованные в рифейско-палеозойском цикле геодинамической эволюции: І – Туруханский; ІІ – Верхнехетский; ІІІ – Ханты-Мансийский; IV – Усть-Тымский; V – Нюрольский (Межовский); VI – серия небольших по размерам бассейнов;

236

возможно нефтегазоносных бассейнов, образованных в позднепермско-триасовый цикл: VII – Ямальский; VIII – Южно-Таркосалинский.

Месторождения УВ в нижнем (доюрском) этаже с указанием типа флюида и стратиграфической приуроченности: 1 – Новопортовское, нгк, РZ; 2 – Северо-Алясовское, г, к.в.; 3 – Южно-Алясовское, г, к.в.; 4 – Березовское, г, к.в.; 5 – Чуэльское, г, к в.; 6 – Сыскосыньинское, г, РZ+к. в.; 7 – Красноленинское, нгк, PZ+к. в.; 8 – Рогожниковское, н, PZ; 9 – Средненазымское, н, PZ; 10 – Иусское, нгк, РZ; 11 – Даниловское, нг, РZ+к.в.; 12 – Убинское, н, РZ; 13 – Среднемулымьинское, н, РZ+к. в.; 14 – Тальниковское, н, РZ+к. в.; 15 – Карабашское, г, РZ+к. в.; 16 – Мулымьинское, н. к.в.; 17 – Мартымья–Тетеревское, н. к.в.; 18 – Северо-Варьеганское, нг, PZ+к.в.; 19 – Советское, н, PZ+к.в.; 20 – Вахское, н, PZ; 21 – Чкаловское, нгк, PZ+к. в.; 22 – Речное, ГК, РZ+к. в.; 23 – Лугинецкое, нгк, РZ+к. в.; 24 – Фестивальное, н, РZ+к.в.; 25 – Северо-Останинское, н, PZ+к. в.; 26 - Селимхановское, н, PZ+к.в.; 27 - Урмановское, н, PZ+к.в.; 28 -Южно-Тамбаевское, нгк, РZ; 29 – Герасимовское, нгк, РZ+к.в.; 30 – Арчинское, нгк, РZ; 31 – Нижнетабаганское, н, PZ; 32 – Южно-Табаганское, н, PZ; 33 – Северо-Калиновое, нгк, PZ; 34 – Калиновое, нгк, PZ; 35 - Солоновское, н, PZ; 36 - Малоичское, н, PZ; 37 - Восточное, н, PZ; 38 -Ханты-Мансийское, н, РZ; 39 – Вархтарское, н, РZ; 40 – Останинское, нгк, РZ+к. в.; 41 – Верхнекомбарское, гк, РZ+к.в. Площади с притоками нефти, газа и конденсата из пород нижнего (доюрского) этажа: 42 -

Площади с притоками нефти, газа и конденсата из пород нижнего (доюрского) этажа: 42 – Тугиянская; 43 – Урьевская; 44 – Горелая; 45 – Западно-Лугинецкая; 46 – Медведевская; 47 – Бованенковская; 48 – Яхлинская; 49 – Ловинская; 50 – Еллей-Игайская; 51 – Деминская; 52 – Северо-Игримская; 53 – Южно-Игримская; 54 – Горная; 55 – Шухтунгорская; 56 – Верхнелемьинская; 57 – Лемьинская; 58 – Картопьинская; 59 – Потанайская; 60 – Семивидовская; 61 – Толумская; 62 – Филлиповская; 63 – Западно-Мортымьинская; 64 – Восточно-Тетеревская; 65 – Унлорская; 66 – Южно-Тетеревская; 67 – Трехозерная; 68 – Айторская; 69 – Каменная; 70 – Межовская; 71 – Черемшанская; 72 – Веселовская; 73 – Северо-Васюганская; 74 – Чебачья; 75 – Назинская; 76 – Усть-Тымская; 77 – Сельвейкинская; 78 – Лемок.

На схеме приведены 78 объектов, выбранных для использования при математическом границы нефтегазоносных ΗΓБ моделировании, И возможно В доюрском этаже нефтегазоносности Западной Сибири [155; 157; 194; 375] и первоочередные объекты по моделирования. Ha этой результатам математического схеме ΜЫ показали зону распространения ОВ из отложений баженовской свиты, характеризующуюся низкими содержаниями ванадия и Vp или полным отсутствием последних (на основе Рисунков 7.8 и 7.9, раздел 7.2). Как отмечалось нами ранее при исследовании ОВ баженовских отложений Западно-Сибирского НГБ (см. раздел 7.2), битумоиды в этой выделенной зоне характеризуются высокими стадиями преобразования, и, вероятно, мигрировали из нижних высокопрогретых горизонтов бассейна. Протягивается зона через Юганскую впадину, Колтогорский прогиб, Салымское поднятие и далее на северо-запад. Территория высокопреобразованного ОВ соответствует распространению триасовых рифтов, гранитоидных массивов И флюидопроводящих разломов в фундаменте [402]. По данным бассейнового моделирования, проведенного А.В. Ступаковой и др. [373], триасовый рифтогенез и последующее развитие бассейна привели к наличию глубинных региональных разломов, благоприятных для вертикальной миграции флюидов. Эта зона практически совпадает с перспективной зоной нефтеносности доюрских отложений по результатам математического моделирования и с существующей нефтеносностью Ханты-Мансийского и Нюрольского регионов.

Таким образом, принимая во внимание большую состоявшуюся продуктивность нижнесреднеюрских отложений и благоприятную геохимическую обстановку доюрских отложений Западно-Сибирского НГБ (относительно высокое содержание С_{орг} и ХБА, высокий реализовавшийся генерационный потенциал, умеренная и достаточная катагенетическая прогретость недр), с учетом МЭ характеристик ОВ пород и нефтей, и в комплексе с другими геологическими предпосылками – коллекторами и покрышками, изучаемые отложения можно рассматривать как высокоперспективный объект для открытия в нем месторождений нефти и газа.

7.4. Микроэлементы при оценке и выявлении миграционных нефтей (экспериментальные исследования)

Микроэлементные показатели дают ценную информацию при изучении изменения состава нефтей в процессе их миграции, а также при определении направлений и условий миграции УВ систем в недрах. Значительное сходство МЭ состава нефтей различных структурных этажей бассейна может свидетельствовать о вертикальной миграции из нижележащих пластов в вышележащие по разломам или через проницаемые экраны. Миграция нефти по порам и тонким трещинам сопровождается сорбцией породами ее полярных, высокомолекулярных соединений. В результате этих процессов нефти на путях миграции облегчаются, теряют часть асфальтовосмолистых компонентов и связанных с ними МЭ, а концентрация МЭ, приуроченных к легким фракциям в нефти практически не меняется либо возрастает. Таким образом, процессы миграции по-разному влияют на содержание МЭ, и по соотношению и содержанию некоторых из них можно получить информацию об миграции УВ систем. Ряд исследователей ссылается на привлечение МЭ характеристики нафтидов для диагностики мигрирующих нефтей [224; 412; 454; 458; 472], однако особенности изменения МЭ состава нефтей при миграции изучены недостаточно глубоко, а высказываемые положения не подкреплены необходимыми доказательствами модельных исследований. Нами были проведены экспериментальные работы, задача которых состояла в выявлении изменения содержания МЭ и их соотношений в нефти при ее фильтрации через модели пластов. Было изучено влияние на МЭ состав нефти типа и качества фильтруемых нефтей, вещественного состава и влажности фильтрующих сред, физических параметров фильтрации и минерализации пластовой воды.

Для проведения работ по фильтрации была разработана специальная установка из кварцевого стекла, позволяющая создавать в системе повышенные температуры и давления, лишенная металлических узлов, т.к. ранее было зафиксировано загрязнения нефтей металлами при контакте с металлическим прибором (Пунанова [312; 313]; Жарков [148]; Жарков, Пунанова и др. [149]; Чахмахчев, Пунанова и др. [421]). Для оценки изменения физических и химических свойств фильтратов автором выполнены аналитические экспресс-исследования: люминесцентно-капиллярный анализ фильтратов, определение физической и оптической их плотностей и показателя преломления. На основании этих аналитических данных отбирали наиболее измененные в процессе фильтрации пробы для исследования МЭ и компонентного состава (около 250 проб). Во Французском институте нефти в плане совместного сотрудничества были исследованы 25 фильтратов с применением тонкослойной хроматографии для выделения ароматических, насыщенных УВ и гетероатомных компонентов, а также газожидкостной хроматографии насыщенных метано-нафтеновых УВ. Содержание в 60 образцах V, Ni, Co, Cu, Cr, Al и Zn определяла Г.М. Рябова на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer (модель 503) с графитовой кюветой. Условия проведения опытов и коллекторские свойства смесей приведены в Таблице 7.11, а результаты моделирования отображены в Таблице 7.12.

Пористость смесей изменялась от 32,2 до 0,3 мкм². Сорбционная способность определялась как отношение объема нефти, сорбированной на смеси, к объему последней. Поскольку Vp, так же, как и основная часть МЭ нефтей, связана с тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами, были исследованы также закономерности изменения концентраций и структурных особенностей Vp при моделировании (Чахмахчев, Жарков, Буркова, Пунанова и др. [415]). Состав Vp был охарактеризован следующими параметрами: общей концентрацией Vp, количественным соотношением основных гомологических рядов М-2/М, величиной индекса алкилирования, относительным количеством неполярных порфиринов. Идентификация порфириновых комплексов проводилась в Томском институте нефти.

Эксперименты показали, что наиболее контрастные преобразования в составе нефти проявились при ее фильтрации через смесь К (смесь песка с гидрослюдой). В первом же фильтрате вследствие сорбции на частицах пород тяжелых компонентов нефти уменьшаются оптическая (в 22 раза), физическая (с 0,866 до 0,825 г/см³) плотности, показатель преломления, содержания асфальтово-смолистых компонентов (от 12,8 до 4,6%), ароматических УВ (от 30 до 18,4%). Одновременно с этим происходит увеличение содержания масел, насыщенных УВ: с 57,4 до 77%, а их отношение к ароматическим УВ увеличилось до 4,2%. Хроматографический эффект, сопровождающийся изменением компонентного, УВ и МЭ состава фильтратов, ведет также к направленному изменению изотопного состава углерода фильтрующейся нефти (Чахмахчев, Жарков, Пунанова, Фонин [416]). Так, при фильтрации нефти через смесь К изотопный состав углерода δ^{13} С в начальных фильтратах становится легче по сравнению с δ^{13} С исходной нефти изменяясь от -2,86 до -3,02 (в ‰) [416]. В процессе фильтрации значительно меняется МЭ состав нефтей.

Параметры фильтрации		Литологические смеси*									
	A	С	Б	K	В	KI	Н				
Объём смеси (м), см ³	790	786	775	984	720	718	721				
Высота столба, см	92	92	91	78	98	79	80				
Эффективная пористость, %	38,0	33,0	37,0	34	18,2	37,6	27,7				
Проницаемость, мкм ²	33,2	0,3	2,5	0,9	1,4	_	_				
Влажность, %		цушно-о	сухие с	13	Возд сухие	ушно- е смеси					
Начальный объём нефти, (б), см ³	700	600	600	600	800	900	700				
Температура, °С	22	21,5	21,5	22	23	30	50				
Время просачивания нефти через колонку, мин.	56	800	400	380	215	470	4110				
Давление, 10 ⁻¹ МПа	0,21	1,56	0,40	0,65	2,13	1,3	3,7				
Объём нефти, профильтровав- шейся через смесь (в), см ³	620	394	419	368	744	668	500				
Объём сорбированной нефти (а) (а=б-в), см ³	80	206	181	232	56	232	200				
Количество нефти, оставшейся в колонке (а:б)×100%	11,4	34,3	30	38,7	7,0	25,8	28,6				
Сорбционная способность смеси (а:м)×100%	10,1	26,2	23,4	23,6	7,7	32,3	27,7				
Исходная нефть: месторождение Нижняя Омра, № скважин	345	345	345	345	345	57	57				

Таблица 7.11 – Условия проведения опытов по фильтрации и коллекторские свойства смесей (Чахмахчев, Пунанова, Жарков и др. [421])

Примечание* *А* – чистый кварцевый песок; *С*, *H* – смесь песка с известняком (7,5:2,5); *B* – смесь песка с тремя глинами – аскангелем, каолином, гидрослюдой (85:15); *B*, *K*, *KI* – смесь песка с гидрослюдой (85:15).

Содержание V, Ni и Co существенно уменьшается в фильтратах, варьируя параллельно с изменением плотности фильтратов и их компонентного состава. Этим, кстати, подтверждается связь V, Ni и Co с тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами. Содержание меди, связанной с масляными компонентами, в первых фильтратах возрастает вместе с процессом осветления нефтей. В связи с различным поведением отдельных МЭ в процессе фильтрации закономерно изменяются и некоторые их соотношения.

Смесь	Смесь $N_{\underline{N}}$ $\underline{*V}_{\underline{H}}$ Оп		Оптичес-	Физич. Содержание, %			Содержание, г/т									
**	* фильт- V_{π} рата	кая плот- ность	плотн. г/см ³	*** C+A	Аром. УВ (А)	Насыщ. УВ (Н)	H/A	V	Ni	Co	Cu	V/N1	V/Cu	N1/Cu	Co/Cu	
Исхо	одная нефт скв. 345	гь,	0,200	0,866	12,8	29,87	57,36	1,92	10,0	2,4	0,5	0,4	4,2	25,0	6,0	1,2
A	1 12	0,08 1,9	0,177 2,14	0,865 0,866	13,7 13,9	28,51 29,06	57,82 57,01	2,03 1,96	11,3 12,8	3,4 4,0	0,5 0,4	0,4 0,2	3,3 3,2	28,2 64,2	8,5 20,0	1,2 2,0
G	1	0,03	0,062	0,861	11,3	25,00	63,56	2,53	5,2	1,4	0,09	0,2	3,7	26,0	7,0	0,4
C	6 10	0,4 1,1	0,164 0,187	0,866 0,866	14,1 13,8	28,72 30,08	57,16 56,05	1,99	12,8 12,8	3,4 3,4	0,09 0,2	0,4 0,3	3,8 3,8	32,0 42,7	8,5 11,3	0,2 0,7
	1	0,03	0,039	0,849	5,9	30,51	63,55	2,08	0,5	0,02	0,15	1,0	25,0	0,5	0,03	0,1
Б	6	0,4 1.4	0,160	0,862	13,1	28,63	58,28 59.63	2,04	11,3 12.0	2,3 2 4	0,3	0,9 0.5	4,9 5.0	12,5 24.0	2,6 4 8	0,3
	15	0.01	0,204	0,000	12,0	18.43	76.00	2,10	12,0	2,7	0,4	0,5	5,0	24,0	-,0	0,0
К		0,01	0,009	0,823	4,0	30.77	64 94	2 11	_ 5 9	04	0.05	0.7	147	- 84	0.6	0.07
T	12	0.8	0.195	0.867	12.5	31.39	56.17	1.79	14.0	2.6	0.3	0,7	5.4	35.0	6.5	0.7
	1	0,04	-)	0,867	_		_	_	12,8	3,0	0,02	0,5	4,3	25,6	6,0	0,4
В	12	1,5	-	0,868	_	_	_	_	12,0	3,4	0,02	0,8	3,5	15,0	4,2	0,2
	18	2,5	_	0,870	_	_	_	_	12,8	3,6	0,02	0,7	3,6	18,3	5,1	0,3
Исходна	я нефть, с	скв. 57	1,00	0,843	7,1	23,90	74,0	3,10	7,0	1,7	0,4	0,9	4,1	7,8	1,9	0,4
	1	0,02	-	-	4,5	16,33	81,10	4,96	0,8	O,03	0,02	1,0	26,7	0,8	0,03	0,02
KI	14	0,7	0,700	0,834	6,4	24,50	73,30	2,99	2,6	0,6	0,3	0,5	4,3	5,2	1,2	0,6
	22	2,3	0,850	0,836	6,9	25,00	72,40	2,90	4,9	1,1	0,4	0,8	4,4	6,1	1,4	0,5
	1	0,01	0,670	0,842	4,7	20,50	77,10	3,76	1,8	0,2	0,1	0,3	9,0	6,0	0,7	0,3
H	8	0,8	0,970	0,855	5,2	23,02	74,7	3,24	7,9	2,0	0,1	0,5	4,0	15,8	4,0	0,2
	13	2,0	0,950	0,845	5,7	24,90	75,90	3,05	5,7	2,4	0,1	0,7	2,4	8,1	3,4	0,1

Таблица 7.12 – Изменение свойств нефтей при их фильтрации через различные типы пластов (Чахмахчев, Пунанова, Жарков и др. [421])

Примечание.*V_н/V_п – отношение объёма нефти, профильтровавшейся через смесь, к объёму пор породы; **смеси: *A* – чистый кварцевый песок; *C*, *H* – смесь песка с известняком (7,5:2,5); *B* – смесь песка с тремя глинами – аскангелем, каолином, гидрослюдой (85:15); *B*, *K*, *K1* – смесь песка с гидрослюдой (85:15); замеры оптической плотности нефти из скв. 345 произведены при длине волны излучения 600 нм, а из скв. 57 – при длине волны 380 нм; *** сумма смол и асфальтенов; – замеры не проведены.

Например, заметно возрастают отношения V/Ni в первых фильтратах, полученных из песчано-глинистых моделей, а при перемещении нефти через песчано-известковистые смеси величина этого отношения остается практически неизменной. Отношения Ni/Cu, V/Cu и Co/Cu в профильтровавшихся нефтях резко убывают.

На Рисунке 7.27 показан характер приближения при миграции указанных соотношений концентраций МЭ в фильтратах к исходным в нефтях. По оси абсцисс отложено отношение объема профильтровавшейся нефти к объему пор породы, а по оси ординат сопоставлены отношения концентраций МЭ в фильтратах и в исходных нефтях. Если величина этого соотношения равна единице, то это означает, что фильтрат по данному критерию не отличается от исходной нефти.



Рисунок 7.27 – Характер приближения отношений некоторых металлов в фильтратах к исходным в нефтях в процессе фильтрации (Чахмахчев, Пунанова, Лосицкая [422]) Кривые отношений: 1 – V/Ni ф; 2 – Ni/Cu ф; 3 – V/Cu ф; 4 – Co/Cu ф

И. $1 - V/Ni \phi$, $2 - Ni/Cu \phi$, $3 - V/Cu \phi$, $4 - Co/Cu \phi$ V/Ni н Ni/Cu н V/Cu н Co/Cu н

(в числителе отношение МЭ в фильтрате, в знаменателе – в исходной нефти); Vh/Vn – отношение объема профильтровавшейся нефти к объему пор породы; С – шкала отношений МЭ.

В первых фильтратах отношение V/Ni возрастает почти в 6 раз, а отношения V/Cu, Ni/Cu, Co/Cu резко уменьшаются почти на два порядка благодаря резкому снижению числителя и увеличения знаменателя. С течением времени после прохождения через породу нефти в количествах, равных одному-двум объемам пор пород, фильтраты по MЭ составу приближаются к MЭ составу исходной нефти. Аналогично описанным происходят изменения порфириновых соединений: общее содержание Vp в профильтровавшейся нефти существенно ниже, чем в исходной; первые фильтраты обогащены неполярными Vp; по мере фильтрации происходит приближение этих величин к исходным значениям и значительно уменьшается доля порфириновых структур с изоциклическим кольцом (отношение M-2/M уменьшается) [415].

Таким образом, характер изменения МЭ, компонентного, УВ и изотопного состава нефти при ее фильтрации контролируется литологическими особенностям коллектора, его влажностью, типом нефти и ее количеством, профильтровавшимся через поровый объем пласта (Таблицы 7.11 и 7.12). Однако, в природных условиях при латеральной миграции процесс сглаживания концентраций элементов, вероятно, не происходит, так как отношение объема нефти, заполняющей ловушку, к объему пор пород, через который прошла нефть, чтобы образовать залежь, в грубом приближении, при условии постоянства мощности пласта и его коллекторских свойств, можно приравнять к отношению площади залежи к площади нефтегазогенерирования, которое всегда меньше единицы.

