

УДК 553.982.061.3

DOI 10.31087/0016-7894-2020-3-43-49

Свойства и состав глубинных флюидов — источников углеводородов, гетерокомпонентов и микроэлементов абиогенных нефтей

© 2020 г. | М.А. Лурье

НИИ нефте- и углехимического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», Иркутск, Россия;

miklur@rambler.ru

Поступила 18.12.2019 г.

Доработана 20.01.2020 г.

Принята к печати 12.02.2020 г.

Ключевые слова: *свойства и состав глубинных флюидов; источники и процессы образования гетерокомпонентов и микроэлементов нефти.*

Аннотация: Рассмотрены свойства глубинных флюидов и особенности их преобразования в процессе вертикальной миграции и формирования нефти. Сверхкритическое состояние компонентов флюидов обуславливает способность сильно ослаблять механическую прочность пород и легко внедряться в их структуру, обеспечивая таким образом благоприятные условия для миграции флюидного потока. Сверхкритическое состояние компонентов глубинных флюидов обуславливает их высокую активность в процессе эволюции флюидов и образования нефтяных систем. Нефтеобразующими соединениями, входящими в состав глубинных флюидов, являются метан, сера, соединения азота, кислорода и металлы, характерные для мантии. Сера и металлы обладают каталитической способностью инициировать реакции образования различных типов углеводородов и сераорганических соединений, а также азот-, кислород- и металлосодержащих структур (нефтяных порфиринов). Протекание этого комплекса реакций определяет состав нефтяного вещества.

Для цитирования: Лурье М.А. Свойства и состав глубинных флюидов — источников углеводородов, гетерокомпонентов и микроэлементов абиогенных нефтей // Геология нефти и газа. — 2020. — № 3. — С. 43–49. DOI: 10.31087/0016-7894-2020-3-43-49.

Sources of hydrocarbons, heterocomponents, and trace elements of abiogenic oil: properties and composition of deep fluids

© 2020 | M.A. Lur'e

Institute of oil and coal chemical synthesis, Irkutsk state university, Irkutsk, Russia; miklur@rambler.ru

Received 18.12.2019

Revised 20.01.2020

Accepted for publication 12.02.2020

Key words: *properties and composition of deep fluids; sources and processes of formation of oil heterocomponents and microelements.*

Abstract: The authors discuss properties of deep fluids and features of their transformation during the course of vertical migration and oil formation. Supercritical components of deep fluids make it possible to considerably weaken the mechanical strength of the surrounding rocks and to penetrate into their structure easily. This provides favourable conditions for fluid flow migration. Components of the deep fluids are: hydrocarbons; sulphur, nitrogen, oxygen compounds, and metal-containing structures. Supercritical components of deep fluids make them highly active to each other. Sulphur and metals have a catalytic capacity to initiate processes of hydrocarbon polymerization and formation of high-molecular organosulphur compound, as well as nitrogen-, oxygen- and metal-containing complexes (oil porphyrins). Simultaneous course of these reactions determines composition of the oil formed. Generation of petroleum hydrocarbons and organosulphur compounds is a process of "successive" multi-stage-type synthesis. These processes run without adding any extra reagents or catalysts to the reaction system. There are numerous examples of successive processes occurring in nature. Formation of oil components is a particular case of these natural phenomena. Petroleum complexes (porphyrins) containing nitrogen, oxygen, and metals are formed simultaneously with generation of hydrocarbons and organosulphur compounds.

For citation: Lur'e M.A. Sources of hydrocarbons, heterocomponents, and trace elements of abiogenic oil: properties and composition of deep fluids. *Geologiya nefi i gaza*. 2020;(3):43–49. DOI: 10.31087/0016-7894-2020-3-43-49. In Russ.

Введение

Развиваемая в настоящее время концепция глубинного абиогенного происхождения нефтегазовых систем недавно была подтверждена результатами вертикального электрорезонансного зондирования и сканирования разрезов частотно-резонансным методом обработки спутниковых снимков и фотосним-

ков [1]. Обнаружены каналы вертикальной миграции глубинных высокотемпературных флюидов. Их корни находятся на глубине 470 и 996 км. В интервале глубин от поверхностных слоев до 57 км зафиксированы отклики на частотах нефти, конденсата и газа. Ниже указанной границы зарегистрированы отклики на частотах водорода и углерода. При этом отме-

чено, что такая же картина наблюдалась в гранитах месторождения Белый Тигр на шельфе Вьетнама. Обогащение газом отложений на больших глубинах (до ~ 300 км) отмечалось также ранее [2]. Все это согласуется с данными Ф.А. Летникова, В.В. Ярмолюка и др. [3, 4] о метане как основной составляющей летучих компонентов высокотемпературных глубинных флюидов и с выводами о том, что именно CH_4 является «стартовым» соединением процесса образования глубинного нефтяного вещества [5–9].