Эксперименты показали, что отношения концентраций V/Ni, V/Cu, Ni/Cu, Co/Cu, изменения значений которых носит в разных нефтях вполне закономерный характер, могут служить информативными геохимическими показателями процессов как первичной, так и вторичной миграции. Данные лабораторного моделирования приводят к заключению о возможно слабых эффектах сорбционной дифференциации нефтей при их латеральной миграции в пористой среде водонасыщенных коллекторов. Следует предположить, что процессы адсорбционной хроматографии могут оказаться максимально информативными при оценке вертикальных перемещений нефти через полупроницаемые глинистые экраны, разделяющие продуктивные горизонты. Геохимические показатели описанных выше явлений следует использовать при изучении состава нефтей многопластовых месторождений.

Указанные критерии были апробированы нами на нефтях месторождений Прикумско-Сухокумской зоны поднятий Восточного Предкавказья (см. раздел 7.2). Содержания V, Ni и Co в нефтях уменьшаются от юрских к меловым отложениям соответственно в следующих диапазонах 0,78–0,37; 0,1–0,02; 0,01–0,002 г/т, содержание Cu незначительно возрастает от 0,003 до 0,005 г/т. Снизу вверх по разрезу величины соотношений V/Cu, Ni/Cu и Co/Cu резко уменьшаются соответственно от 26, 30 и 4 до 7,3, 3,0 и 0,3 [422]. Кроме того, полученные показатели были использованы нами при изучении нефтей Западно-Сургутского месторождения, расположенного на Сургутском своде Западной Сибири. Промышленная нефтеносность на этой площади связана с пластами валанжин-готеривских отложений нижнемелового возраста. По геологическим данным формирование залежей в пластах БС₁ и БС₂₊₃ этой площади предполагается за счет латеральной миграции УВ с юго-запада на северо-восток [415]. Характер распределения Vp, а именно содержание неполярных компонентов и индекс алкилирования, величины которых увеличиваются с юго-запада на север-восток, подтверждают вероятную латеральную миграцию УВ в северо-восточном направлении со стороны Ханты-Мансийской впадины.

Приведенные результаты свидетельствуют о возможности и эффективности использования МЭ критериев при диагностике процессов миграции УВ систем в недрах.

7.5. Особенности микроэлементного состава нефтей и конденсатов как критерии их различия

Проведенная в разделе 2.2 классификация МЭ по их приуроченности к фракциям и определенным компонентам нефтей позволяет считать, что при переходе от тяжелых нефтей к легким и далее к конденсатам меняется как содержание МЭ (оно значительно убывает), так и порядок их концентрационного распределения: в конденсатах существенное значение приобретают элементы, концентрирующиеся в легких фракциях. Факт наличия МЭ в легких фракциях нефтей позволяет привлекать МЭ характеристику для сопоставления нефтей и конденсатов в целях выявления их генетических особенностей и практического использования.

Было исследовано и сопоставлено распределение МЭ в газоконденсатах и нефтях Западной Сибири, в УВ флюидах Туркмении, Прикаспия, Новой Зеландии и некоторых других регионов [31; 32; 229; 288; 289; 366; 395; 468]. Анализ фактического материала по распределению МЭ в конденсатах свидетельствует о том, что существуют две группы газоконденсатных систем, различающихся по концентрациям МЭ, и связано это, скорее всего, с типом исходного OB.

Определение МЭ в конденсатах сопряжено с большими методическими трудностями, поэтому к настоящему времени банк данных по содержанию МЭ в конденсатах все еще ограничен. Впервые Э.В. Курганской и И.С. Старобинцем [229; 366] методом нейтронноактивационного анализа было проведено детальное изучение конденсатов и нефтей Туркмении. Несмотря на практически отсутствие асфальтово-смолистых веществ, в конденсатах были найдены те же элементы, что и в нефтях, но в значительно меньших концентрациях. В Таблице 7.13 показано распределение МЭ в нефтях и конденсатах Западной Туркмении (плиоцен) и Аму-Дарьинской впадины (верхняя юра). Все исследованные МЭ по их содержанию в конденсатах разделены на три группы [366; 368]:

 \Rightarrow (> 5) × 10⁻⁵% – значимые концентрации Fe, Cr, K, Cl, Br, I;

 \Rightarrow (1–5) × 10⁻⁵% – средние концентрации Rb, Cr, Mn, Na, Co, Zn, Cu;

 \Rightarrow (< 1) × 10⁻⁵% – низкие концентрации Hg, Sb, Sc, Cs.

Изменения содержаний МЭ в конденсатах зависят от ряда причин. В их числе: концентрации МЭ в нефтях, с которыми контактируют конденсатные залежи, доля низкокипящих УВ фракций, термобарические условия залегания газоконденсатов и др. Близкая картина распределения МЭ в нефтях и конденсатах характерна для платформенной части Средней Азии, где преобладают газоконденсатные залежи с небольшими нефтяными оторочками. В то же время, несмотря на существование параллелизма в характере распределения МЭ в нефтях и конденсатах, наблюдаются отличия по соотношению концентраций отдельных пар МЭ с близкими химическими свойствами, но с различной атомной массой (Таблица 7.13). Например, в конденсатах Аму-Дарьинской впадины, по сравнению с нефтями, концентрируются I, K, Fe, Zn, а в нефтях соответственно Br, Na, Ni, Rb.

Таблица 7.13 – Средние соотношения МЭ в конденсатах и нефтях Средней Азии [366; 368]

Регион	Возраст	флюид	Br/I	K/Na	Fe/Co	Fe/Ni	Ni/Co	U/Ni
Западная	плиоцен,	конд.	4,7	60	25	11	2,3	0,66/
Туркмения	н. красноцвет	нефть	0,17	10	50	3,7	192	0,27
Аму-Дарь-	нижний мел	конд.	0,24	200	185	_	_	_
инская		нефть	1,9	39	510	_	—	—
впадина	верхняя юра	конд.	5,1	4,9	8,4	50	0,17	1,0
		нефть	18,0	2,6	154	4	56	0,19

Как и следовало ожидать из распределения МЭ по нефтяным фракциям (Чахмахчев, Курганская, Пунанова [417]), такие элементы как V, Ni, Co в конденсатах обнаружены в очень низких концентрациях, тогда как содержания I, Cl, Br, Fe довольно высоки.

Большой спектр МЭ, обнаруженных методом нейтронно-активационного анализа в нефтях и конденсатах Западной Туркмении, Амударьинской впадины (229; 366; 368), а также Северо-Варьеганского месторождения Западной Сибири (см. гл. 7.3), был сгруппирован нами согласно геохимической классификации А.И. Заварицкого (см. гл. 2) и показан на Рисунке 7.28.



Рисунок 7.28 — Распределение микроэлементов в нефтях (сплошная линия) и конденсатах (пунктир) Аму-Дарьинской впадины (а), Западной Туркмении (б) и Западной Сибири (в – палеозой, г – юра) (Пунанова [316])

I. Элементы горных пород – K, Na, Rb, Cs; II. Элементы группы железа – Mn, Fe, Cr, Co, V, Ni; III. Элементы металлические рудные – Zn, Cu, Hg, Pb, W, Au; IV. Элементы металлоидные – Sb, Se, As; V. Галоиды – I, Cl, Br; VI. Редкие элементы – Sc, La, Sm.

Общее содержание МЭ в исследованных УВ флюидах очень низкое. Практически независимо от возраста продуктивных отложений в каждой из выделенных геохимических групп элементов содержание МЭ изменяется от высоких величин до низких, образуя максимумы – K, Fe– Ni, Cu, Se, I–Br, La и минимумы концентраций – Cs, Co–V, Pb–Au, Sb, Sc, I. Для большинства месторождений отмечается симбатная картина распределения содержаний МЭ (с небольшими отклонениями) в нефтях и конденсатах. Сравнение МЭ состава нефтей и конденсатов Западно-Варьеганского месторождения свидетельствует об их генетическом единстве. Известно, что в пределах Западной Туркмении распространены преимущественно вторичные газоконденсатные

246

залежи, образовавшиеся за счет ретроградного испарения в газовую шапку части бензинокеросиновых фракций нефтей. Это важный аргумент в пользу единства генезиса УВ систем в рассматриваемом регионе.

На Рисунке 7.29 в обобщенном варианте нами показано распределение более широкого комплекса МЭ (30 элементов) в нефтях и вторичных газоконденсатных системах Средней Азии, Прикаспия и Западной Сибири (по усредненным данным из работ Бакировой и др. [31; 32]; Надирова и др. [260]; Петренко и др. [288]; Пунановой [318; 319]; Тихомирова и др. [383]). Элементы расположены по убыванию их содержания в нефтях, и кривая изменения концентраций МЭ в нефтях плавно спускается от максимальных величин содержания МЭ (Cl, V, Fe и др.) до минимальных величин содержания МЭ (Ge, Sm–Th).

В рассматриваемую выборку вошли «ванадиевые» нефти, обогащенные МЭ, характеризующиеся отношением V/Ni > 1. Исходя из графика, все обнаруженные в нафтидах элементы по их соотношению в нефтях и конденсатах мы разделяем на три группы.

- I. Элементы, концентрация которых в нефтях существенно выше (более чем на порядок), чем их концентрация в конденсатах V, Na, Ni, Sc, Hg, Cr, Co, Mn, As.
- II. Элементы, концентрация которых в нефтях менее, чем на порядок, выше по сравнению с их концентрацией в конденсатах Cl, Fe, K, Zn, Ba, Cu, Se, Cs.
- III. Элементы, концентрация которых в конденсатах выше, чем в нефтях Sm, Yb, W, Th, Ge, Eu, U, или очень близка Br, I, Rb, Sb, La, Au.

Генетический показатель V/Ni в изученных флюидах не трансформировался и остался выше 1. Первую группу представляют элементы, ассоциированные во флюидах в основном с тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами. Вторая и третья группы объединяют те элементы, которые могут тяготеть к легким компонентам нефтей.

Кроме того, представленные данные свидетельствуют о том, что в конденсатах некоторые МЭ накапливаются в более высоких концентрациях по сравнению с нефтью. Последнее обстоятельство связано с различной растворимостью металлоорганических соединений в сжатых газах [51]. Увеличение содержания определенных элементов в конденсатах можно связать также с ужесточением термобарических условий, когда под действием давления в газоконденсатную смесь переходят все более тяжелые фракции, и, следовательно, и МЭ, содержащиеся в них [261; 262]. Подчеркнем, что выявленные различия флюидов по составу их МЭ проявились при сравнении группы ванадиевых нефтей и вторичных газоконденсатов с нефтяными оторочками.



Рисунок 7.29 – Сравнение микроэлементного состава нефтей и газоконденсатов (Пунанова [318])

Кривые распределения микроэлементов: *1* – в нефтях; *2* – в газоконденсатах; *3* – величина разницы в концентрациях; *4* – группы элементов, в соответствии с характером их распределения в исследуемых нафтидах.

Исходя из характера распределения МЭ в нефтях и конденсатах исследованных НГБ предлагается проводить дифференциацию разрабатываемых систем, используя абсолютные концентрации тех элементов, которые в нефтях и конденсатах различаются более чем на порядок (Таблица 7.14). Кроме абсолютных содержаний МЭ, диагностическими показателями вторичных газоконденсатных залежей могут служить отношения содержаний МЭ: V/Zn, Ni/Zn, V/Cu, Ni/Cu, V/Br, Ni/Br, Co/Zn, Sc/Ba (в числителе элементы, накапливающиеся в тяжелых

компонентах нефтей, а в знаменателе – в легких), которые имеют тенденцию к стабильному снижению от нефтей к конденсатам.

МЭ	Концентра	щия МЭ, %	Тенденция изменения концентрации МЭ			
	В нефтях	В конденсатах	(от нефтей к конденсатам)			
V, Ni, Na	10-3-10-2	10-5-10-4	Уменьшение			
Hg	$10^{-4} - 10^{-3}$	10-6-10-5	Уменьшение			
Sc	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10-7-10-6	Уменьшение			
Cr	10-5-10-4	10-6-10-5	Уменьшение			
Co, As	$10^{-5} - 10^{-4}$	10-7-10-6	Уменьшение			
Eu	$10^{-7} - 10^{-6}$	10-6-10-5	Увеличение			
Ge, Yb, W, Th, Sm	Отсутствуют	$10^{-6} - 10^{-5}$	Увеличение			

Таблица 7.14 – Микроэлементные показатели раздельного прогноза углеводородных флюидов (Пунанова [318])

Совершенно иная картина в распределении МЭ наблюдается при сравнении их концентраций в нефтях и первичных газоконденсатах, генетическим источником которых представлено ОВ растительного происхождения. Характерными регионами указанных УВ систем являются НГБ юго-восточной Азии (дельтовые отложения Индонезии, Новой Зеландии, Китая и др.) (Рисунок 7.30).

Нафтиды этих регионов обеднены МЭ, особенно V и Ni, и по МЭ характеристике являются никелевыми. По сравнению с нефтями, рассмотренными выше, в этих флюидах содержание V уменьшается практически на два порядка, а Ni – на один. Как можно видеть на рисунке, достоверно оценить характерные особенности распределения МЭ нефтей и конденсатов не представляется возможным. Разброс содержаний МЭ в нефтях очень велик, и линия концентраций МЭ в конденсатах попадает в «поле» концентраций элементов в нефтях. Разница в абсолютных концентрациях МЭ в таких нефтях и газоконденсатах до того мала, что она не дает ощутимых различий по МЭ соотношениям между различными по фазовому состоянию типами флюидов.

Исходя из изложенного, на данном этапе исследований проводить распознавание типов УВ флюидов, источником которых явилось гумусовое ОВ, по МЭ составу не эффективно. Установленная специфика такого рода УВ систем требует дальнейшего изучения.

Таким образом, на основании обобщения имеющегося фактического материала по содержанию МЭ в нафтидах различного фазового состояния выявлены их существенные различия, позволяющие проводить дифференциацию месторождений ванадиевых нефтей и вторичных газоконденсатных залежей.



Рисунок 7.30 – Распределение микроэлементов в нефтях и газоконденсатах Новой Зеландии (Пунанова [318]). Построено по аналитическим данным [468].

1 – максимальная концентрация элементов в нефтях; 2 – минимальная концентрация элементов в нефтях; 3 – «поле» концентраций элементов в нефтях; 4 – средняя концентрация микроэлементов в газоконденсатах.

Критерии отличия нефтей и газоконденсатов связаны как с абсолютными концентрациями МЭ, изменяющимися в изучаемых УВ системах более, чем на порядок (например, V, Ni, Cr, Co и др.), либо с отношениями МЭ. В числителе этого отношения элементы, накапливающиеся в тяжелых асфальтово-смолистых компонентах, а в знаменателе – в легких. Различия в МЭ составе газоконденсатов и нефтей могут быть использованы для мониторинга перемещения газонефтяных контуров при разработке газоконденсатных месторождений. Для этого нами предложены следующие отношения: V/Zn, Ni/Zn, V/Cu, Ni/Cu, V/Br, Ni/Br, Co/Zn, Sc/Ba (Рисунок 7.31).



Рисунок 7.31 – Принципиальная схема-модель изменения микроэлементного состава флюидов при разработке газоконденсатнонефтяных месторождений (Пунанова [318]) 1 – газоконденсат; 2 – нефть; 3 – вода; 4 – направление возрастания отношений микроэлементов.

Установлено, что увеличение значений этих соотношений в добываемых конденсатах свидетельствует о приближении нефтяной оторочки (Пунанова [318]). Использование предлагаемых выше соотношений не правомочно при дифференциации УВ флюидов, источником образования которых явилось гумусовое ОВ. В этой связи необходимо проведение более глубоких исследований УВ систем такого генезиса инструментальными методами высокой точности и чувствительности.

Выводы

Методические основы использования информации о микроэлементном составе нафтидов – прикладная металлогения нафтидов – новое научное направление, способствующее повышению эффективности оценки перспектив нефтегазоносности недр. Так сформлировано в работе третье защищаемое положение.

Микроэлементные характеристики в комплексе с физико-химическими свойствами и углеводородным составом нафтидов широко применяются на различных этапах поисковоразведочного процесса в пределах многих НГБ. При освоении бассейнов глубоким бурением анализ особенностей количественного распределения отдельных МЭ и их соотношений в нефтях и ОВ пород даёт возможность диагностировать нефтематеринские свиты, уточнять источник нефтегенерации, проводить корреляцию и дифференциацию нефтей по площади и разрезу, идентифицировать скопления УВ по фазовому состоянию, выявлять условия и направления миграции УВ систем, что в совокупности приводит к повышению эффективности геологогеохимической оценки перспектив нефтегазоносности изучаемого НГБ.

Представленные в Таблице 7.15 микроэлементные показатели природных процессов преобразования нефти при онтогенезе, разработанные нами при экспериментальном лабораторном моделировании, а также при изучении трансформации свойств нафтидов в месторождениях различных НГБ, являются необходимым инструментом при реконструкции условий формирования залежей нефти.

Сформулированные способы применения микроэлементных показателей нафтидов, свидетельствующие о необходимости вовлечения данных о микроэлементном составе нафтидов в общий цикл геолого-геохимических исследований для эффективной оценки перспектив нефтегазоносности и прогноза фазового состояния углеводородных скоплений, являются новым научным направлением – прикладной металлогенией нафтидов.
Topa)					
Природный процесс	Влияние процесса на МЭ состав РОВ, битумоидов и нефтей	МЭ показатели процесса	Тенденция изменения значений показателя	Значение показа нефтей Волго-Ур Печорского НГ Сухокумо не испытавших воздействие	гелей на примере альского, Тимано- Б и Прикумско- ской НГО подвергшихся воздействию процесса
Селиментогенез	Остаточное накопление «биогенных» элементов в ОВ по-	V Ni Zn Cu Fe Co	_	процесса	процесса
		$\begin{array}{c} \mathbf{V}, \mathbf{M}, \mathbf{\Sigma}\mathbf{H}, \mathbf{C}\mathbf{u}, \mathbf{I} \mathbf{C}, \mathbf{C}0, \\ \mathbf{P}\mathbf{h}, \mathbf{C}\mathbf{o}, \mathbf{C}\mathbf{u}, \mathbf{A}\mathbf{s}, \mathbf{M}\mathbf{o} \end{array}$			
	род	$\Lambda_{\alpha} \downarrow Br B \mu \mu n$			
осадках)		Ад, I, DI, D и др. V Мо. Со и пр			
		V, Мо, Со и др. Ni Eo Cu и пр	—	_	—
ч		м, ге, Си и др.			
Диагенез	Перераспределение МЭ между РОВ и минеральнои и вод-	—	Не выявлена	-	-
	ной средами				
Нефтеобразование и	Перераспределение МЭ между основной массой РОВ и	Концентрация МЭ в	Уменьшение	В сингенетичных	В нефтях
первичная миграция	эмигрирующей его битуминозной частью	битумоидах и нефтях,		битумоидах	$n \times 10^2 - n \times 10^{-2}$
		г/т		$n \times 10^{3} - n$	
Катагенез нефтей и	Относительное уменьшение МЭ, связанных со асфальто-	(V+Ni), г/т	Уменьшение	64–7	7–0,2
битумоидов	во-смолистыми компонентами – V, Ni, Co и сравнитель-	V/Fe	Уменьшение	2,0-0,3	2-0,02
	ное увеличение концентраций МЭ, приуроченных к УВ	V/Cu	Уменьшение	200-70	70–0,07
	фракции – Cu, Pb, Fe	V/Pb	Уменьшение	200-30	30–0,9
		Ni/Cu	Уменьшение	800-100	100–0,2
Гипергенез нефтей в	Вымывание элементов, например, Zn из нефти водами	Zn/Co	Уменьшение	24–10	10–0,1
зоне водонефтяного	малой минерализации и адсорбция нефтью из вод более			*(18–11)	*(10-2)
контакта	интенсивная для одних элементов – V, Fe и менее значи-	V/Ni	Увеличение	(3,2–0,6)	(14,8–0,8)
	тельная для других – Ni	V/Fe	Без изменения	0,25	0,23
		V, г/т	Увеличение	4,0	16,0
		Fe, г/т	Увеличение	3,5	15,0
Вторичная миграция	Адсорбция асфальтово-смолистых компонентов и тяже-	V/Cu	Уменьшение	260 (25)	73 (0,5)
	лых УВ на минеральных частицах пород и соответствую-	Ni/Cu	Уменьшение	30 (6)	3 (0,02)
	щее снижение концентраций МЭ, связанных с ними	Co/Cu	Уменьшение	4 (1,2)	0,3 (0,01)

Таблица 7.15 – Микроэлементные показатели природных процессов преобразования нефти (Пунанова, Чахмахчев [334] с добавлениями автора)

Примечание. *В скобках – данные лабораторных экспериментов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геолого-геохимические исследования, проведенные диссертантом, показали, что содержания и соотношения МЭ в комплексе с физико-химическими свойствами нефти и её углеводородным составом отражают онтогенез УВ скоплений. Рекомендованные МЭ показатели флюидов являются функцией исходного ОВ пород, лито-фациальных условий осадконакопления, первичной генерации УВ, а затем последующей аккумуляции и возможного разрушения залежи, т.е. геологической истории развития НГБ. Эффективное решение поставленных диссертантом задач стало возможным, благодаря комплексному анализу уникальной базы фактического материала, накопленного автором по содержанию МЭ и МПК в нафтидах НГБ мира с привлечением результатов исследований по МЭ составу пластовых вод, горючих и черных сланцев, ОВ пород, биоты, верхней и нижней земных кор. Теоретической основой изысканий явились научные разработки, полученные автором при экспериментальном моделировании процессов миграции, преобразований флюидов и ОВ пород при гипергенных и катагенетических процессах, а также исследования МЭ состава нефтей и ОВ пород Волго-Урала, Тимано-Печоры, Предкарпатья, Западной Сибири, Предкавказья, Мангышлака, Западной Туркмении, Южного Каспия и других регионов в комплексе с их геологической ситуацией. Использованные результаты определения содержания МЭ и МПК во многих образцах битумоидов и пробах нефтей площадей и месторождений различных регионов Союза и бывших республик, а также полученные автором результаты уникальных модельных экспериментов, проведенных впервые и пока никем не повторенных, позволяют считать полученные выводы достаточно достоверными и обоснованными.

Основные выводы исследования сводятся к следующему.

1. Дана оценка средних содержаний 42 МЭ в нефтях, черных и горючих сланцах, углях и золе этих каустобиолитов с целью уточнения места микроэлементного облика нафтидов в общем генетическом ряду каустобиолитов. Выявлена степень концентрирования каустобиолитами и их золами МЭ по отношению к их содержанию в глинистых породах. Осуществлена типизация МЭ по степени их типоморфности в сланцах, нефтях и в их минеральных веществах в месторождениях осадочных бассейнов различного геотектонического типа. Получена информация о генезисе каустобиолитов и о прогнозировании состава и концентраций МЭ в каустобиолитах с повышенными (до промышленных) содержаниями потенциально ценных МЭ.

2. Проведена типизация вторично измененных гипергенных нафтидов, характеризующихся накоплением ряда МЭ, ассоциированных с тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами, и, в первую очередь, V, Ni, Mo, Co и др. Показаны пределы изменения содержаний V, Ni и МПК в ряду от тяжелых нефтей до природных битумов на примере более 10 НГБ мира. Гипергенно преобразованные флюиды встречены в широком стратиграфическом диапазоне разреза (протерозой-неоген), в НГБ различного геоструктурного типа. Наиболее часто они приурочены к коллекторам палеозойского (пермь-карбон) возраста на территориях древних плит, пограничных с выходами кристаллических щитов, либо связаны с породами-коллекторами мезо-кайнозойского возраста в тектонически мобильных областям земной коры, рифтовых зонах, авлакогенах, краевых прогибах, межгорных впадинах.

3. Выявлены особенности распределения МЭ и физико-химических свойств гипергенно измененных (биодеградированных), зрелых, раннекатагенетических, а также гидротермальных УВ флюидов на примере НГБ различного возраста и тектонической природы. Комплексирование критериев дифференциации флюидов при процессах их преобразования по органическим (УВ) и неорганическим (МЭ) свойствам является основой их диагностики. Предложенные МЭ критерии служат убедительной базой для распознавания УВ систем различного онтогенеза в разрезе НГБ в целом, что позволяет прогнозировать степень сохранности залежи, химический тип флюида и его металлоносность, т.е. давать оценку товарных качеств нефтей и определять их положение на шкале вертикальной зональности нефтеобразования.

4. Изучение динамики изменения МЭ состава нефтей и ОВ пород на примере ряда НГБ (Волго-Уральский, Западно-Сибирский, Тимано-Печорский и Предкавказский) свидетельствует о том, что по мере углубления процессов катагенеза происходит значительное уменьшение концентраций элементов, связанных с гетероатомными компонентами, и снижение величин отношений ряда металлов – V/Fe, V/Cu, V/Pb, Ni/Cu и др. Как показали проведенные нами эксперименты по мягкому термолизу OB, наиболее четко диагностические показатели уровней термической зрелости OB и нефтей проявляются для сапропелевого исходного OB в зоне генерации зрелых нефтей в интервале R° от 0,6 до 1,1%, реже 1,3%. По мере ужесточения современных и палеотермобарических условий в интервалах нижней границы «нефтяного окна» показатели становятся менее информативными.

5. На основе наших экспериментальных разработок и анализа литературных источников получены численные значения содержаний МЭ и их соотношений (V/Fe, V/Cu, V/Pb, Ni/Cu), характеризующие эволюционные верхнюю и нижнюю границы главной зоны нефтеобразования. Эти МЭ показатели нафтидов средней и высокой стадий преобразования являются критериями прогноза нефтеносности и апробированы в НГБ различной геотектонической природы.

255

6. Проведена типизация нефтей по степени их обогащенности МЭ и МПК в связи с процессами онтогенеза УВ. По концентрациям МЭ нефти классифицируются на два крупных генетических типа: обогащенные МЭ и обедненные ими. Показаны нефти, характеризующиеся первичными богатыми концентрациями МЭ главной зоны нефтеобразования, и нефти с изначально низкими концентрациями МЭ в зонах ранней генерации. Процессы трансформации состава нефтей в зонах гипергенеза приводят к вторичному их обогащению МЭ, тогда как нефти зоны катагенеза характеризуются как нефти первично или вторично обедненные МЭ. Приведен комплекс микроэлементов, характерных для каждого типа нефтей, свойственных НГБ различной геотектонической природы.

7. Обоснована возможность существования нескольких источников МЭ в нефти – унаследованного от живого вещества (V, Ni, Zn, Cu, U, Fe, Co, Co, Cu, As, Mo, Ag, I, Br, B), заимствованного нефтью из окружающих пород и пластовых вод (Si, Al, Ti, K, Na, Ca, Mg, Ba, Sr, U) и привнесенного (As, Hg, Sb, Li, Al, B, лантаноиды и РЗЭ) по проницаемым зонам разломов из глубинных нижнекоровых участков земной коры, т.е. полигенное их происхождение. При этом доминирующим источником является исходное для нефти OB и тот запас МЭ, который поступает в осадок вместе с продуктами распада и преобразования организмов. Именно этот характерный комплекс металлов в нефти, отличный от состава вмещающих пород и магматических эманаций, с преобладанием «биогенных» элементов и формирует МЭ тип нефтей – ванадиевый или никелевый и их изначальную металлоносность.

8. На основе проведенных диссертантом разносторонних геолого-геохимических исследований нефтей, конденсатов и ОВ пород по отдельным площадям и месторождениям показаны возможности использования содержаний и соотношений МЭ нефтей и битумоидов в качестве геохимических критериев (индикаторов) при моделировании условий формирования залежей нефти и газа. В НГБ Западного и Восточного Предкавказья, Предкарпатья, Западной Сибири (баженовская свита и доюрские отложения), Западной Туркмении, Южного Каспия и других регионов с использованием данных экспериментальных исследований, полученных автором, а также вовлечения в обработку материалов всего комплекса геологогеохимических исследований, решались практически важные задачи по оценке перспектив нефтегазоносности этих регионов. На базе исследований предложены методические основы комплексного применения информации по микроэлементному составу нафтидов в связи с нефтегазоносностью. Выявленные нами закономерности распределения МЭ при онтогенезе каустобиолитов являются теоретической основой построения методологических принципов интерпретации фактического аналитического материала. Целостная система научнометодических основ интерпретации МЭ показателей нафтидов в комплексной оценке персими методических основ интерпретации МЭ показателей нафтидов в комплексной оценке перметодических основ интерпретации МЭ показателей нафтидов в комплексной оценке перметодических основ интерпретации МЭ показателей нафтидов в комплексной оценке перметодических основ интерпретации МЭ показателей нафтидов в комплексной оценке перметодических основ интерпретации МЭ показателей нафтидов в комплексной оценке перметодических основ интерпретации МЭ показателей нафтидов в комплексной оценке перметодических основ интерпретации МЭ показателей нафтидов в комплексной оценке перспектив нефтегазоносности осадочных бассейнов является новым научным направлением – прикладной металлогенией нафтидов.

Таким образом, многие вопросы, поставленные в работе, являются в достаточной степени решенными, однако, безусловно, остаются еще неизведанные, не до конца объясненные природные явления, связанные с проблемой микроэлементного состава нафтидов. Предстоят еще большие исследования для того, чтобы решить все дискуссионные вопросы, поставленные в данной работе. Необходимы дальнейшие глубокие комплексные региональные и экспериментальные работы для расшифровки природы и доказательности выявленных закономерностей дифференциации МЭ в нафтидах. Требуется сконцентрироваться на уточнении распределения МЭ по различным фракциям и компонентам нефтей и битумоидов, на достоверном установлении форм металлоорганических соединений, присутствующих в нефтях. Считаем целесообразным расширение спектра МЭ соотношений (если это согласуется с аналитическими возможностями), исходя из явлений контрастного распределения МЭ в разных фракциях и компонентах природных нафтидов. Кроме того, необходимо расширить число МЭ генетических показателей, чтобы более обоснованно выявлять особенности первичных процессов нефтеобразования и вторичных процессов преобразования нефтей в ходе миграции и гипергенеза. При дальнейших исследованиях желательно обратить больше внимания выявлению роли диагенетических процессов в концентрировании микроэлементов рассеянным органическим веществом, изучении изменений, происходящих в МЭ составе РОВ и сингенетичных битумоидов на начальной стадии эмиграции нефти. Очень эффективно проведение дополнительных модельных экспериментов по условиям миграции, катагенеза и гипергенеза для более качественной оценки изменения микроэлементного состава нефтей и битумоидов под влиянием указанных процессов для решения задач в области оценки перспектив нефтегазоносности.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- МЭ микроэлементы
- МПК металлопорфириновые комплексы
- Vp ванадилпорфирины
- Nip никельпорфирины
- УВ углеводороды
- ОВ органическое вещество
- РОВ рассеянное органическое вещество
- НГБ нефтегазоносный бассейн
- ГЗН главная зона нефтеобразования
- РЗЭ редкоземельные элементы
- НГО нефтегазоносная область
- НМП нафтаметаллогеническая провинция
- П пристан
- Ф фитан
- ВНК водонефтяной контакт
- ХБА хлороформенный битумоид А

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абрамова О.П., Абукова Л.А. Глинистые толщи осадочных бассейнов генераторы нафтидо- и рудообразующих флюидов // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья / Отв. ред. А.Ф. Сафронов: Материалы Всероссийской науч.-практич. конференции. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 9–11.
- Абукова Л.А., Абрамова О.П., Исаева Г.Ю., Горева А.В. Рудогенерирующие возможности нефтематеринских отложений // Геология, минерагения и перспективы развития минерально-сырьевых ресурсов республики Казахстан: Матер. Междунар. науч.-практич. конференции, посвященной 75-летию Института геол. наук им. К.И. Сатпаева. Алматы, 2015. С. 419– 423.
- Абукова Л.А., Карцев А.А., Лашкевич В.С., Иванов В.Д. Механохимия поровых вод глинистых отложений в аспекте генезиса нефти и газа // Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС, 2003. С. 5–7.
- 4. Абукова Л.А., Шустер В.Л. Перспективы развития нефтегазового комплекса России // Экспозиция. Нефть, газ. 2016. № 7(53). С. 12–15.
- 5. Абызгильдин Ю.М., Михайлюк Ю.Л., Яруллин К.С. Ратовская А.А. Порфириы и металлопорфириновые комплексы нефтей. М.: Наука, 1977. 88 с.
- 6. Азизов Н. Микроэлементы и металло-порфириновые комплексы нефтей Таджикской депрессии. Автореф...... канд. хим. наук. Душанбе: Таджик. ун-т, 1968. 27 с.
- 7. Акишев И.М. К вопросу о нефтях и природных битумах пермских отложений Татарской АССР // Тр./ТатНИПИнефть. Вып. 60. Бугульма, 1987. С. 74–77.
- Алешин Г.Н., Алтухова З.П., Антипенко В.Р. и др. Распределение ванадия и ванадилпорфиринов по фракциям нефтей различных химических типов // Нефтехимия. 1984. Т. 24. № 6. С. 729–738.
- 9. Алешин Г.Н., Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А. и др. Металлы в нефтях Западной Сибири. Препринт № 32. Новосибирск: СО АН СССР, 1986. 60 с.
- 10. Алиев Ад.А., Гулиев И.С., Бабаев Ф.Р. Геохимические индикаторы нефти // Геология нефти и газа. 2011. №. 11. С. 98–102.
- Аникина Н.А., Соболева Е.Ф. О закономерностях распределения металлов в нефтях шельфа Северного Сахалина // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 1996. № 12. С. 11–14.
- 12. Антипенко В.Р. Изучение химической структуры и хроматографического поведения ванадилпорфиринов нефтей: Автореф. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980. 19 с.
- 13. Антипенко В.Р. Мелков В.Н., Титов В.И. Микроэлементы и форма их существования в нефтях // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 5. С. 723–737.
- 14. Арбузов С.И., Ершов В.В. Геохимия редких элементов в углях Сибири. Томск: Издат. дом «Д-Принт», 2007. 468 с.
- 15. Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П. и др. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. Кемерово, 2000. 245 с.
- 16. Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П. и др. Редкометальный потенциал углей Минусинского бассейна. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2003. 347 с.
- 17. Арефьев О.А., Гуляева Н.Д., Петров Ал.А. Сравнительное изучение углеводородного состава битумоидов баженовской свиты и нефтей Западной Сибири // Нефтеносность баженовской свиты Западной Сибири: Сб. науч. тр. ИГиРГИ, М., 1980. С. 120–127.

- 18. Арефьев О.А., Русинова Г.В., Петров Ал.А. Биомаркеры нефтей восточных регионов России // Нефтехимия. 1996. №. 4. Т. 36. С. 291–303.
- 19. Арчегов Б.В., Смыслов А.А., Козлов А.В., Степанов В.А. Природные битумы Сибирской платформы и перспективы их освоения //Природные битумы и тяжелые нефти: Матер. Междунар. науч.-практич. конфер. СПб: Недра, 2006. С. 347–357.
- 20. Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В. Органюк О.В., Парфенова М.А., Ляпина Н.К. К вопросу изучения металлопорфиринов в нефтях //Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2012. № 5. С. 346–342. <u>http://ogbus.ru/categorieslist/</u>
- 21. Бабаев Ф.Р. Геохимия нефтейсреднеплиоценовых отложений Южно-Каспийской впадины. Автореф. ... доктора геол.-мин. наук. Баку, 1985. 50 с.
- 22. Бабаев Ф.Р., Гаджи-Касумов А.С. Геохимия нефти. Баку: «Маариф», 1997. 168 с.
- 23. Бабаев Ф.Р., Мартынова Г.С. Геохимия нефти (геохимические показатели). Баку: IndigoPrint, 2012. 52 с.
- 24. Бабаев Ф.Р., Пунанова С.А. Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. М.: ООО «Изд. Дом Недра», 181 с.
- 25. Багир-заде Ф.М., Нариманов А.А., Бабаев Ф.Р. Геолого-геохимические особенности месторождений Каспийского моря. М.: Недра, 1988. 208 с.
- 26. Баженова О.К. Исходное органическое вещество раннекатагенетических нефтей // Накопление и преобразование органического вещества современных и ископаемых осадков. М., 1990. С. 76–82.
- 27. Баженова О.К. Образование нефти на небольших глубинах // Геология нефти и газа. 1990. № 7. С. 2–7.
- 28. Баженова О.К. Модель раннекатагенетического нефтеобразования // Источники нефти в осадочных бассейнах. М., 1994. С. 27–35.
- 29. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. М.: Изд-во Московского ун-та, Издательский центр «Академия», 2004. 415 с.
- 30. Баженова Т.К., Дахнова М.В., Жеглова Т.П. и др. Нефтематеринские формации, нефти и газы докембрия и нижнего-среднего кембрия Сибирской платформы. М.: ВНИГНИ, 2014. 124 с.
- 31. Бакирова С.Ф. Формирование металлоносных нефтей и битумов Казахстана // 20 лет независимости Республики Казахстан: Матер. Междунар. конфер. 2011. Атырау. С. 17–21.
- 32. Бакирова С.Ф., Куандыков Б.М., Турков О.С. и др. Новые нефти Казахстана и их использование // Гетероорганические соединения в нефтях Западного Казахстана. Алматы: Гылым, 1993. 196 с.
- 33. Бакирова С.В., Оспанова С.М., Солодухин В.П. Особенности распределения микроэлементов в высоковязких нефтях и битумах Западного Казахстана // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 9. С. 13–15.
- 34. Башков А.Н., Карасева Т.В., Галкин В.И. Научное обоснование нефтегазоносности глубокопогруженных отложений Надым-Пур-Тазовского междуречья // Критерии оценки нефтегазоносности ниже промышленно освоенных глубин и определение приоритетных направлений геолого-разведочных работ. Пермь, 2000. С. 36–38.
- 35. Белинкин В.А., Кушмар И.А. Природные битумы и проблемы комплексного освоения углеводородного сырья Сибирской платформы //Природные битумы и тяжелые нефти: Матер. Междунар. науч.-практич. конфер. СПб: Недра, 2006. С. 339–346.
- 36. Белоконь Т.В. Геохимия порфиринов Новосибирск: Наука, СО АН СССР. 1984. 87 с.
- 37. Белоконь Т.В. Распределение металлопорфиринов в нефтях различных нефтегазоносных регионов // Геохимия. 1987. № 6. С. 877–889.