Особенности глубинного нефтегенеза

Исследуя возможные пути преобразования составляющих глубинных флюидов в нефть, содержащую кроме УВ гетерокомпоненты, необходимо, прежде всего, учитывать, что, помимо CH_4 как источника УВ, флюиды включают H_2 , H_2S , S^0 , H_2O , CO , CO_2 и другие летучие соединения [3, 4]. При этом наличие серы придает флюидам сернистый и нередко высокосернистый характер [10].

Для рассмотрения особенностей глубинного нефтегенеза необходимо учитывать, что некоторые компоненты флюидов при определенных температуре и давлении находятся в сверхкритическом состоянии. Даже на глубине 1,5–3 км ($110 \pm 45^\circ\text{C}$) такое состояние характерно для CH_4 ($T_{\text{крит}} = 82,4^\circ\text{C}$ и $P_{\text{крит}} = 4,75$ МПа) и CO_2 ($T_{\text{крит}} = 31,3^\circ\text{C}$ и $P_{\text{крит}} = 7,62$ МПа) [11]. По данным Б. Тиссо и Д. Вельте [12], на глубинах, соответствующих нефтеобразованию, давление может составлять от 15,2 до 152 МПа. Такие компоненты, как H_2 и H_2O , способны легко растворяться в сверхкритической среде и приобретать высокую химическую активность. Содержащиеся в метановом сверхкритическом флюиде H_2O и CO_2 в качестве окислителей способствуют образованию алканов, облегчают их циклизацию и ароматизацию [11].

Сверхкритические системы, сочетающие в себе свойства жидкостей и газов (отсутствие межфазной границы), характеризуются очень низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью растворять как жидкие, так и твердые вещества. Благодаря этим качествам флюиды могут подобно газам проникать в любые трещины, внедряться в различные твердые структуры, разрушать их и перемещаться вверх по разломам и другим нарушениям земной коры. С.В. Чудов установил следующее [13]. Если два разлома пересекаются, то место их пересечения представляет собой вертикальный канал, пронизывающий весь кристаллический фундамент, что обуславливает повышенное напряжение и растрескивание. Образовавшиеся нарушения распространяются вниз и вверх, и вокруг пересечения разломов образуются множественные трещины, просачивание флюидов по которым приводит к дальнейшему их разрастанию, разрыву пород кристаллического фундамента и усилению потока флюидов. По мере продвижения вверх из-за падения давления объем потока увеличивается,

в результате чего зона разрушения приобретает вид расширяющегося вверх конуса, что облегчает вертикальное продвижение. При уменьшении давления и температуры, потере флюидами сверхкритических свойств и их приближении к поверхности процессы разрушения должны затухать. Таким образом, описанные выше явления обеспечивают вертикальное движение глубинных флюидов.

Образование гетерокомпонентов и микроэлементов нефти

Рассмотрим возможные химические процессы, приводящие в ходе эволюции флюидов к образованию, помимо УВ нефти, ее гетерокомпонентов (S-, N- и O-содержащие соединения) и микроэлементов. С точки зрения сторонников биосферной концепции нефтегенеза, присутствие в нефтях гетеросоединений объясняется наличием этих элементов в ОВ или в окружающем образовавшуюся нефть пространстве. Поэтому необходимо с позиции абиогенного нефтегенеза выявить источники S-, N- и O-содержащих компонентов и возможные пути их вхождения в состав нефтяного вещества. Для этого, прежде всего, следует иметь в виду, что указанные элементы, наряду с преобладающим в глубинных флюидах метаном, входят в состав летучих соединений [3, 4].