- 38. Белоконь Т.В., Горбачев В.И., Певзнер Л.А. и др. Новый этап в изучении строения и нефтегазоносности глубоких горизонтов севера Западной Сибири (по результатам бурения Тюменской сверхглубокой скважины) // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья: Обзор. Вып. 5. М.: ЗАО Геоинформмарк, 1994. 32 с.
- 39. Белонин М.Д. О характере накопления серы, азота, ванадия и никеля в нефтях Восточного Предкавказья // Геохимический сборник 9. Л.: Недра, 1964. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 227). С. 87–94.
- 40. Белонин М.Д., Самсонов В.В., Грибков В.В., Нелюбин В.В. Металлоносность нефтей и битумов России // Нефтегазовая геология на рубеже веков. Прогноз, поиски, разведка и освоение месторождений: Докл. юбилейной конфер. Т. 3. СПб: ВНИГРИ, 1999. С. 141–148.
- 41. Беркутова И.Д., Злотова И.М., Пунанова С.А., Якубсон К.И. Изучение нейтронноактивационным методом распределения Со и Na в нефтях Западного Предкавказья // Нефтегазовая геология и геофизика. 1970. № 12. С. 28–32.
- 42. Беркутова И.Д., Злотова И.М., Пунанова С.А., Якубсон З.В. Распределение некоторых микроэлементов в нефтяных дистиллятах // Нефтегазовая геология и геофизика. Текущая информация. 1971. № 10. С. 20–23.
- 43. Бескровный Н.С. Нафтаметаллогения: единство нефте- и рудообразования // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1986. Т. XXXI. № 5. С. 569–574.
- 44. Бескровная О.Н. Особенности накопления микроэлементов в нефтях отдельных нефтегазоносных бассейнов Восточно-Европейской платформы: Автореф. ...канд. геол.-мин. наук. Л.: ВНИГРИ, 1991. 29 с.
- 45. Бобров В.А. О микроэлементном составе нефтей некоторых месторождений Западной Сибири // Полупроводниковая спектрометрия в геологии и геохимии. Новосибирск, 1983. С. 81–93.
- 46. Богородицкая Н.И. Ванадий и никель в нефтях Эмбинского района // Геохимический сборник 1. Л.: Гостоптехиздат, 1955. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 83). С. 365–373.
- 47. Болдушевская Л.Н., Ладыгин С.В., Назимков Г.Д. и др. Органическое вещество палеозойских отложений Западного Таймыра и Западной части Енисей-Хатангского регионального прогиба, палеотектонические реконструкции по геолого-геохимическим данным // Фундамент, структуры обрамления Западно-Сибирского мезозойско-кайнозойского осадочного бассейна, их геодинамическая эволюция и проблемы нефтегазоносности. Новосибирск, 2008. С. 224–227.
- 48. Бостриков О.И., Ларичев А.И., Фомичев А.С. Геохимические аспекты изучения нижнесреднеюрских отложений Западно-Сибирской плиты в связи с оценкой их УВ-потенциала // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2011. Т. 6. № 3. http://www.ngtp.ru/rub/1/31– 2011.pdf.
- 49. Ботнева Т.А. Типы нефтей Западного Предкавказья и их связь с условиями нефтегазообразования и залегания // Генезис нефти и газа. М.: Недра, 1967. С. 177–186.
- 50. Ботнева Т.А. Об особенностях количественного распределения микроэлементов в нефтях. Новые методы исследования нефтей, конденсатов, газов, органического вещества пород и интерпретация геохимической информации. М., 1983. (Тр. ВНИГНИ. Вып. 246). С. 201–206.
- 51. Ботнева Т.А., Грайзер Э.М. Об особенностях состава генетических типов нефтей девонских и нижнекаменноугольных отложений Волго-Уральской НГП // Геология нефти и газа. 1988. № 11. С. 46–49.
- 52. Бочкарев В.С., Брехунцов А.М., Дещеня Н.П. и др. Геолого-тектонические модели севера Западной Сибири и проблема поиска залежей УВ в глубоких горизонтах // Критерии оценки

нефтегазоносности ниже промышленно освоенных глубин и определение приоритетных направлений геолого-разведочных работ. Пермь. 2000. С. 201–202.

- 53. Бочкарев В.С., Брехунцов А.М., Нестеров Н.И.(мл.), Нечипорук Л.А. Закономерности размещения залежей нефти и газа в Западно-Сибирском мегабассейне // Горные ведомости. 2007. № 10. С. 6–23.
- 54. Буркова В.Н. Ванадилпорфирины в процессах формирования и преобразования залежей нефти: Автореф. ... канд. хим. наук. Л., 1982. 22 с.
- 55. Буркова В.Н., Серебренникова О.В., Титов В.И., Пунанова С.А., Тихомиров В.И. Структурные типы порфиринов и их распределение в битумоидах доманика Тимано-Печорской провинции // Тезисы докл. VII Всесоюзн. семинара «Органическое вещество в современных и ископаемых осадках». Ташкент, 1982. С. 61–62.
- 56. Валяев Б.М. Традиционные и нетрадиционны нефтегазовые месторождения: особенности распространения, генезис, ресурсы // Нетрадиционные ресурсы углеводородов: распространение, генезис, прогнозы, перспективы развития: Матер. Всероссийской конференции с международным участием. М.: ГЕОС, 2013. С. 38–40.
- 57. Валяев Б.М., Дрёмин И.С. Изотопно-гелиевые показатели геодинамических обстановок процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления. Электронный ресурс // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: электронный научный журнал. 2016. Выпуск 1(13). 15 с. Режим доступа: <u>http://www.oilgasjournal.ru</u> / (Дата обращения 15.12.2016 г.).
- 58. Валяев Б.М., Дрёмин И.С. Глубинные источники углеводородов грязевых вулканов и нефтегазовых месторождений. [Электронный ресурс] // Актуальные проблемы нефти и газа: Электронный научный журнал. 2016. Вып. 3(15). 24 с. Режим доступа: <u>http://www.oilgasjournal.ru</u> / (Дата обращения 15.12.2016 г.).
- 59. Вассоевич Н.Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1967. № 11.С. 135–156.
- 60. Вассоевич Н.Б. Принципиальная схема вертикальной зональности в генерации углеводородных газов и нефти // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1974. № 5. С. 123–135.
- 61. Вассоевич Н.Б. О книге «Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции» // Геология нефти и газа. 1976. № 5. С. 71–72.
- 62. Вернадский В.И. Очерки геохимии. Избр. сочинения. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 7– 391.
- 63. Вернадский В.И. Химические элементы и механизм земной коры. Избр. соч. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 513–519.
- 64. Винниковский С.А., Коблова А.З., Белоконь Т.В. Новые данные по содержанию ванадиевых и никелевых комплексов порфиринов в нефтях и битумоидах северо-востока Русской платформы и Предуральского прогиба // Геология нефти и газа. 1976. № 9. С. 45–49.
- 65. Виноградов А.П. Химический элементарный состав морских организмов в связи с вопросами их систематики и морфологии // Природа. 1931. № 3. С. 230–254.
- 66. Виноградов А.П. О происхождении ванадия в нефтях и твердых битумах // Академику В.И. Вернадскому. К 50-летию научной и педагогической деятельности. Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1936. С. 145–168.
- 67. Виноградов А.П. Химический элементарный состав организмов моря. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1944. 273 с.
- 68. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 551–571.
- 69. Виноградов А.П. Биогеохимия. БСЭ. Изд. 3-е. Т. 3. 1970. С. 329-330.

- 70. Виноградова Т.Л., Пунанова С.А. Углеводородные системы ранней генерации // Геохимия. 2009. № 11. С. 103–108.
- 71. Виноградова Т.Л., Пунанова С.А. Геохимические закономерности изменения состава нефтей при гипергенезе // Геология нефти и газа. 2012. № 3. С. 44–53.
- 72. Виноградова Т.Л., Пунанова С.А. Углеводородные системы ранней генерации. Особенности состава и геолого-геохимические закономерности формирования. Изд-во: Lambert Academic Publishing. Saarbruchen. Germany. 2012. 244 с.
- 73. Винокуров С.Ф., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Особенности распределения лантаноидов в смолисто-асфальтеновых фракциях один из геохимических критериев источников микроэлементов в нефти // Геохимия. 2010. № 4. С. 377–389.
- 74. Виноходова Г.В., Эллерн С.С. Строение нижней части казанских отложений южной Татарии и прилегающих областей в связи с оценкой их битумоносности. Геология и геохимия нефтеносных отложений. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1987. С. 96–113.
- 75. Войтов Г.И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах Земли // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1986. Т. XXXI. № 5.С. 180–189.
- 76. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Пунанов В.Г., Петров Ал. А. Биометки нефтей Западной Сибири // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 5. С. 405–420.
- 77. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Русинова Г.В., Петров Ал.А. Биометки нефтей Предкавказья // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 4. С. 405–424.
- 78. Воронецкая Н.Г., Стоянович К., Певнева Г.С., Головко А.К., Йованчичевич Б. Углеводородный состав нефтей миоценовых отложений: Паннонский бассейн, депрессия ДРМНО // Тезисы материалов V междунар. конфер. «Химия нефти и газа». Томск: Изд-во института оптики атмосферы СО РАН, 2003. С. 139–142.
- 79. Высоцкий И.В., Оленин В.Б., Высоцкий В.И. Нефтегазоносные бассейны зарубежных стран. М.: Недра, 1981. 598 с.
- 80. Вышемирский В.С., Запивалов Н.П., Бадмаева Ж.О. и др. Органическая геохимия палеозойских отложений юга Западно-Сибирской плиты. Новосибирск: Наука, 1984. 190 с.
- 81. Габинет Л.М., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Микроэлементный состав смолистоасфальтеновых компонентов нефтей Днепровско-Донецкой впадины // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1991. № 77. С. 63–66.
- 82. Гаврилов В.П. Геодинамическая модель нефтегазоносности Западной Сибири // Геология нефти и газа. 2012. № 3. С. 60–68.
- 83. Гавшин В.М., Гурари Ф.Г., Матвиенко Н.И., Переладов В.С., Шестель Т.С. Металлоносность горючих сланцев Оленекского бассейна // Рудная специализация осадочных формаций Сибири. Новосибирск: ИГиГ СО АН СССР, 1984. С. 91–97.
- 84. Галиева А.М., Каюкова Г.П., Романов Г.В. Распределение металлов в асфальтенах нефтей и экстрактов из пород продуктивных комплексов Ромашкинского месторождения // Изменяющаяся геологическая среда: пространственно-временные взаимодействия эндогенных и экзогенных процессов: Матер. Междунар. конфер. Т. 1. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2007. С. 375–380.
- 85. Галимов Р.А., Кривоножкина Л.Б., Абушаева В.В., Романов Г.В. Закономерности распределения V и Ni и их порфириновых комплексов в нефтяных компонентах // Нефтехимия. 1990. Т. 30. № 2. С. 170–174.
- 86. Галимов Р.А. Ванадий- и никельсодержащие компоненты тяжелых нефтей и природных битумов: Автореф. ...докт. хим. наук. Казань, 1998. 44 с.

- 87. Галимов Э.М. Возможности органической геохимии и требования нефтепоисковой практики // Геология нефти и газа. 1986. № 1. С. 38–46.
- 88. Галимов Э.М., Камалеева А.И. Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) – приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? // Геохимия. 2015. № 1. С. 103–122.
- 89. Галимов Э.М., Немченко-Ровенская А.С., Севастьянов В.С., Абля Э.А. Углеводородные системы Арктики от Аляски до Баренцева моря в связи с прогнозом нефтегазоносности Арктического шельфа России // Недропользование XXI век. 2009. № 2. С. 61–67.
- 90. Галимов Э.М., Рыльков А.В., Хафизов Ф.З., Немченко-Ровенская А.С. и др. Историкогенетическая модель нефтегазообразования в глубоких горизонтах севера Западной Сибири // Геология нефти и газа. 2012. № 6. С. 45–53.
- 91. Галимов Э.М., Севастьянов В.С., Карпов Г.А., Камалеева А.И., Кузнецова О.В., Коноплева И.В., Власова Л.Н. Углеводороды из вулканического района. нефтепроявления в кальдере вулкана Узон на Камчатке // Геохимия. 2015. № 12. С. 1059–1069.
- 92. Герасимова Н.Н., Нестеренко В. И., Сагаченко Т.А. и др. Состав и особенности распределения гетероатомов и микроэлементов в нефти и нефтяных остатках // Нефтехимия. 1979. Т. X1X. № 5. С. 738–743.
- 93. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А. Распределение и состав азотсодержащих соединений в нефтях из отложений доюрского комплекса юго-востока Западной Сибири // Геология нефти и газа. 2002. № 4. С. 43–46.
- 94. Гибадуллин А.А., Уляков М.В. Определение содержаний ванадия и никеля в нефтях Татарстана методом рентгено-флуоресцентного анализа // Сб. докладов науч.-технич. конфер. Бугульма, 2006. С. 138–142.
- 95. Глушко В.В., Досин Г.Д. Об угленосном карбоне в фундаменте Восточных Карпат и его значение для оценки перспектив нефтегазоносности // Геологический журнал. 1978. № 5. Т. 38. С. 12–19.
- 96. Головко А.К., Горбунова А.В., Йованчичевич Б., Камьянов В.Ф., Стоянович К. Миоценовые нефти Сербии // Тезисы материалов V межд. конф. «Химия нефти и газа». Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН. 2003. С. 135–138.
- 97. Гольдберг И.С. Природные битумы СССР (Закономерности формирования и размещения). Л.: Недра, 1981. 195 с.
- 98. Гольдберг И.С. Нафтаметаллогенические провинции мира и генезис рудных концентраций в тяжелых нефтях и битумах // Геология нефти и газа. 1990. № 3. С. 2–7.
- 99. Гольдберг И.С., Каплан З.Г., Пономарев В.С. Закономерности накопления ванадия в нефтях и природных битумах // Советская геология. 1986. № 6. С. 100–111.
- 100.Гольдберг И.С., Мицкевич А.А., Лебедева Г.В. Углеводородно-металлоносные провинции мира, их формирование и размещение // Проблемы оценки ресурсов и комплексного освоения природных битумов, высоковязких нефтей и сопутствующим им металлов. Л.: ВНИГРИ, 1990. С. 49–60.
- 101. Гончаров В.И. Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра, 1987. 181 с.
- 102. Горбачев В.И., Карасева Т.В., Карасев Д.В. и др. Тюменская сверхглубокая скважина, основные результаты исследований // Разведка и охрана недр. 1996. № 7. С. 5–9.
- 103. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопоисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
- 104. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н. Органическая геохимия углеводородов: Учебное пособие для ВУЗов. Кн. 1. М.: РГУ нефти и газа имени М.И. Губкина, 2012. 392 с.

- 105. Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана // Нефтехимия. 2006. Т. 47. № 3. С. 1–10.
- 106. Горжевский Д.И., Калинко М.С., Павлов Д.И. Типы нафтаметаллогенических провинций и закономерности распределения металлов в природных битумах и горючих газах // Отечественная геология. 1994. № 3. С. 69–72.
- 107. Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти // Докл. РАН. 2009. Т. 425. № 2. С. 223–227.
- 108. Готтих Р.П., Глотова Е.С. К вопросу о формировании тяжелых нефтей // Распространение и условия формирования тяжелых и сернистых нефтей. М.: Наука, 1985. С. 58–66.
- 109. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Место нефтяных систем в главной геологической периодичности как основа геохимических методов поиска // Георесурсы. 2000. №3(4). С. 28–30.
- 110. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. К вопросу о генезисе углеводородов в фундаменте // Нефтегазоносность фундамента осадочных бассейнов: Тезисы междунар. науч.-практич. конфер. М., 2001. С. 44–45.
- 111. Готтих Р.П.,Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней // Докл. РАН. 2008. Т. 422. № 1. С. 88–92.
- 112. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Малинина С.С., Черненкова А.И. Роль глубинных процессов в формировании углеводородных скоплений Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции // Геология нефти и газа. 2016. № 3. С. 86–100.
- 113. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Мохов А.В. Изотопно-геохимическая и геохимическая характеристики нафтидов в кристаллических породах (на примере некоторых месторождений вьетнамского шельфа и северного борта Днепровско-Донецкого авлакогена) // Геология нефти и газа. 2015. № 6. С. 53–62.
- 114. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Плотникова И.Н. Информативность малых элементов в нефтяной геологии // Георесурсы. 2012. № 5 (47). С. 24–31.
- 115. Грибков В.В. Закономерности размещения, формирования, поиска, разведки и освоения промышленно-ванадиеносных нефтей: Автор. ... д-ра геол.-мин. наук. Л. 1989. 57 с.
- 116. Грибков В.В. Один из возможных природных процессов обогащения нефтей ванадием // Попутные компоненты нефтей и проблемы их извлечения. Л.: ВНИГРИ, 1989. С. 28–39. Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2007. Т. 2. http://www.ngtp.ru/rub/10/010.pdf).
- 117. Гулиев И.С., Алиев Ад.А., Бабаев Ф.Р. Геохимическая характеристика нефтей месторождений Южно-Каспийской впадины // Геология нефти и газа. 2012. № 4. С. 79–83.
- 118. Гуляева Л.А. Опыт корреляции нефтей и битумов Урало-Поволжья по микроэлементам // Докл. АН СССР. 1945. Т 48. № 1. С. 44–47.
- 119. Гуляева Л.А. Микроэлементы нефтей и битумов перми и карбона Урало-Поволжья // Тр. Института нефти. Т. 3. М.: Изд. АН СССР, 1954. С. 188–206.
- 120. Гуляева Л.А., Жузе Т.П., Юшкевич Г.Н. и др. О растворимости в сжатых газах металлоорганических соединений нефти и битумов // Литология и полезные ископаемые 1965. № 4. С. 36.
- 121. Гуляева Л.А., Иткина Е.С. Микроэлементы углей, горючих сланцев и их битуминозных компонентов. М.: Наука, 1974, 92 с.
- 122. Гуляева Л.А., Иткина Е.С., Ромм И.И. Ванадий, никель и медь в нефтях Урало-Поволжья // ДАН СССР. 1941. Т. 32. № 6. С. 406–409.
- 123. Гуляева Л.А., Каплун В. Б., Шишенина Е.П. Бор в нефтях и его распределение по отдельным нефтяным компонентам // Геохимия. 1966. №. 7. С. 813–817.

- 124. Гуляева Л.А., Лосицкая И.Ф. О взаимодействии нефтей с ванадием в водных растворах // Геохимия. 1967. № 7. С. 850–860.
- 125. Гуляева Л. А., Пунанова С. А. Микроэлементы в осадочных породах, пластовых водах, организмах и нефтях // ДАН СССР. 1974. Т. 218. № 1. С. 196–198.
- 126. Гуляева Л. А., Пунанова С. А. Микроэлементы нефтей реликты живого вещества // Изв. АН СССР, сер. геол. 1973. № 1. С. 112–120.
- 127. Гуревич М.С. Гидрогеохимические и гидрогеологические показатели нефтегазоносности. // Проблемы нефтегазоносности Средней Азии. М.: Госгеолтехиздат, 1961. (Тр. Всесоюзн. научн.-исслед. геол. ин-та. Т. 46. Вып. 2). С. 393–423.
- 128. Дахнова М.В. Применение геохимических методов исследований при поисках, разведке и разработке месторождений углеводородов // Геология нефти и газа. 2007. № 2. С. 81–89.
- 129. Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Можегова С.В. Геохимия органического вещества нефтематеринских отложений рифея, венда и кембрия // Нефтегазогеологический прогноз и перспективы развития нефтегазового комплекса Востока России: Матер. науч.-практич. конфер. СПб: ВНИГРИ, 2013. С. 70–77.
- 130. Дахнова М.В., Можегова С.В. Геохимические критерии прогноза нефтеносности отложений доманикового (баженовского) типа – источника сланцевой нефти // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Матер. Всероссийской научнопрактической конференции / Отв. ред. Сафронов А.Ф. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 124–128.
- 131. Дахнова М.В., Можегова С.В., Назарова Е.С., Пайзанская П.Л. Оценка запасов «сланцевой нефти» с использованием геохимических параметров // Геология нефти и газа. 2015. № 4. С. 55–61.
- 132. Деменкова П. Я. К вопросу о связи ванадия и никеля с нефтями девонских отложений Волго-Уральской области // Об условиях образования нефти. Л.: Гостоптехиздат, 1955. С. 182–198.
- 133. Деменкова П.Я., Захаренкова Л.Н. Порфирины в нефтях северо-восточного Сахалина // Геохимический сборник 10. Л.: Недра, 1969. (Тр ВНИГРИ. Вып. 279). С. 106–118.
- 134. Деменкова П.Я., Захаренкова Л.Н. Порфирины нефтей и битуминозных компонентов органического вещества пород как показатель генетической связи // Геохимия рассеянного органического вещества. Л.: Недра, 1971. С. 20–34.
- 135. Деменкова П.Я., Захаренкова Л.Н., Курбатская А.П. Некоторые данные о распределении ванадия и никеля, серы и азота по фракциям палеозойских нефтей Волго-Уральской области // Геохимический сборник 5. Л.: Гостоптехиздат. 1958. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 117). С. 59–72.
- 136. Дмитриевский А.Н. Фундаментальные исследования в геологии нефти и газа // Геология нефти и газа. 1997. № 9. С. 4–10.
- 137. Дмитриевский А.Н. Полигинез нефти и газа // Докл. РАН, 2008. Т. 419. № 3. С. 373–377.
- 138. Дмитриевский А.Н. Актуальные проблемы развития нефтегазовой литологии. Эволюция осадочных процессов в истории Земли: Материалы 8-го Всероссийского литологического совещания (Москва, 27–30 октября 2015 г.). Т. І. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. С. 12–14.
- 139. Дмитриевский А.Н., Карогодин Ю.Н., Курьянов Ю.А. и др. Триасовые магматиты новый нефтегазоносный комплекс Западной Сибири // Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ: Матер. Междунар. науч. конфер. Казань: Изд.-во: Казанский ун-т, 2006. С. 86–89.

- 140. Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А. Матричная нефть: перспективы освоения нового пласта знаний // Oil&Gas Journal Russia. 2011. № 9(53). С. 70–75.
- 141. Дмитриевский А.Н., Скибицкая Н.А., Зекель Л.А. и др. Состав нерастворимого керогеноподобного органического полимера в карбонатных породах Оренбургского газоконденсатного месторождения // Химия твердого топлива. 2011. № 3. С. 61–70.
- 142. Дмитриевский А.Н., Шустер В.Л., Пунанова С.А. Доюрский комплекс Западной Сибири новый этаж нефтегазоносности. Проблемы поисков, разведки и освоения месторождений углеводородов. Изд.-во: Lambert Academic Publishing. Saarbruchen. Germany, 2012. 135 с.
- 143. Добрецов Н.Л., Лазарева Е.В., Жмодик С.М. и др. Геологические, гидрогеохимические и микробиологические особенности нефтяной площадки Кальдеры Узон (Камчатка) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 1–2. С. 56–88.
- 144. Егорова Н.П., Едренкина О.К. Распределение микроэлементов в нефтях Башкирии и их корреляционное значении // Сб. тр. Уфимского нефт. науч.-исслед. ин-та, 1967. Вып. 20. С. 231–239.
- 145. Ермакова В. И. Микроэлементы нефтей Краснодарского края: Автореф. ...геол.-мин наук. М.: ВНИИЯГГ, 1967. 22 с.
- 146. Ермолкин В.И., Керимов В.Ю. Геология и геохимия нефти и газа. М.: Недра, 2012. 460 с.
- 147. Ехлаков Ю.А., Диковский А.А. и др. Тюменская сверхглубокая скважина как опорный разрез для изучения показателей нефтегазоносности ниже освоенных промышленностью глубин на севере Западно-Сибирского НГБ // Критерии оценки нефтегазоносности ниже промышленно освоенных глубин и определение приоритетных направлений геологоразведочных работ. Пермь, 2000. С. 116–118.
- 148. Жарков Н.И. Геохимические особенности изменения состава нефтей при фильтрации их через пористые среды (по данным экспериментальных исследований): Автореф....канд. геол.-мин. наук. Волгоград, 1984. 28 с.
- 149. Жарков Н.И., Пунанова С.А., Чахмахчев В.А. Экспериментальные исследования фильтрации нефтей // Геохимия нефтегазоносных толщ /Научн. ред. Чахмахчев В.А. М., 1979. (Тр. ИГиРГИ. Вып. 23). С. 65–75.
- 150. Завьялов В.А. Геохимия микроэлементов доманиковых отложений Южного Притиманья. М.: Наука, 1966. 156 с.
- 151. Завьялов В.А. Девонские нефти Тимано-Печорской провинции (микроэлементы и вопросы миграции). М.: Изд-во ИГиРГИ, 1969. 152 с.
- 152. Завьялов В.А., Кукушкина З.П. Подвижные битумоиды баженовской свиты Западной Сибири // Проблемы нефтеносности баженовской свиты Западной Сибири. М.: ИГиРГИ, 1986. С. 42–45.
- 153. Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа Предкавказья и Азербайджана. Т. І. Западное Предкавказье / Н.Е. Митин, В.С. Котов, М.А. Шаулов и др. М.: Недра, 1978. (Тр. ИГиРГИ). 206 с.
- 154. Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа Предкавказья и Азербайджана. Т. V. Азербайджанская ССР / А.А. Али-Заде, А.К. Алиев, С.Г Надиров и др. М. Недра, 1976. (Тр. ИГиРГИ). 192 с.
- 155. Запивалов Н.П. Нефтегазоносность «фундамента» Западной Сибири // Прогноз нефтегазоносности фундамента молодых и древних платформ: Тез. докл. Междунар. науч.-практич. конфер. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2001. С. 22–25.

- 156. Запивалов Н.П. Опыт поисков, разведки и освоения залежей нефти и газа в палеозойском фундаменте Западной Сибири // Нефтегазоносность фундамента осадочных бассейнов. М.: РГУ нефти и газа, 2002. С.144–161.
- 157. Запивалов Н.Н. Новые данные по нефтегазоносности «фундаментного» палеозоя Западной Сибири // Материалы седьмой междунар. конфер. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа». М.: ГЕОС, 2004. С. 186–188.
- 158. Зубков М.Ю., Печеркин М.Ф. Механизм формирования УВ залежей в породах фундамента Шаимского нефтегазоносного района // Межд. научно-практич. конфер. «Нефтегазоносность фундамента осадочных бассейнов». М.: Московский институт нефтехимической и газовой промышленности, 2001. С. 19–22.
- 159. Зуева И.Н., Каширцев В.А., Чалая О.Н. Высокоуглеродистые породы куонамскойгорючесланцевой формации как источник комплексного минерального сырья // Наука и образование. 2012. № 2. С. 10–15.
- 160. Зуева И.Н., Уткина Н.А., Каширцев В.А., Григорьева Т.А. Геохимия порфиринов и микроэлементов органического вещества и нафтидов Западной Якутии. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1992. 100 с.
- 161. Зуева И.Н., Чалая О.Н., Каширцев В.А. и др. О возможности использования высокоуглеродных пород куонамской формации как комплексного минерального сырья // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всероссийской научно-практической конференции / Отв. ред. А.Ф. Сафронов Якутск: Ахсаан, 2015. С. 133–137.
- 162. Зульфугарлы Д.И. Распространение микроэлементов в каустобиолитах, организмах, осадочных породах и пластовых водах. Баку: Изд-во Азерб. ун-та, 1960. 230 с.
- 163. Зульфугарлы Д.И. К вопросу исследования распространения микроэлементов в пластовых водах нефтяных месторождений // Тр. / Ин-т. химии АзССР. 1961. Т. 19. С. 107–115.
- 164. Иванов К.С., Биглов К.Ш., Ерохин Ю.В. Микроэлементный состав нефтей Республики Татарстан (на примере Ромашкинского месторождения) // Вестник Института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2013. № 8. С. 2–6.
- 165. Иванов К.С., Кучеров В.Г., Федоров Ю.Н. К вопросу о глубинном происхождении нефти // Состояние, тенденции и проблемы развития нефтегазового потенциала Западной Сибири. Тюмень, 2007. С. 160–173.
- 166. Иванов К.С., Ронкин Ю.Л., Федоров Ю.Н. Некоторые предварительные результаты исследований микроэлементов нефтей на примере залежей Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции // Известия Уральского госуд. горного университета. Екатеринбург, 2005. С. 228–117.
- 167. Исраелян А.Д. Микроэлементы в золах нефтей майкопской свиты Азербайджана // Тр./Азерб. науч.-исслед. ин-т по добыче нефти. Вып. 8. Баку, 1959. С. 274–280.
- 168. Исраелян А.Д. Распределение комплекса микроэлементов в отложениях майкопской свиты в системе нефть-порода-воды // Тр. Азерб. науч. исслед. ин-т по добыче нефти. Вып. 9. Баку, I960. С. 37–43.
- 169. Калмыков Г.С., Летуновский В.Н. Стадии катагенеза и палеотемпературы по отражательной способности витринита в Тимано-Печорской провинции // Геология и нефтегазоносность северных районов Тимано-Печорской провинции». М. 1979. (Тр. ВНИГНИ. Вып. V). С. 89.

- 170. Калинин Е.П. Геохимическая специализация нефти и ее природа (обзор) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2009. № 1. С. 6–12.
- 171. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей / Отв. ред. Гальперин Г.Д. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, Ин-т химии нефти, 1983. 238 с.
- 172. Камьянов В.Ф., Головко А.К. Новый подход к химической типизации нефтей // Тезисы материалов V междун. конфер. «Химия нефти и газа». Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. С. 91–93.
- 173. Камьянов В.Ф., Головко А.К. О формировании состава нафтеновых нефтей в недрах // Тезисы материалов V междун. конфер. «Химия нефти и газа». Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН. 2003. С. 7–9.
- 174. Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра, 1978. 279 с.
- 175. Каталог физико-химических и структурно-хроматографических характеристик нефтей и конденсатов Западной Сибири / Под ред. О.В. Барташевич, М.: ВНИИгаз, ВНИИгеосистем, 1995. 238 с.
- 176. Касымов Х.К. Микроэлементы Западного и Южного Узбекистана. Ташкент: ФАН, 1967. 119 с.
- 177. Катченков С.М. К вопросу о накоплении зольных элементов в нефтях // Геохимический сборник 1. Л.: Гостоптехиздат, 1955. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 83). С. 374–400.
- 178. Катченков С.М. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л.: Гостоптехиздат, 1959. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 143). 271 с.
- 179. Катченков С.М. О распределении малых элементов в осадочных породах и нефтях в связи с климатической зональностью и геохимической историей Русской платформы. // Геохимический сборник 9. Л.: Гостоптехиздат, 1964. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 227). С. 191–201.
- 180. Катченков С.М., Флегонтова Е.И. Малые элементы в осадочных породах и нефтях Западной Сибири // Геохимический сборник 9. Л.: Гостоптехиздат, 1964. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 227). С. 174–190.
- 181. Каширцев В.А., Конторович А.Э., Филп Р.П., Чалая О.Н., Зуева И.Н., Иванова И.К., Меметова Н.П. Биодеградация насыщенных циклических хемофоссилий // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 11–12. С. 1792–1800.
- 182. Каюкова Г.П., Гордадзе Г.Н., Мухаметшин Р.З. и др. Сравнение составов углеводородных скоплений в осадочной толще Ашальчинскогоместорождения // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 6. С. 414–428.
- 183. Каюкова Г.П., Петров С.М., Успенский Б.В. Свойства тяжелых нефтей и битумов пермских отложений Татарстана в природных и техногенных процессах. М.: ГЕОС, 2015. 343 с.
- 184. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Лукьянова Р.Г., Шарипова Н.С. Органическая геохимия осадочной толщ и фундамента территории Татарстана. М.: ГЕОС. 2009. 492 с.
- 185. Каюкова Г.П., Храмченкова Р.Р., Булка Г.Р. и др. Динамика изменения микроэлементного состава нефтей в зонах возможного современного подтока углеводородов // Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ. Перспективы нефтегазоносности фундамента и оценка его роли в формировании и переформировании нефтяных и газовых месторождений: Матер. Междунар. научн. конфер. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2006. С. 121–124.
- 186. Керимов В.Ю., Гулиев И.С., Гусейнов Д.А., Лавренова Е.А., Мустаев Р.Н., Осипов А.В., Серикова У.С. Прогнозирование нефтеносности в регионах со сложным геологическим строением. М.: ООО «Издательский дом Недра», 2015. 404 с.

- 187. Керимов В.Ю., Сенин Б.В., Богоявленский В.И., Шилов Г.Я. Геология, поиски и разведка месторождений углеводородов на акваториях мирового океана. М.: ООО «Издательский дом Недра», 2016. 411 с.
- 188. Киселёва Ю.А., Можегова С.В. Генетические группы нефтей центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 3. http://www.ngtp.ru/rub/1/36_2012.pdf
- 189. Кирюхина Т.А., Большакова М.А., Ступакова А.В. и др. Литолого-геохимическая характеристика доманиковых отложений Тимано-Печорского бассейна // Георесурсы. 2015. № 2(61). С. 87–100.
- 190. Кирюхина Т.А., Ульянов Г.В., Дзюбло А.Д. и др. Геохимические аспекты газонефтеносности юрских и доюрских отложений севера Западной Сибири и прилегающего шельфа // Газовая промышленность. 2011. № 7. С. 66.
- 191. Кирюхина Т.А., Фадеева Н.П., Ступакова А.В. и др. Доманиковые отложения Тимано-Печорского и Волго-Уральского бассейнов // Геология нефти и газа. 2013. № 3. С. 76–87.
- 192. Клер В.Р., Волкова Г.А., Гурвич Е.М. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР // Геохимия элементов. М.: Наука, 1987. 238 с.
- 193. Клер В.Р., Ненахова Ф.Я., Сапрыкин Ф.Я. и др. Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР // Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. 256 с.
- 194. Клещев К.А., Шеин В.С. Перспективы нефтегазоносности фундамента Западной Сибири. М. : ВНИГНИ, 2004. 214 с.
- 195. Ковальский В.В. Биогенные элементы. БСЭ. Т. III. 3-е изд-ние. М., 1970. С. 327-328.
- 196. Колганова М.М. Ванадий и никель в неокомских нефтях Западно-Сибирской низменности // Тр./СНИИГГиМС, 1967. Вып. 46. С. 35–46.
- 197. Комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов в нефтяной промышленности в целях повышения экономической эффективности освоения месторождений углеводородного сырья. Справочник под ред. А.З. Кузьмина М.: Недра, 1985. 420 с.
- 198. Конторович А.Э. Редкие и рассеянные элементы в пластовых водах нефтеносных отложений Западно-Сибирской низменности // Литология и полезные ископаемые. 1963. № 2. С. 282–287.
- 199. Конторович А.Э., Берман Е.Л., Богородская Л.И. и др. Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности. М.: Недра, 1971. 251 с.
- 200. Конторович А.Э., Борисова Л.С., Данилова В.П. и др. Геохимические типы нефтей в юре и мелу центральных и северных районов Западно-Сибирского НГБ // Тез.докл. науч.-практич. конфер. «Геохимия в практике поисково-разведочных работ на нефть и газ». М., 2001. С. 92– 94.
- 201. Конторович А.Э., Бортникова С.Б., Карпов Г.А. и др. Кальдера вулкана Узон (Камчатка) уникальная природная лаборатория современного нафтидогенеза // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 8. С. 986–990.
- 202. Конторович А.Э., Бурштейн Л.М., Казаненков В.А., Конторович В.А., Костырева Е.А., Пономарева Е.В., Рыжкова С.В., Ян П.А. Баженовская свита – главный источник ресурсов нетрадиционной нефти в России // Электронный научный журнал «Георесурсы, геоэнергетика, геополитика». 2014. Вып 2(10). http://oilgasjournal.ru/vol_10/kontorovich.html
- 203. Конторович А.Э., Данилова В.Н., Костырева Е.А. и др. Геохимия и генезис палеозойских нефтей Западной Сибири // Геохимия. 1998. № 1. С. 3–17.

- 204. Конторович А.Э., Данилова В.П., Костырева Е.А. Геохимия углеводородов-биомаркеров битумоидов палеозойских отложений центральных районов Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции // Геохимия в практике поисково-разведочных работ на нефть и газ: Тезисы докладов. М.: ВНИГНИ, 2001. С. 94–95.
- 205. Конторович А.Э., Ефимов А.С., Кринин В.А. и др. Геолого-геохимические предпосылки нефтегазоносности кембрия и верхнего протерозоя юго-востока Западной Сибири. // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 12. С. 1615–1636.
- 206. Конторович А.Э., Колганова М.М. Некоторые черты геохимии ванадия и никеля в осадочных породах и нефтях // Геология нефтегазоносных районов Западно-Сибирской низменности. Новосибирск, 1966. (Тр. СНИИГГиМС. Вып. 47). С. 184–197.
- 207. Конторович А.Э., Костырева Е.А. Органическая геохимия битумоидов баженовской свиты центральных районов Западной Сибири // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всероссийской научно-практической конференции / Отв. ред. А.Ф. Сафронов Якутск: Ахсаан, 2015. С. 150–154.
- 208. Конторович А.Э., Нестеров И.И., Салманов Ф.К. и др. Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 1975. 679 с.
- 209. Конторович А.Э., Стасова О.Ф. О генезисе некоторых нефтей Сибирской платформы // Геология нефтегазоносных районов Сибири. Ч. П. М.: Недра, 1964. (Тр. СНИИГГиМС. Сер. нефт. геол. Вып. 32). С. 11–16.
- 210. Конторович А.Э., Стасова О.Ф. Типы нефтей в осадочной оболочке земли // Геология и геофизика. 1978. № 8. С. 3–13.
- 211. Конторович А.Э., Петерс К.Е., Молдован Дж.М. и др. Углеводороды-биомаркеры в нефтях Среднего Приобья (Западная Сибирь) // Геология и геофизика. 1991. № 10. С. 3–34.
- 212. Конторович А.Э., Фомин А.Н., Дочкин Д.А. Глубинная зональность катагенеза органического вещества и перспективы нефтегазоносности триас-юрских отложений северных районов Западно-Сибирского мегабассейна // Критерии оценки нефтегазоносности ниже промышленно освоенных глубин и определение приоритетных направлений геологоразведочных работ. Пермь, 2000. С. 20–22.
- 213. Конторович А.Э., Фомин А.Н., Красавчиков В.О., Истомин А.В. Катагенез органического вещества мезозойских и палеозойских отложений Западной Сибири // Литологические и геохимические основы прогноза нефтегазоносности. СПб: ВНИГРИ, 2008. С. 68–77.
- 214. Конторович А.Э., Фомин А.Н., Красавчиков В.О., Истомин А.В. Катагенез органического вещества в кровле и подошве юрского комплекса Западно-Сибирского мегабассейна // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 11. С. 1191–1200.
- 215. Коробов Д.С. Микроэлементы в нефтях Нижнего Поволжья // Микроэлементы в осадочных и изверженных породах Нижнего Поволжья и Орского Зауралья. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та. 1963. С. 104–128.
- 216. Королев Э.А., Камалеева А.И., Плотникова И.Н. Минералогические индикаторы флюидодинамической активности кристаллического фундамента нефтегазоносной области // Геохимия. 2012. № 11. С. 1070–1080.
- 217. Королева Ю.В. Микроэлементы в нефтях месторождений Калининградской области // Вестник РГУ им. И. Канта. Естественные науки. 2007. С. 68–72.
- 218. Коростелева Н.А., Копрова Н.А. Определение микроэлементов в коксах нефтей методом спектрального эмиссионного анализа // Тр./КуйбышевНИИНП. Вып. 39. 1968. С. 138–140.