По данным [14], содержание серы в нефтях может достигать 4,3 %, азота — 1,7 %, а кислорода — 0,27 %. В отличие от этого в ОВ серы очень мало. На 1000 атомов углерода приходится всего лишь 0,7 атома серы, а в нефтях этот показатель составляет от 20 до 70 атомов [5], т. е. отношение S/C в нефтях на ~ 2 порядка выше, чем в биомассе. М.А. Лурье, Ф.К. Шмидт [6] показали, что поступление серы в систему из окружающего пространства в результате процесса сульфатредукции, как это предполагается сторонниками биогенеза, маловероятно, потому что продуктом сульфатредукции является неактивный по отношению к УВ H_2S . К тому же указанный процесс может протекать лишь в анаэробных условиях. При изучении закономерностей компонентно-фракционного состава и сернистости большого числа образцов нефтей (~ 1500) [15] сделан вывод о том, что УВ нефти и ее S-содержащие соединения образуются в едином комплексе превращений исходного материала, содержащего углерод (CH_4) и серу примерно в том же соотношении, что и образующаяся нефть. В работах [6, 7, 16] показано, что причиной этого является способность имеющейся во флюидах S^0 инициировать каталитические полимеризационные преобразования УВ и продуцировать различные их типы и S-органические соединения, обуславливая таким образом сернистость нефтей. При этом выявлено, что характер эволюции системы УВ–S соответствует основным показателям реальных нефтей. Имеются в виду, прежде всего, прямые корреляции между сернистостью нефтяных систем, их вязкостью, объемом тяжелых фракций и масштабами

залежей. Реакции взаимодействия УВ с S^0 относятся к типу каскадных («домино») многоступенчатых процессов, способных протекать без добавления в реакционную систему каких-либо дополнительных реагентов или катализаторов [17]. Первый этап является «спусковым крючком». На каждом этапе преобразований повышается сложность образующихся молекул. С этим коррелирует число ступеней процесса. Природа «использует» этот принцип миллионы лет. При усложнении состава системы механизм сохраняется. Это явление имеет межсистемный характер и проявляется во всех системах окружающего мира. Направленность эволюции контролируется термодинамикой.

Для обоснования абиогенной природы другого гетерокомпонента нефтей (N-содержащих соединений) следует, прежде всего, сопоставить значения атомного отношения C/N для нефтей и ОВ. Для самых богатых азотом нефтей оно составляет ~ 200, а для ОВ — 80 [5]. Значения атомного отношения S/N для нефтей и ОВ также резко отличаются, составляя 13–14 и ~ 0,14 соответственно [5]. Сравнение этих показателей ставит под сомнение правильность утверждений о биогенной природе азота нефтей. Очевидно, что в биомассе $N \gg S$, а в нефтях $S \gg N$. С позиции биосферной концепции невозможно объяснить эту инверсию (переворачивание). Следует заметить, что в процессах преобразования УВ-содержащих систем, как известно из практики нефтепереработки, азот удаляется труднее, чем сера. В случае биогенного образования нефти следовало ожидать еще большего преобладания в ней азота над серой, а наблюдается противоположное ($S \gg N$). К этому необходимо добавить, что количество азота в нефтях возрастает с увеличением серосодержания. Симбатность изменения содержания этих элементов в нефтях, установленная для большинства образцов (~ 1500), общеизвестна [5], что свидетельствует о правомерности точки зрения об общем источнике серы и азота абиогенной нефти — глубинных абиогенных флюидах, содержащих серу в больших количествах, чем азот.

Источники азота абиогенной нефти

Причины и механизмы попадания в нефтяное вещество глубинной серы в виде S-органических соединений при абиогенном образовании нефти изложены выше. Для выяснения источников азота абиогенной нефти следует обратиться к данным о геохимической истории этого элемента, в частности о формировании его глубинных резервуаров и возможностях растворения во флюидах. А.А. Кадик и др. [18] считают, что часть азота может быть «захоронена» в металлическом ядре Земли, растворена в продуктах кристаллизации магматического «океана», а в процессах химической дифференциации последнего происходит высвобождение азота из глубин магматических и кристаллических фаз, в результате чего