- 219. Костырева Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 7. С. 843–853.
- 220. Костырева Е.А., Фомин А.Н., Беляев С.Ю. и др. Органическая геохимия палеозойских отложений Щучьинского выступа Полярного Урала // Фундамент, структуры обрамления Западно-Сибирского мезозойско-кайнозойского осадочного бассейна, их геодинамическая эволюция и проблемы нефтегазоносности. Новосибирск, 2008. С. 224–227.
- 221. Кравченко К.Н. Генерационно-аккумуляционные элементы нафтидных бассейнов // Отечественная геология. 1996. № 3–4. С. 54–61.
- 222. Кравченко К.Н. Бассейновая основа общей теории нафтидогенеза. М.: НИА Природа, 2004. 66 с.
- 223. Красноярова Н.А., Серебренникова О.В. Использование данных о составе металлопорфиринов и полициклических ароматических углеводородов при проведении нефтепоисковых работ на востоке Томской области // Недра. Изучение. Разведка. Добыча: 9-я Международная выставка. М., 2012. С. 95–97.
- 224. Краюшкин В.А., Казаков С.Б. Редкие и рассеянные элементы в золе С₃ нефтей из Днепровско-Донецко-Припятского грабена // Геология и геохимия горючих ископаемых. Вып. 19. Киев: Изд-во АН УКРССР, 1969. С. 91–92.
- 225. Кропоткин П.Н., Валяев Б.М. Геодинамика грязевулканической деятельности (в связи с нефтегазоносностью) // Геологические и геохимические основы поисков нефти. Киев: Наукова думка, 1981. С. 148–178.
- 226. Крылов О.В., Фролов С.В., Куприн В.Ф. Геологическое строение, природные резервуары и ловушки УВ зоны сочленения Шаимскогомегавала и Верхне-Кондинской впадины // Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. Кн. 2. М.: ГЕОС, 2002. С. 301–304.
- 227. Кудельский А.В. Геологическая несостоятельность газосланцевого бума // Геология нефти и газа. 2013. № 5. С. 81–90.
- 228. Кудрявцева Е.И., Якуцени С.П., Смуров Л.Л. Металлы в нефтях Камчатки и Чукотки // Докл. РАН. 1993. Т. 331. № 4. С. 474–479.
- 229. Курганская Э.В. Геохимические особенности распределения микроэлементов нефтей и конденсатов Туркменистана: Автореф. ... канд. геол.-мин. наук. М., 1981. 20 с.
- 230. Курышева Н.К. Прогнозирование, картирование залежей нефти и газа в верхней части доюрского комплекса по сейсмологическим данным в Шаимском нефтегазоносном районе и на прилегающих участках: Автореф. ... канд. геол.-мин. наук. Тюмень, 2005. 22 с.
- 231. Курьянов Ю.А., Карогодин Ю.Н., Медведев Н.Я. и др. Значение решения проблемы источника нефти триасовых магматитов Западной Сибири в оценке углеводородного потенциала в наращивании запасов и добычи нефти Западной Сибири // Состояние, тенденции и проблемы развития нефтегазового потенциала Западной Сибири. Тюмень, 2007. С. 206–210.
- 232. Лебедева Г.В., Королькова Е.Ю. Вещественный состав горючих сланцев и доманикитов как основа для прогноза нетрадиционных месторождений углеводородов и металлов // Основы прогноза и поисков нетрадиционного углеводородного сырья. Л.: ВНИГРИ, 1989. С. 74–85.
- 233. Лопатин Н.В., Емец Т.П., Симоненкова О.И. и др. Геохимические предпосылки поисков нефти и газа в глубокозалегающих юрских и триасовых отложениях Западной Сибири // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. 1997. № 4. С. 2–15.

- 234. Лопатин Н.В., Емец Т.П. Нефтегенерационные свойства и катагенез глинистых пород мезозойско-пермских стратотипов, вскрытых Тюменской сверхглубокой скважиной СГ–6 // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. 1999. № 7. С. 9–19.
- 235. Лопатин Н.В., Мойя М.А., Трофимов В.А. О геохимической ассоциации редкоземельных элементов с нефтематеринскими отложениями и нефтями Западной Сибири // Геохимия. 1992. № 3. С. 361–369.
- 236. Лосицкая И.Ф., Пунанова С.А., Семенова Р.А. и др. Микроэлементы как показатели катагенеза нефтей и битумоидов // Тезисы докл. VII Всесоюзн. семинара «Органическое вещество в современных и ископаемых осадках». Ташкент, 1982. С. 74–76.
- 237. Лосицкая И.Ф., Пунанова С.А., Тихомиров В.И., Семенова Р.А. Влияние палеотемператур на микроэлементный состав нефтей // Нефтегазовая геология и геофизика. 1982. № 2. С. 14–16.
- 238. Лосицкая И.Ф., Пунанова С.А., Семенова Р.А., Чахмахчев В.А. Изменение микроэлементного состава нефтей в зоне гипергенеза // Геохимия. 1987. № 9.С. 1347–1359.
- 239. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. Генетические аспекты нефтегазообразования, серосодержание и металлоносность нефтей //Докл. РАН. 2009. 424(4). С. 534–537.
- 240. Майдль Т.В., Анищенко Л.А., Белоголова Т.М. Микроэлементный состав смол нефтей и битумоидов Тимано-Печорской провинции // Тр./Ин-т геологии Коми филиала. Вып. 26. 1978. С. 64–71.
- 241. Маевский Б.И. Геолого-геохимические условия формирования и пространственного размещения залежей газа и нефти Внешней зоны Предкарпатского прогиба: Автореф. ... канд. геол.-мин. наук. Ивано-Франковск, 1973. 28 с.
- 242. Маевский Б.И., Чахмахчев В.А., Разумова Е.Р., Пунанова С.А. и др. О происхождении углеводородных залежей в палеогеновых отложениях Предкарпатья // Отечественная геология. 1992. № 10. С. 9–16.
- 243. Маракушев А.А., Панеях Н.А., Маракушев С.А. Образование сульфидных руд и углеводородов в срединно-океанических хребтах // Глубинная нефть. 2014. Т. 2. № 5. С. 689–698.
- 244. Маракушев А.А., Писоцкий Б.И, Панеях Н.А., Готтих Р.П. Геохимическая специфика нефти и происхождение ее месторождений // Докл. РАН. 2004. Т. 398. № 6. С. 795–799.
- 245. Маслов А.В., Биглов К.Ш., Ронкин Ю.Л. Неорганическая геохимия нефтей ряда регионов России: опыт сопоставления // Литология и геология горючих ископаемых. Межвуз. науч. тематич. сб. Вып. II (18). Екатеринбург: УГГУ, 2008. 276–287.
- 246. Маслов А.В., Ронкин Ю.Р., Изотов В.Г. и др. Распределение редких и рассеянных элементов в сырых нефтях ряда месторождений Западно-Сибирской и Волго-Уральской провинций //Литосфера. 2015. № 3. С. 93–113.
- 247. Матусевич В.М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. М.: Недра. 1976. 144 с.
- 248. Меликадзе Л.Д., Годердзишвили К.Г., Зульфугарлы Д.И. К изучению микроэлементов нефтей Грузии. Тбилиси : Мецниереба, 1976. 98 с.
- 249. Милордов Д.В. Состав и свойства порфиринов тяжелых нефтей и нефтяных остатков с повышенным содержанием ванадия и никеля: Автореф. ...канд. хим. наук. Казань, 2016. 23 с.
- 250. Москвин В. И., Костырева Е. А., Моисеева Н. В. и др. Геохимия нефтей Шаимского района // Тезисы докл. науч.-практ. конф. «Геохимия в практике поисково-разведочных работ на нефть и газ». М.: ВНИГНИ, 2001. С. 101–102.

- 251. Муслимов Р.Х. Определяющая роль фундамента осадочных бассейнов в формировании и развитии месторождений углеводородного сырья // Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ. Казань; Изд-во Казанск. ун-та. 2006. С. 3–9.
- 252. Муслимов Р.Х. Нефтеотдача: прошлое, настоящее и будущее (оптимизация добычи, максимизация КИН). Казань: Фэн, 2014. 663 с.
- 253. Муслимов Р.Х., Плотникова И.Н. О сланцевой нефти Республики Татарстан // Нефтяное хозяйство. 2013. № 1. С. 33–35.
- 254. Мухаметшин Р.З., Каюкова Г.П. Геохимические аспекты формирования залежей нефти Южно-Татарского свода // Геохимическое моделирование и материнские породы нефтегазоносных бассейнов России и стран СНГ: Докл. межд. конфер. 11-14 мая 1999 г., Санкт-Петербург. СПб: ВНИГРИ, 2000. С. 119–127.
- 255. Мухаметшин Р.З., Пунанова С.А Геохимические особенности нефтей Урало-Поволжья в связи с условиями формирования месторождений // Геология нефти и газа. 2011. № 4. С. 74–83.
- 256. Мухаметшин Р.З., Пунанова С.А. Нетрадиционные источники углеводородного сырья: геохимические особенности и аспекты освоения // Нефтяное хозяйство. 2012. № 3. С. 28–32.
- 257. Мухаметшин Р.З., Пунанова С.А. Состав природных битумов Урало-Поволжья // Химия твердого топлива. 2014. № 1. С. 58–70.
- 258. Мухаметшин Р.З., Пунанова С.А. Особенности нефтей палеозоя центральных районов Урало-Поволжья и доманиковая толща как источник их образования // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2016. № 6. С. 45–51.
- 259. Надиров Н.К. Высоковязкие нефти и природные битумы. Т. 4. Микроэлементный состав. Ванадий и никель. Алматы: Гылым, 2001. 369 с.
- 260. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.
- 261. Нармухамедов М. Использование элементов семейства железа, содержащихся в нефтях и конденсатах Западного Узбекистана, в качестве геохимических индикаторов // Узбекский геологический журнал. 1986. № 5. С. 32–34.
- 262. Нармухамедов М. О распространении галогенов в нефтях и конденсатах юрских отложений Бухаро-Хивинской нефтегазоносной области // Докл. АН УзССР. 1987. № 2. С. 47–48.
- 263. Насиров Р.Н., Куспангалиев Т.К., Намазов С. Использование парамагнетизма ванадия при решении задач разработки нефтяных месторождений Западного Казахстана // Геология нефти и газа. 1991. № 8. С. 19–20.
- 264. Немова Д.В., Ятяшева Е.П., Панченко И.В., Бедретдинова Р.Ю. Эффективные подходы к изучениюи прогнозу нефтегазоносности отложений баженовской свиты // Геология нефти и газа. 2014. № 6. С. 36–47.
- 265. Немченко Н.Н. Избранные труды, посвященные проблемам геологии нефти и газа. М. ОАО ВНИИОЭНГ, 2000. 456 с.
- 266. Немченко-Ровенская А.С., Рыльков А.В., Хафизов Ф.З. и др. Геолого-геохимические показатели прогноза нефтегазоносности на больших глубинах северных районов Западной Сибири // Недропользование – XXI век. 2011. № 4(29). С. 30–35.
- 267. Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Зеличенко И.А. и др. Нефтегазообразование в отложениях доманикового типа. Л.: Недра, 1986. 448 с.
- 268. Нестеров И.И., Ушатинский И.Н. Баженовская свита Среднего Приобья // Советская. геология. 1986. № 2. С. 32–39.

- 269. Нефти и газы месторождений зарубежных стран. Справочник. М.: Недра, 1977. 327 с.
- 270. Новина-Злотницкая Я. Изучение геохимических свойств нефтей Предкарпатского прогиба. // Закономерности формирования и размещения месторождений нефти и газа в геотектонических областях территорий стран – членов СЭВ. М.: Недра, 1975. С. 21–28.
- 271. Нугманов Х.К. К геохимии ферганских нефтей // Вопросы геологии и нефтегазоносности Узбекистана. Вып. 2. Ташкент: Фан, 1967. С. 72–134.
- 272. Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г. Металлы в нефтях, их концентрация и методы извлечения. М.: ГЕОС, 2001. 77 с.
- 273. Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Василенко П.А., Якубсон К.И. Ванадий в нефтях и современные методы их деметаллизации // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2002. № 5. С. 41–45.
- 274. Нуржанова С.Б.Экотехнология переработки ванадийсодержащего углеводородного сырья // Нефть и газ (Казахстан). 2010. № 3 (57). С. 62–70.
- 275. Нуржанова С.Б. Особенности распространения металлов в нефтях // Нетрадиционные ресурсы углеводородов: распространение, генезис, прогнозы, перспективы развития: Матер. Всероссийской конференции с международным участием. М.: ГЕОС, 2013. С. 194–197.
- 276. Озерова Н.А., Пиковский Ю.И. Ртуть и сурьма // Геохимия процессов рудообразования. М.: Наука, 1982. С. 102–136.
- 277. Озол А.А. Процессы полигенного нефтегазо- и рудообразования и их экологические последствия. Казань, 2002. 266 с.
- 278. Озол А.А., Беговатов Е.А., Плотникова И.Н., Тихонова С.К. Оценка перспектив нефтегазоносности по геохимическим признакам // Тезисы междунар. науч.-практич. конфер. «Прогноз нефтегазоносности фундамента молодых и древних платформ». Ч. П. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2001. С. 218–220.
- 279. Окнова Н.С. Тяжелые нефти в девонских отложениях Варандей-Адзьвинской зоны Тимано-Печорской провинции //Междунар. научн.-практич. конфер. «Природные битумы и тяжелые нефти». СПб: Недра, 2006. С. 58–63.
- 280. Оленин В.Б. Нефтегеологическое районирование по генетическому принципу. М.: Недра, 1977. 224 с.
- 281. Остроухов С.Б., Носова Ф.Ф., Плотникова И.Н. и др. Потенциал прироста запасов нефти на юго-востоке Северо-Татарского свода и геохимические критерии выявления таких перспективных зон // Георесурсы. 2015. Т. 1. № 62. С. 10–16.
- 282. Остроухов С.Б., Плотникова И.Н., Носова Ф.Ф., Пронина Н.В. К вопросу о геохимических критериях изучения фациальных условий формирования сланцевых отложений // Георесурсы. 2015. Т. 1. № 62. С. 42–46.
- 283. Парагенезис металлов и нефти в осадочных толщах нефтегазоносных бассейнов / Под ред. Д.И. Горжевского и Д.И. Павлова. М.: Недра, 1990. 268 с.
- 284. Парфенова Т.М. Органическая геохимия углеродистых пород куонамского комплекса отложений нижнего и среднего кембрия (восток Сибирской платформы): Автореф. ...канд. геол.-мин. наук. Новосибирск, 2008. 21 с.
- 285. Певнева Г.С., Иванова Е.В., Головко Ю.А., Головко А.К. Сравнительный анализ состава алкилбензолов и алканов нефтей юрских отложений Западной Сибири // Нефтегазовая геология в XXI веке. Ч. П. М.: Изд-во МГУ, 2001. С. 350–353.
- 286. Переладов В. С. Литология и условия накопления отложений куонамского комплекса востока Сибирской платформы. Автореф. ...канд. геол.-мин.наук. Новосибирск, 1988. 16 с.

- 288. Петренко В.И., Зиновьев В.В., Зленко В. Я. и др. Геолого-геохимические процессы в газоконденсатных месторождениях и ПХГ. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2003. 511 с.
- 289. Петренко В.И., Петренко И.Н. Оценка массы химических элементов в пластовом газе гигантского газоконденсатного месторождения // Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Нетрадиционные ресурсы углеводородов: распространение, генезис, прогнозы, перспективы развития». М.: ГЕОС, 2013. С. 207–209.
- 290. Петренко В.И., Петренко Н.В. Ресурсы нетрадиционных полезных ископаемых газовых и газоконденсатных месторождений // Советская геология. 1992. № 6. С. 18–22.
- 291. Петренко В.И., Петренко Н.В., Хадыкин В.Г. и др. Взаимосвязь природных газов и воды. М.: Наука, 1995. 279 с.
- 292. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 260 с.
- 293. Петров Ал.А. Нефти ранних этапов генерации // Геология нефти и газа. 1988. № 10. С. 50-53.
- 294. Петров Ал.А. Геохимическая типизация нефтей // Геохимия. 1994. № 6. С. 876-890.
- 295. Петров Ал.А. Биометки и геохимические условия образования нефтей России // Геология нефти и газа. 1994. № 6. С. 13–18.
- 296. Печеркин М.Ф., Федоров Ю.Н., Иванов К.С. и др. Комплексные геолого-геофизические исследования фундамента Западно-Сибирской платформы и перспективы его нефтегазоносности // Состояние, тенденции и проблемы развития нефтегазового потенциала Западной Сибири. Тюмень, 2007. С. 43–49.
- 297. Пиковский Ю.И. Проблема нефтегазообразования: выход из тупика? (к дискуссии о происхождении нефти и природного газа) // Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2009. С. 38–55.
- 298. Плесовских И.А., Нестеров (мл.) И.И., Нечипорук Л.А., Бочкарев В.С. Особенности геологического строения северной части Западно-Сибирской геосинеклизы и новые перспективные объекты для поисков углеводородного сырья // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 9. С. 1025–1034.
- 299. Плотникова И.Н. Геолого-геофизические и геохимические предпосылки перспектив нефтегазоносности кристаллического фундамента Татарстана. СПб: Недра, 2004. 172 с.
- 300. Плотникова И.Н., Аношин Д.В. Особенности геологического строения и оценка нефтематеринского потенциала семилукско-речицких отложений в пределах Южно-Татарского свода // Материалы научной сессии ученых Альметьевского государственного нефтяного института. 2015. Т. 1. № 1. С. 111–114.
- 301. Поделько Е.Я. Бор в верхнемезозойских битуминозных отложениях Баргойской и Ононской впадин Забайкалья // Микроэлементы в каустобиолитах и осадочных породах. М.: Наука, 1965. С. 11–33.
- 302. Поделько Е.Я. Бор в нефтях и битумах Устькут-Киренского района Иркутского амфитеатра. // Малые и рассеянные элементы в осадочных породах и нефтях. М.: Наука. 1970. С. 48–54.
- 303. Поделько Е.Я., Пунанова С.А., Разумова Е.Р., Чахмахчев В.А. Катагенетические изменения органического вещества доманиковых отложений Тимано-Печорской провинции // Геохимия.1985. № 7. С. 1062–1067.
- 304. Поляков А.А., Блинова В.И., Каширцев В.А., Смирнова М.Е. Новые данные о геологическом строении Оленекского месторождения битумов и перспективах нефтегазоносности

прилегающей территории // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2011. Т. 6. № 3. http://www.ngtp.ru.

- 305. Пономарева Г.А., Панкратьев П.В. Особенности распределения благородных металлов в нефти западной части Оренбургской области // Вестник ОГУ. 2011. № 5 (124). С. 125–130.
- 306. Пономарева Г.А., Панкратьев П.В., Хальзов А.А. Микроэлементный состав нефти Оренбургских месторождений // Вестник ОГУ. 2012. № 1(137). С. 164–170.
- 307. Попова М.С. Некоторые особенности распределения золота в нефтях Лено-Тунгусской нефтегазоносной провинции // Геология нефти и газа. 1995. № 9. С. 29–35.
- 308. Попович Т.А. Оценка биодеградации нефтей Сахалина и шельфа // Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС, 2003. С. 260.
- 309. Прасолов Э.М., Титова Г.И., Токарев И.В. Изотопно-геохимическая схема образования и миграция газов на Западно-Сибирской плите и ее проверка по данным исследования сверхглубокой тюменской скважины // Критерии оценки нефтегазоносности ниже промышленно освоенных глубин и определение приоритетных направлений геологоразведочных работ. Пермь, 2000. С. 129–130.
- 310. Прищепа О.М., Аверьянова О.Ю., Ильинский А.А., Моририу Д. Нефть и газ низкопроницаемых сланцевых толщ – резерв сырьевой базы углеводородов России. СПб: ВНИГРИ, 2014. 323 с.
- 311. Прищепа О.М., Суханов А.А., Макарова И.Р. Подходы к оценке доманиковых отложений Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции как нетрадиционных источников углеводородов // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2014. Т. 9. № 4. http://www.ngtp.ru.
- 312. Пунанова С.А. Экспериментальные исследования по изучению изменения микроэлементного состава нефтей при фильтрации // Геология и разработка нефтяных и газовых месторождений. М.: ИГиРГИ, 1972. С. 133–142.
- 313. Пунанова С.А. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 1974. 244 с.
- 314. Пунанова С.А. Металлопорфириновые комплексы нафтидов и их роль при геохимических исследованиях. «Научно-прикладные аспекты геохимии нефти и газа». Сб. научных трудов. М.: ИГИРГИ, 1991. С. 128–135.
- 315. Пунанова С.А. Микроэлементы как показатели генетического типа рассеянного органического вещества // Современные методы определения металлов в нефтях, битумах и продуктах их переработки. Л.: ВНИГРИ, 1991. С. 61–68.
- 316. Пунанова С.А. Оценка углеводородных флюидных структур по микроэлементам. // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 1. С. 50–58.
- 317. Пунанова С.А. Геохимические особенности распределения микроэлементов в нафтидах и металлоносность осадочных бассейнов // Геохимия. 1998. № 9. С. 959–972.
- 318. Пунанова С.А. Микроэлементы в нафтидах и их использование при разработке нефтяных и газоконденсатных месторождений // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 3. С. 185–193.
- 319. Пунанова С.А. Геохимические особенности палеозойских нефтей Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна // Нефтехимия. 2002. № 6. Т. 42. С. 428–436.
- 320. Пунанова С.А. О полигенной природе источника микроэлементов нефтей // Геохимия. 2004. № 8. С. 893–907.
- 321. Пунанова С.А. Сопряженность процессов накопления микроэлементов в нефтях и пластовых водах // Нефтегазовая гидрогеология на современном этапе (Теоретические проблемы, региональные модели, практические вопросы) /Отв. ред. А.Н. Дмитриевский, А.А. Карцев, Л.А. Абукова. М.: ГЕОС, 2007. С. 140–147.

- 322. Пунанова С.А. Гипергенно преобразованные нафтиды: особенности микроэлементного состава // Геохимия. 2014. № 1. С. 64–75.
- 323. Пунанова С.А., Виноградова Т.Л. Прогноз фазового состояния углеводородных скоплений в мезозойских отложениях севера Западной Сибири // Геохимия. 2006. № 9. С. 983–995.
- 324. Пунанова С.А., Виноградова Т.Л. Газонефтеносные комплексы северных регионов Западной Сибири и особенности их геологических ресурсов // Геология нефти и газа. 2008. № 3. С. 20–30.
- 325. Пунанова С.А., Виноградова Т.Л Сравнительная характеристика природных углеводородных систем различного генезиса // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 326–336.
- 326. Пунанова С.А., Гуляева Л.А.Закономерности распределения микроэлементов в нефтях различных районов СССР. Сб. «Закономерности формирования и размещения месторождений нефти и газа в геотектонических областях территорий стран – членов СЭВ. М.: Недра. 1975. С. 28–37.
- 327. Пунанова С.А., Гордадзе Т.А. Геохимические особенности нефтегазоносных комплексов палеозойских отложений Волго-Уральской провинции // Разведка и охрана недр. 1999. № 5–6. С. 51–54.
- 328. Пунанова С.А., Катченков С.М. Изменение соотношения ванадия и никеля в нефтях фанерозоя в связи с эволюцией органического мира // Эволюция нефтеобразования в истории земли: Тезисы докладов. М.: МГУ, 1984. С. 34.
- 329. Пунанова С.А. Лосицкая И.Ф. Особенности парагенезиса ванадия и серы в нефтях. Сб. «Распределение и условия формирования тяжелых и сернистых нефтей». М.: Наука, 1985. С. 56–64.
- 330. Пунанова С.А., Лосицкая И.Ф., Семенова Р.А., Чахмахчев В.А. Изменение микроэлементного состава битумоидов рассеянного органического вещества пород при их термолизе // Геохимия. 1988. № 9. С. 1360–1366.
- 331. Пунанова С.А., Разумова Е.Р., Тах Н.С., Чахмахчев В.А. Особенности изменения рассеянного органического вещества пород при катагенезе // Геохимия. 1989. № 2. С. 238–244.
- 332. Пунанова С.А., Родкин М.В. Характер корреляционных зависимостей микроэлементного состава пластовых вод, нефтей и континентальной коры // [Электронный ресурс] // Актуальные проблемы нефти и газа: Электронный научный журнал. 2016. Вып. 3(15). 10 с. Режим доступа: http://www.oilgasjournal.ru/ (Дата обращения 15.12.2016).
- 333. Пунанова С.А., Сафранов Т.А. Металлоносность нефтей Афгано-Таджикской впадины // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 6. С. 510–518.
- 334. Пунанова С.А., Чахмахчев В.А. Экспериментальные исследования преобразования микроэлементного состава нафтидов при процессах их миграции, катагенеза и гипергенеза. // Моделирование нефтегазообразования. М.: Наука, 1992. С. 119–126.
- 335. Пунанова С.А., Шустер В.Л. Геолого-геохимические предпосылки нефтегазоносности доюрских отложений Западно-Сибирской платформы // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2012. № 6. С. 20–26.
- 336. Радченко О.А. Вопросы геохимии порфиринов нефтей // ДАН СССР. 1960. Т. 134. № 3. С. 684–687.
- 337. Радченко О.И. Геохимические закономерности размещения нефтеносных областей мира. М.: Недра, 1965. 314 с.
- 338. Радченко О.А. О сернистых нефтях, их составе, генезисе и роли в массе мировой нефти // Генезис нефти и газа. М.: Недра, 1967. С. 209–217.

- 339. Радченко О.А., Шешина Л.С. К вопросу о геохимии порфиринов и нефтей // Геологический сборник. Т. 1. (Тр. ВНИГРИ. Вып. 83). Л.: Недра, 1955. С. 89–95.
- 340. Рети Ш., Петё А., Ёрдёг М., Балаж А. Определение микроэлементов (йода, брома, ванадия, бария, стронция, бора) в нефтях // Закономерности формирования и размещения место-рождений нефти и газа в геотектонических областях территорий стран-членов СЭВ. М.: Недра, 1975. С. 8–20.
- 341. Родкин М.В., Рундквист Д.В., Пунанова С.А. К вопросу относительной роли нижнекоровых и верхнекоровых процессов в формировании микроэлементного состава нефтей // Геохимия. 2016. № 11. С. 1025–1031.
- 342. Романкевич Е.И. Живое вещество Земли (биогеохимические аспекты проблемы) // Геохимия. 1988. № 2. С. 292–306.
- 343. Рюмин А.А., Копяткевич М.С., Грибков В.В. О типизации ванадиеносных нефтей // Геология нефти и газа. 1989. № 6. С. 49.
- 344. Самедова Ф.И. Нефти Азербайджана. Баку: Элм, 2011. 412 с.
- 345. Самцова Л.М., Смовская И.А., Тимашева Э.Е. Зольный состав нефтей Днепровско-Донецкой впадины // Геология и нефтегазоносность территории УССР. М.: Гостоптехиздат, 1963. (Тр. Укр. науч.-исслед. геол. разв. ин-та. Вып. 5). С. 382–385.
- 346. Сапрыкин Ф.Я., Кулачкова А.Ф. Роль природных органических веществ в процессах миграции и концентрации микроэлементов // Тр. ВСЕГЕИ, 1975. Вып. 241. С. 77–89.
- 347. Сафронов А.Ф. Апвеллинг как один из факторов формирования горючесланцевых формаций // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья. Материалы Всероссийской научно-практической конференции /Отв. ред. А.Ф. Сафронов Якутск: Ахсаан, 2015. С. 63–68.
- 348. Серебренникова О.В. Происхождение, состав и трансформация нефтяных порфиринов: Дисс. ...докт. хим. наук. Томск, 1990. 235 с.
- 349. Серебренникова О.В., Белоконь Т.В. Геохимия порфиринов. Новосибирск: Изд-во «Наука» СО АН СССР, 1984. 87 с.
- 350. Серебренникова О.В., Ву Ван Хай, Савиных Ю.В., Красноярова Н.А. Генезис нефтей месторождения Белый Тигр (Вьетнам) по данным о составе насыщенных ациклических углеводородов // Известия Томского политехнического ун-та. 2012. Т. 320. № 1. С. 134.139.
- 351. Серебренникова О. В., Филиппова Т. Ю., Красноярова Н. А. Взаимосвязь состава алканов и металлопорфиринов нефтей и органического вещества пород юго-востока Западной Сибири как отражение условий формирования нефтематеринских толщ // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 3. С. 163–167.
- 352. Серебренникова О.В., Шилоносова Н.И., Буркова В.Н. и др. Особенности состава нефтяных порфиринов // Геология нефти и газа. 1986. № 5. С. 46–51.
- 353. Середин В.В. Металлоносность углей // Угольная база России. Т. 6. М.: ООО «Геоинформмарк», 2004. 779 с.
- 354. Сидоренко Св.А., Сидоренко А.В. Органическое вещество в осадочно-миграционных породах докембрия. Тр. ГИН АН СССР. Вып. 277. М.: Наука, 1975. 114 с.
- 355. Симонейт Б.Р.Т. Созревание органического вещества и образование нефти: гидротермальный аспект // Геохимия. 1986. № 2. С. 236–254.
- 356. Симонян Г.С. Эндогенное образование нафтидов в свете абиогенной теории образования нефти // Научное обозрение. Технические науки. 2016. № 4. С. 77–100.

- 357. Скибицкая Н.А., Политыкина М.А., Багманова С.В., Трифонова М.П. Результаты исследования высокомолекулярного сырья как нетрадиционного источника УВ (на примере Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения). Эл. журнал «Георесурсы, геоэнергетика, геополитика» Вып. 1(12). 2012. www.oilgasjopnal.ru.
- 358. Скоробогатов В.А. Онтогенез углеводородов в мезозойских отложениях Западно-Сибирской нефтегазоносной мегапровинции // Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС, 2003. С. 315–316.
- 359. Скоробогатов В.А. Изучение и освоение углеводородного потенциала недр Западно-Сибирского осадочного мегабассейна: итоги и перспективы // Вести газовой науки. 2014. № 3(19). С. 8–26.
- 360. Смехова Л.М. О распространении микроэлементов в нефтях палеозоя Саратовского Поволжья // Геология нефти и газа. 1969. № 7. С. 28–31.
- Зб1. Соколов Б.А. Новые идеи в геологии нефти и газа: Избранные тр. М.: Изд-во: МГУ, 2001.
 480 с.
- 362. Соколова И.М., Абрютина Н.Н., Петров Ал. А. Углеводородный состав и химическая типизация нафтеновых газовых конденсатов и нафтеновых нефтей. М.; ВИЭМС, 1989. (Обзор «Геология, методы поисков и разведки месторождений нефти и газа»). 69 с.
- 363. Соловьев Ю.И. Неизвестный документ великого ученого // Вестник Российской академии наук. 1997. Том 67. № 6. С. 531–534.
- 364. Справочник. Нефтяные и газовые месторождения СССР (в двух томах). Под редакцией С.П. Максимова. М.: Недра, 1987. 661 с.
- 365. Справочник по геохимии нефти и газа. / Под ред. С.Г. Неручева. СПб: Недра, 1998. 576 с.
- 366. Старобинец И.С., Курганская Э.В. Микроэлементы в газоконденсатах и их геохимическое значение (на примере газоконденсатных месторождений Средней Азии) //Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 2. С. 454–457.
- 367. Старобинец И.С., Немченко Т.Н. Углеводородные системы юго-востока Западной Сибири. // Геология нефти и газа. 2002. № 4. С. 26–33.
- 368. Старобинец И.С., Пунанова С.А., Курганская Э.М. Поиск генетических связей нефтей и битумоидов по микроэлементам //Геохимия нефтегазоносных толщ. М., 1979. (Тр. ИГиГИ. Вып. 23). С. 51–59.
- 369. Степанов К.И., Вешев С.А. Влияние латеральной миграции углеводородов на изменение микроэлементного состава нефтей Калининградского вала // Геология нефти и газа. 2000. № 1. С. 44–49.
- 370. Стрельникова Е.Б., Гончаров И.В., Серебренникова О.В. Содержание и распределение кислородсодержащих соединений в нефтях юго-востока Западной Сибири // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 310–316.
- 371. Строганов Л.В., Скоробогатов В.А. Газы и нефти ранней генерации Западной Сибири. М.: Недра, 2004. 416 с.
- 372. Ступакова А.В., Митронов Д.В., Балушкина Н.С. и др. Методика изучения сланцевых высокоуглеродистых формаций // Черные сланцы: геология, литология, геохимия, значение для нефтегазового комплекса, перспективы использования как альтернативного углеводородного сырья: Материалы Всероссийской научно-практической конференции / Отв. ред. А.Ф. Сафронов. Якутск: Ахсаан, 2015. С. 88–92.
- 373. Ступакова А.В., Соколов А.В., Соболева Е.В. и др. Геологическое изучение и нефтегазоносность палеозойских отложений Западной Сибири // Георесурсы. 2015. № 2(61). С. 63– 75.

- 374. Ступакова А.В., Фадеева Н.П., Калмыков Г.А. и др. Поисковые критерии нефти и газа в доманиковых отложениях Волго-Уральского бассейна // Георесурсы. 2015. № 2(61). С. 77–87.
- 375. Сурков В.С., Смирнов Л.В. и др. Нижнесреднеюрский комплекс Западно-Сибирской плиты – особенности его строения и нефтегазоносность // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 1. С. 55–58.
- 376. Суханов А.А., Петрова Ю.Э. Ресурсная база попутных компонентов тяжелых нефтей России // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2008 (3). http://www.ngtp.ru.
- 377. Суханов А.А., Якуцени В.П., Петрова Ю.Э. Оценка перспектив промышленного освоения металлоносного потенциала нефтей и возможные пути его осуществления // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2012. Т. 7. № 4. http://www.ngtp.ru.
- 378. Тараканов А.С., Басков Е.А., Беленицкая Г.А. и др. Угольные бассейны // Глава 3. В кн. «Литогеодинамика и минерагения осадочных бассейнов». СПб: ФГУП «ВСЕГЕИ», 1998. С. 161.
- 379. Тейлор С.Р., МакЛеннан С.М. Континентальная кора: её состав и эволюция. М.: Мир, 1988. 384 с.
- 380. Темянко М.Б., Кудрявцева Е.И., Соловьева И.Л. и др. Состав ароматических углеводородов восточно-камчатских нефтей // Геохимия. 1990. № 6. С. 790–796.
- 381. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
- 382. Тихомиров В.И., Берман С.С., Пунанова С.А. и др. Геохимическая типизация нефтей и ее роль в прогнозе нефтегазоносности палеозойских и триасово-среднеюрских отложений Западной Сибири // Научно-прикладные аспекты геохимии нефти и газа. М.: ИГиРГИ, 1991. С. 31–43.
- 383. Тихомиров В.И., Найденова О.А., Берман С.С. О генезисе нефтей палеозоя Северо-Варьеганского месторождения. М.: ВНИИОЭНГ, 1991. Экспресс-информация. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. Вып. 5. С. 12–17.
- 384. Троепольский В.И., Эллерн С.С. Геологическое строение и нефтеносность Аксубаево-Мелекесской депрессии. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1964. 655с.
- 385. Трофимов В.А. Глубинные региональные сейсморазведочные исследования МОГТ нефтегазоносных территорий. М.: ГЕОС, 2014. 202 с.
- 386. Трофимов В.А., Пунанова С.А., Зиньковская О.А. Влияние нефтеносности и глубинных тектонических процессов на микроэлементный состав почв // Геохимия. 2007. № 6. С. 643–653.
- 387. Трофимов В.А., Пунанова С.А., Озол А.А. Микроэлементный состав почв в районе субвертикальных сейсмических аномалий // Минерально-сырьевой потенциал неосвоенных земель Татарстана: состояние, оценка, перспективы: Тр. научно-практич. конфер. и 1Х междунар. специал. выставки «Нефть, газ. Нефтехимия – 2002». Казань: Меридиан-Экспресс, 2002. С. 126–137.
- 388. Трофимук А.А. Сорок лет борения за развитие нефтегазодобывающей промышленности Сибири. Новосибирск: Изд-во: СО РАН НИЦОИГГМ. 1997. 369 с.
- 389. Умаханова Н.С. Исследование микроэлементов дагестанских нефтей: Автореф. ...канд. хим наук. Баку, 1964. 19 с.
- 390. Уров К., Сумберг А. Характеристика горючих сланцев и сланцеподобных пород известных месторождений и проявлений. Таллинн: Валгус, 1992. 63 с.
- 391. Успенский Б.В., Валеева И.Ф. Геология месторождений природных битумов Республики Татарстан. Казань: Изд-во ООО ПФ «Гарт»», 2008. 348 с.
- 392. Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А. Основы генетической классификации битумов. Труды ВНИГРИ. Выпуск 230/ Под ред. С.Г. Неручева. Л. Недра, 1964. 268 с.

- 393. Уткина Н.А., Зуева И.Н., Трущелева Т.С. Распределение металлопорфиринов в нефтях Западной Якутии // Нефтегазоносность верхнедокембрийских и фанерозойских отложений восточной части Сибирской платформы. Якутия: Изд-во ЯФ СОАНСССР, 1986. С. 95–104.
- 394. Ушатинский Н.Н., Матусевич В.М. Основные черты геохимии микроэлементов в нефтегазоносных отложениях, подземных водах и нефтях Западной Сибири // Методика и результаты изучения минералогии глин продуктивных отложений Западно-Сибирской низменности в связи с их нефтегазоносностью. Тюмень, 1970. (Тр. Зап.-Сиб. науч.-исслед. геол.развед. ин-та. Вып. 279). С. 215–252.
- 395. Файзуллин М.Х., Гарифуллин А.Ш. Комплексирование геохимических методов при контроле разработки многопластовых нефтяных месторождений // Геология нефти и газа. 1990. № 8. С. 36–39.
- 396. Федоров Ю.Н. Редкоземельные элементы в нефтях Шаимского нефтегазоносного района Западной Сибири // Новые идеи в геохимии нефти и газа. М.: ГЕОС, 2005. С. 457–458.
- 397. Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л. Некоторые особенности РЗЭ-систематики сырых нефтей Волго-Уральской и Западно-Сибирской провинций // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: Матер. VIII Межрегион. науч.-практич. конфер. Уфа: ДизайнПолиграфСервис, 2010. С. 209–212.
- 398. Федоров Ю.Н., Маслов А.В., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П. Микроэлементная характеристика сырых нефтей Шаимского и Среднеобского нефтегазоносных районов Западной Сибири: новые данные // Дегазация. М.: ГЕОС, 2010. С. 586.
- 399. Федоров Ю.Н., Ронкин Ю.Л. Европиевая аномалия в нефтях и пластовых водах юрскомеловых резервуаров Западной Сибири // Дегазация. М.: ГЕОС, 2008. С. 506–508.
- 400. Фомин А.Н. Катагенетические условия нефтегазообразования в палеозойских отложениях Западно-Сибирского мегабассейна // Геология и геофизика. 2004. Т. 45. № 7. С. 833–842.
- 401. Фомин А.Н. Катагенез органического вещества и перспективы нефтегазоносности палеозойских отложений Западной Сибири // Фундамент, структуры обрамления Западно-Сибирского мезозойско-кайнозойского осадочного бассейна, их геодинамическая эволюция и проблемы нефтегазоносности. Новосибирск, 2008. С. 224.
- 402. Фомин А.Н. Катагенез органического вещества и перспективы нефтегазоносности осадочных отложений триаса Западно-Сибирского мегабассейна // Горные ведомости. 2011. № 9. С. 11.
- 403. Фомин А.Н., Конторович А.Э., Красавчиков В.О. Катагенез органического вещества и перспективы нефтегазоносности юрских, триасовых и палеозойских отложений северных районов Западно-Сибирского мегабассейна // Геология и геофизика. 2001. Т. 42. № 11–12. С. 1875–1888.
- 404. Фортунатова Н.К., Баранова А.В., Мирнов А.В. и др. Литологическая классификация пород доманикоидных комплексов Тимано-Печорской НГП, Волго-Уральской НГП и Лено-Тунгусской НГП // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: Материалы 8-го Всероссийского литологического совещания (Москва, 27-30 октября 2015 г). Т. І. М.: РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина, 2015. С. 12–14.
- 405. Фрик М.Г., Гецен Н.Г. и др. Прогноз нефтегазоносности глубоких горизонтов триаса и юры на севере Западной Сибири на основе корреляции геохимических разрезов Тюменской скважины СГ–6 и глубоких скважин в районе бурения // Геохимия в практике поисково-разведочных работ на нефть и газ: Тезисы докладов. М.: ВНИГНИ, 2001. С. 24–26.

- 406. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
- 407. Хаин В.Е. Тектоника континентов и океанов. М.: Научный мир, 2001. 606 с.
- 408. Хаин В.Е, Халилов Э.Н. Цикличность геодинамических процессов: её возможная природа. М.: Научный мир, 2009. 519 с.
- 409. Хахаев Б.Н., Горбачев В.И., Бочкарев В.С. и др. Основные результаты сверхглубокого бурения в Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции // Фундамент, структуры обрамления Западно-Сибирского мезозойско-кайнозойского осадочного бассейна, их геодинамическая эволюция и проблемы нефтегазоносности. Новосибирск, 2008. С. 224–227.
- 410. Ходжсон Дж.В., Бейккер Б.Л., Пик И. Геохимия порфиринов // Основные аспекты геохимии нефти. М.: Недра, 1970. С. 172–243.
- 411. Хорн Р. Морская химия. М.: Мир, 1972. 399 с.
- 412. Чахмахчев В.А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем. М.: Недра, 1983. 231 с.
- 413. Чахмахчев В.А. Геохимические исследования и методы при поисках и разведке нефти и газа: Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа, 2002. 222 с.
- 414. Чахмахчев В.А., Аксенов А.А., Барс Е.А., Пунанова С.А. и др. Геолого-геохимические методы оценки нефтегазоносности локальных объектов. М.: ИГиРГИ, 1993. 203 с.
- 415. Чахмахчев В.А., Буркова В.И., Жарков Н.И., Пунанова С.А., Серебренникова О.В., Титов В.А. Изменение состава ванадилпорфиринов при фильтрации нефти через пористые среды // Геохимия. 1985. № 3. С. 381–386.
- 416. Чахмахчев В.А., Жарков Н.И., Пунанова С.А., Фонин В.С. Изменение изотопного состава углерода при фильтрации нефти через искусственные пористые смеси // Тезисы докладов VIII Всесоюзного симпозиума по стабильным изотопам в геохимии М.: ГЕОХИ, 1980. С. 249–250.
- 417. Чахмахчев В.А., Курганская Э.В., Пунанова С.А. Распределение МЭ в нефтяных фракциях // Геохимия. 1981. № 2. С. 312–316.
- 418. Чахмахчев В.А., Лосицкая И.Ф., Тихомиров В.И., Семенова Р.А. Отражение катагенеза нефтей и битумоидов в их микроэлементном составе // Геохимия. 1983. № 1. С. 152–156.
- 419. Чахмахчев В.А., Пунанова С.А. К проблеме диагностики нефтематеринских свит на примере баженовских отложений Западной Сибири // Геохимия. 1992. № 1. С. 99–109.
- 420. Чахмахчев В.А., Пунанова С.А., Виноградова Т.Л. Геолого-геохимический прогноз нефтегазоносности глубокопогруженных отложений севера Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2003. № 6. С. 4–10.
- 421. Чахмахчев В.А., Пунанова С.А., Жарков Н.И. Фильтрация нефти и преобразование ее состава в пористых средах // Геология нефти и газа. 1981. № 11. С. 23–28.
- 422. Чахмахчев В.А., Пунанова С.А., Лосицкая И.Ф. Геохимия микроэлементов в нефтегазопоисковой геологии. Обзорная информация. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. М.: ВНИИОЭНГ, 1984. 55 с.
- 423. Шеин В.С., Клещев К.А. Геология и нефтегазоносность России. М.: ВНИГНИ, 2006. 776 с.
- 424. Чиненов В.А., Дроздова Т.В. Образование металлопорфиринов в связи с геологией и геохимией осадочных отложений // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по химии нефти и геохимии порфиринов. Душанбе, 1977. С. 42.
- 425. Шпирт М.Я., Нукенов Д., Пунанова С.А., Виссалиев М. Принципы получения соединений ценных металлов из горючих ископаемых // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 3–14.

- 426. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Сопоставительная оценка содержаний и форм соединений микроэлементов в твердых горючих ископаемых и нефтях // Химия твердого топлива. 2006. № 5. С. 70–82.
- 427. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Сравнительная оценка микроэлементного состава углей, нефтей и сланцев // Химия твердого топлива. 2007. № 5. С. 15–29.
- 428. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Микроэлементы каустобиолитов и сланцев: проблемы их генезиса и промышленного использования // Геохимия. 2009. № 2. С. 216–224.
- 429. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Особенности микроэлементного состава углей, сланцев и нефтей различных осадочных бассейнов // Химия твердого топлива. 2010. № 4. С. 57–65.
- 430. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Микроэлементы каустобиолитов. Проблемы генезиса и промышленного использования. Изд-во: Lambert Academic Publishing. Saarbruchen. Germany. 2012. 367 с.
- 431. Шпирт М.Я., Пунанова С.А., Мухаметшин Р.З., Нукенов Д.Н. Сланцевые толщи и нефти как источник получения углеводородов и металлов. Межд. научно-практ. конф. «Особенности разведки и разработки месторождений нетрадиционных углеводородов». Казань, 2015. С. 80–82.
- 432. Шустер В.Л. Проблемы нефтегазоносности кристаллических пород фундамента. М.: «Геоинформцентр», 2003. 48 с.
- 433. Шустер В.Л. Доюрский комплекс Западной Сибири нижний этаж нефтегазоносности // Состояние, тенденции и проблемы развития нефтегазового потенциала Западной Сибири. Тюмень: ФГУП «ЗапсибНИИГГ», 2008. С. 42–53.
- 434. Шустер В.Л., Дзюбло А.Д., Пунанова С.А., Самойлова А.В. Новые геолого-геохимические данные оценки перспектив нефтегазоносности глубокозалегающих отложений севера Западной Сибири // Живые и биокосные системы. 2015. № 14; URL: http://www.jbks.ru/archive/issue-14/article-2.
- 435. Шустер В.Л., Левянт В.Б., Элланский М.М. Нефтегазоносность фундамента (проблемы поиска и разведки месторождений углеводородов). М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2003. 175 с.
- 436. Шустер В.Л., Пунанова С.А. Вероятностная оценка перспектив нефтегазоносности доюрского комплекса Западной Сибири с помощью геолого-математической программы «Выбор» // Нефтяное хозяйство. 2014. № 1. С. 16–19.
- 437. Шустер В.Л., Пунанова С.А. Обоснование перспектив нефтегазоносности юрскопалеозойских отложений и образований фундамента Западной Сибири // Георесурсы. 2016. Т. 18. № 4. Ч. 2. С. 337–345.
- 438. Шустер В.Л., Пунанова С.А., Курышева Н.К. Новый подход к оценке нефтегазоносности образований фундамента // Материалы междунар. конфер. «Современное состояние наук о Земле», посвященной памяти В.Е. Хаина. М.: МГУ, 2011. С. 2116–2118.
- 439. Юдович Я.Э. Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 1978. 264 с.
- 440. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1994. 304 с.
- 441. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Неорганическое вещество углей. Екатеринбург, 2002. 422 с.
- 442. Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Элементы-примеси в ископаемых углях. Л.: Наука, 1985. 239 с.
- 443. Якубов М.Р. Взаимосвязь свободных стабильных радикалов с ванадильными комплексами в нефтяных объектах: Автореф. ...канд. хим наук. Казань. 2000. 23 с.

- 444. Якубсон З.В., Лосицкая И.Ф., Чахмахчев В.А. Геохимические особенности состава нефтей палеозойских отложений в Пермском Прикамье // Геология нефти и газа. 1977. № 1. С. 64–70.
- 445. Якуцени В.П. Интенсивное газонакопление в недрах. Л.: Наука, 1984. 122 с.
- 446. Якуцени С.П. Факторы, способствующие накоплению промышленных концентраций ванадия в нефтях и битумах // Геохимические критерии формирования скоплений углеводородов и прогнозы нефтегазоносности. Л.: ВНИГРИ, 1988. С. 164–169.
- 447. Якуцени С.П. Новые источники ванадий-никелевого сырья в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции // Проблемы оценки ресурсов и комплексного освоения природных битумов, высоковязких нефтей и сопутствующих им металлов. Л.: ВНИГРИ, 1990. С. 65– 67.
- 448. Якуцени С.П. Генетические типы углеводородных скоплений, обогащенных металлокомпонентами // Образование и локализация руд в земной коре. СПб, 1999. С. 147–149.
- 449. Якуцени С.П. Экологические проблемы при освоении и разработке нефтяных месторождений // Геология нефти и газа. 2000. № 1. С. 56–64.
- 450. Якуцени С.П. Распространенность углеводородов, обогащенных тяжелыми элементамипримесями. Оценка экологических рисков. СПб: Недра, 2005. 372 с.
- 451. Якуцени С.П. Глубинная зональность в обогащенности углеводородов тяжелыми элементами-примесями // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2010. Т. 5. № 2. <u>http://www.ngtp.ru</u>.
- 452. Abubakr F. Makky, Basta J.S., Ahmad S. Mousa. Genetic Origin, Thermal Maturation, Paleo environmental and Classification of Some Crude Oils from the Western Desert, Egypt / By Aid of Organic and Inorganic Geochemistry International Journal of Academic Research. 2010. Vol. 2. No. 2. P. 249–263.
- 453. Akinlua A., Torto N., Ajayi T.R, Oyekuenle J.A.O. Trace Metals Characterization of Niger Delta Kerogen // Fuel. 2007. V. 86. № 10–11. P. 1358–1364.
- 454. Al-Shahristani H., Al-Atyia M.J. Vertical migration of oil in Iraqi oilfields: Evidence based on vanadium and nickel concentrations // Geochim.et Cosmochim. Acta. 1972. 36. P. 929–938.
- 455. Baker B.L., Hodgson G.W. Rate of formation of the nickel Complex of Pheophitin // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 1078–1079.
- 456. Ball J.S., Wehger W.J., Hyde H.L., Horr C.A., Myers A.T. Metal content of twenty-four petroleums // Journal of Chemical and engineering data.1960. Vol. 5. №. 4. P. 553–557.
- 457. Bergerioux C., Galinier J.L. Zikovsky L. Determination of trace element pathways in a petroleum distilation unit by instrument al neutron activation analysis // J. Radioanal. Chem. 1979. V. 54. 1–2. P. 255–265.
- 458. Bonham L.C. Geochemical investigation of crude oils // Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. 1956. V.
 40. № 5. P. 897–908.
- 459. Bowen H .J. H. Trace Elements in Biochemistry. London N.Y. 1966. 241 p.
- 460. Chakhmakhchev V.A., Punanova S.A., Zharkov N.I. Filtration of oil and composition in porous ervairment // International Geology Revie. 1982. V. 25. № 10. 198. P. 1223–1228.
- 461. Duyck C., Miekeley N., Fonseca T.C.O., Szatmari P., Neto E.V. Trace element distributions in biodegraded crude oils and fractions from the Potiguar Basin, Brazil // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2008. 19(5). P. 978–986.
- 462. Escobara M., Márquezc G., Azuajed V., Da Silvad A., Toccoe R. Use of biomarkers, porphyrins, and trace elements to assess the origin, maturity, biodegradation, and migration of Alturitas oils in Venezuela // Fuel. 2012. №. 7. P. 186–196.

- 463. Filby R.H. Origin and nature of trace element species in crude oils, bitumens and kerogens: implications for correlation and other geochemical studies. In: Parnell, J. (ed.) «Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins». Geological Society of London Special Publications. 1994. 78. P. 203–219.
- 464. Filby R.H. The nature of metals in petroleum. In: Yen, T. F. (ed.) «The Role of Trace Metals in Petroleum», Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, USA, 1975. P. 31–58.
- 465. Filby R.H., Olsen S.D.J. A comparison of instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma-mass spectrometry for trace element determination in petroleum geochemistry // Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1994. 80, P. 285–294.
- 466. Filby R.H., Shah K.R. Neutron activation methods for trace elements in crude oils. In: Yen, T.F. (ed.) «The Role of Trace Metals in Petroleum». Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, USA. Inc., Michigan. 1975. P. 89–110.
- 467. Filby R.H., Van Berkel G.J. Geochemistry of metal complexes in petroleum, source rocks and coals: an overview. In: Filby R.H., Branthaver J.F. (eds.) «Metal Complexes in Fossil Fuels: Geochemistry, Characterization and Processing». American Chemical Society. 1987. P. 2–39.
- 468. Frankenberger A., Brooks R.R., Varela-Alvarez H. et al. Classification of some New Zealand crude oils and condensates by means of their trace element contents // Applied Geochemistry. 1994. V. 9. P. 65–71.
- 469. Galarraga F., Reategui K., Martïnez A., Martínez M., Llamas J.F., Márquez G. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterization of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2008. 61. № 4. P. 9–14.
- 470. Hesham Mohammed, SadeekSadeek, Abu Rehab Mahmoud. Accurate determination of uranium and thorium in Egyptian oil ashes // Microchemical Journal. 2016. 124. P. 699–702.
- 471. Hitchon B., Filby R.H. Use of trace elements for classification of crude oils into families, example from Alberta, Canada // AAPG Bulletin. 1984. 68 (7). P. 838–849.
- 472. Hodgson G.W., Baker B.L. Geochemical aspects of petroleum migration in Pembina, Joffre and Saskatchewan, Canada // Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. 1959. V. 43. № 2. P. 311–328.
- 473. Hodgson G.W., Hitchon B Chemical aspects of metals in native petroleum. In: Yen, T.F. (ed.) «The Role of Trace Metals in Petroleum». Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, USA. Inc., Michigan. 1975. P. 1–31.
- 474. Hodgson G.W., Hitchon B., Elofson R.H. Petroleum pigments from recent fresh-water sediments // Geochim.et Cosmochim. Acta. 1960. V. 19. P. 272–280.
- 475. Hyden H.L. Uranium and other metals in crude oils. Geolog // Survey Bull. 1961. № 1100. P. 30–137.
- 476. Jargalsaikhan Sainbayar, Dalantai Monkhoobor, Budeebazar Avid. Determination of Trace Elements in the Tamsagbulag and Tagaan Els Crude Oils and Their Distillation Fractions Using by ICP-OES // Advances in Chemical Engineering and Science. 2012. № 2. P. 113–117.
- 477. Ketris M.P. and YudovichYa.E. Estimations of clarkes for carbonaceous biolithes: world averages for trace element contents in black shales and coals // Int. J. Coal. Geol. 78(1). 2009. P. 135–148.
- 478. Kontorovich A., Bortnikova S., Karpov G., Kashirtsev V., Kostyreva E., Fomin A. Caldera of the Uson Volcano as a natural laboratory of the modern oil formation. XXV International Meeting on Organic Geochemistry, Switzerland. 2011. P. 249.
- 479. Lewan M.D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1984. V. 48. P. 2231–2238.

- 480. Lewan M.D., Maynard J.B. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in bitumen of organic sedimental rocks // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. № 12. P. 2547–2560.
- 481. Lopez L., Lo Monaco S., Galarraga F. et al. V/Ni ratio in maltene and asphaltene fractions of crude oils from the west Venezuelan basin: correlation studies // Chemical Geology. 1995. V. 119. № 1–4. P. 255–262.
- 482. Louda G.W., Baker I.W. Geochemistry of tetrapyrrole, carotenoid, and perylene pigments in Sediments. Incorporation of the various chlorophylls into marine sediments and terrestrial peats. 179-th Nation. A.C.S. meeting. Div. of Geochemistry, Houston, Texas.1980, abs. 14. P. 785– 818.
- 483. Mossman D.J., Gauthier-Lafaye F., Jackson S. Black shales, organic matter, ore genesis and hydrocarbon generation in the Paleoproterozoic Franceville Series, Gabon // Precambrian Research. 2005. Volume 137. Issues 3–4. P. 253–272.
- 484. Patterson J.H., Dale L.S., Fardy I.J. et al. Characterisation of trace elements in Rundle and Condor oil shales // Fuel. 1987. V. 3. No. 3. P. 319–322.
- 485. Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey, Prentis Hall, Englewood Cliffs. 1993. 336 p.
- 486. Premovie P.I., Dordevie D.M., Pavlovic M.S. Vanadium of petroleum asphaltenes and source kerogens (La Luna Formation, Venezuela): isotopic study and origin // Fuel. 2002. 81. № 15. P. 2009–2016.
- 487. Punanova S.A. Metallogeny of naphtides. 9-th Symp. Int. Assoc. Genes. Ore Deposits. 1994. Abstr. Vol. 2, Beijing. P. 737–738.
- 488. Punanova S.A. Trace element criteria for forecasting oilbearingness of rocks and quality of fluids. 32-nd International Geological Congress (IGC). Florence, Italy. August 2004. Scientific Sessions: abstracts (part 2). P. 562.
- 489. Punanova S.A. Some geochemical Regularities in Vanadium and Nickel distribution in naphthides. Book of Abstracts of the Communications presented to the 22nd International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2005): Challenges for the 21st Century. Seville, Spain. 2005. V. 1. P. 249–250.
- 490. Punanova S. Geochemical Peculiarities of the Distribution of Trace Elements in Caustobioliths. Geophysical Research Abstracts Vol. 18, EGU2016-5333, General Assembly 2016. Vienna. Austria. 2016.
- 491. Punanova S.A., Chakhmakchev V.A. Geochemistry of trace elements in oils and organic matter.4-th Conf. and Techn. Exhib. Paris. 1992. P. 121.
- 492. Punanova S.A., Vinogradova T.L. Hypergenetic Alteration Patterns in Crude Oils from Coastal Basins of Brazil, Nigeria, and Russia. Book of Abstrakts 26-th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2013) Costa Adeje, Tenerife, Spain. 2013. V. 1. P. 468–469.
- 493. Punanova S.A., Vinogradova T.L. Buck of Abstracts 27-th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2015). Prague (Praha), Czech Republic. 2015. P. 288.
- 494. Rachavan T.N.V., Agrawal Y.K. Trace elements in Crude Petroleum of North Gujarat // J. Chem. Eng. Data. 1980. 18. № 10. P. 422–423.
- 495. Reimann C. Chemical elements in the environment. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.398 p.
- 496. Sajgo Cs., Olsen S.D., Fekete J. Distribution of the trace metals in petroleums of different maturity levels // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2009. 73. 13. P. A. 1147. (Goldschmidt 2009 Challendges to our Volatile Planet. Davos. Switzerland).

- 497. Shpirt M.Ya, Punanova S.A. Radioactive Elements of Solid Fossil Fuels. Buck of Abstracts. 27th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2015). Prague (Praha), Czech Republic. 2015. P. 504.
- 498. Szatmari P., Oliveira da Fonseca T.C., Miekeley N.F. Mantle-like Trace Element Composition of Petroleum – Contributions from Serpentinizing Peridotites. Publisher in Tech Tectonics Edited by Dr. Damien Closson. February, 2011 www.intechopen.com
- 499. Tribovillard N., Riboulleau A., Lyons T., Baudin F. Enhanced trapping of molybdenum by sulfurized marine organic matter of marine origin in Mesozoic limestones and shales // Chemical Geology. 2004. V. 213. P. 385–401.
- 500. VladoValkjvic. Trace Elements in petroleum. USA, Tulsa, Oklahoma, 1978. 265 p.
- 501. Volkman J.K., Alexander R., Kagi R.J., Woodhouse G.W // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1983. V. 47. P. 785.
- 502. Zlotnicka J. Die Bestimmung der Migrationsrichtungen und die Korrelation der Erdolhorizonte auf Grund der Spurenelemente in der Erdolaschen am Beispiel der Unteren Kreide. III Intern. Wissenschaftliche Konferenz, Budapest, 1962. P. 193–198.
- 503. Waples D.W., Machihara T. Biomarkers for Geologists a Practical Guide to the application of steranes and triterpanes in Petroleum Geology // AAPG. Tulsa. Oklahoma. USA. 74101. 1992. 185 p.
- 504. Yen T.F. Chemical aspects of metals in native petroleum. The role of trace metals in petroleum. Ann. Arbor Science Publishers. USA. 1975. P. 1–31.
- 505. Yen T.F. The role of trace metals in petroleum. Ann. Arbor Science Publishers. USA. 1975. 275 p.
- 506. Yoffe O., Nathan Y, Wolfarth A., Cohen S., Shoval S. The chemistry and mineralogy of the Negev oil shale ashes // Fuel. 2002. V. 81. P. 1101–1117.