он и его соединения могут находиться в мантийных структурах. Исследование Ю. Ли, Х. Кепплера [19] показало, что в восстановленной мантии взаимодействие азота с водородом приводит к образованию N–H-соединений (NH_3 , NH_2^- , NH_2^+), а доминирующей составляющей являются молекулы NH_3 . В.С. Зубков [20] предположил, что в условиях нижней мантии азот и его соединения могут обладать высокой активностью. Эта гипотеза согласуется с выводами, сделанными при исследовании состава расплавов и их эволюции [18, 21], о том, что при понижении давления и дегазации в процессе подъема образуются и выделяются из расплавов молекулы и комплексы C–H–N–O и C–H–S–N–O. В связи с этим необходимо рассмотреть возможность участия глубинного кислорода в нефтеобразующем процессе. В работах [22–24] утверждается, что в мантийных условиях в процессе восходящего движения мантийного вещества формируются флюиды, содержащие, наряду с главными газообразующими компонентами (CH_4 и NH_3), кислородсодержащие (CO_2 , CO_3^{2-} , H_2O и OH^-) с высокой вариацией содержания всех этих соединений, а состав флюидов изменяется от преимущественно метанового до водно-метанового с увеличивающейся концентрацией CO_2 , что свидетельствует об окислительной способности H_2O ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO_2$) в процессе эволюции флюидов. Следует отметить, что в сверхкритической среде, в которой и происходит их преобразование [11, 13], вода характеризуется повышенной химической активностью. Растворенная совместно с CO_2 , она улучшает циклизацию органических соединений с последующей их ароматизацией вследствие протекания реакций дегидрирования [11] и, таким образом, способна участвовать в формировании состава нефтяного вещества.

Представленные данные свидетельствуют о том, что преобразование смеси метана, серы и обладающих активностью соединений азота и кислорода, содержащихся в глубинных флюидах, является процессом, приводящим к формированию состава нефтей. В результате этого процесса, помимо УВ и S-содержащих соединений, образуются N- и O-содержащие компоненты. Исследования состава нефтей показывают, что данные компоненты являются основными (до 90 %) составляющими металлосодержащих комплексов (порфиринов) [25–27]. Наличие металлов в составе нефтяного вещества обусловлено, очевидно, их присутствием во флюидах и участием в формировании состава нефтей. Во флюидах имеются «транзитные» металлы (мантийные метки) — V, Ni, Fe, Mo и др. [28]. В условиях высоких давлений и температур метан в сверхкритическом состоянии может переносить металлоорганические комплексы [25]. Металлы, в частности V и Ni, присутствующие в нефтях в максимальных количествах, обладают ярко выраженной каталитической активностью по отношению к УВ и поэтому способны, наряду с S, N и O, участвовать в формировании нефтей с вхождением

в их состав в виде V- и Ni-порфиринов. Это циклические тетрапиррольные N- и O-содержащие комплексы с многоконтурной ароматической сопряженной системой. В отличие от V-порфиринов, содержащих N и O, последний в Ni-порфиринах отсутствует. Порфирины устойчивы в геологических условиях вследствие ароматических свойств своего ядра, жесткости макроцикла и других особенностей строения [26]. Абсолютные содержания V- и Ni-порфиринов в нефтях сильно варьируют, при этом количественное отношение довольно постоянно [25], а в максимальном количестве находятся V-порфирины [25–27]. Как правило, V-порфирины концентрируются в асфальтеновых фракциях, а Ni-порфирины — в смолистых. Ресурсы V в тяжелых, сверхтяжелых, высокосернистых нефтях составляют 59,2 млн т [25], поэтому они являются крупнейшими концентраторами не только серы, но и ванадия.

Наличие V- и Ni-порфиринов в нефтях является дополнительным свидетельством их абиогенной природы, так как в ОВ порфириновые комплексы не содержат V и Ni, а только Fe и Mg, входящие в состав гемов и хлорофилла соответственно [29]. К тому же, как показано в работе [30], V не содержится в осадках — источниках ОВ. Кроме того, установлено [27, 31], что V не привносится извне в нефть, представляющую собой геологически обособленный объект. Окружающие нефть породы не содержат V, и он, следовательно, концентрируется в нефтях исключительно в результате процессов, происходящих в ходе эволюции глубинных флюидов. Вывод о том, что нефтяные порфирины могут синтезироваться при высоких значениях температуры и давления в процессе вертикального восхождения флюидов и формирования глубинной нефти, а не из ОВ, согласуется с данными об обнаружении порфиринов в метеоритах и продуктах, образовавшихся при электроразрядах в модельной газовой смеси [29], т. е. в абиогенных условиях.

Ванадий остается в составе нефтей после их дегидратации и обессоливания [26, 27, 31], а это свидетельствует о прочной его связи с нефтяным веществом. Р. Окампо [32] выявил, что в процессе десульфуризации нефтяных фракций удаление из них порфиринов не наблюдается, что свидетельствует о большой трудности извлечения из нефтей N по сравнению с S. Это может быть признаком автономности процессов образования S- и N-содержащих компонентов. Содержащие серу компоненты образуются в результате ее каталитического воздействия на УВ, а N-металлосодержащие (порфирины) образуются, очевидно, одновременно с ними при каталитическом воздействии металлов (V и Ni) на УВ и N-содержащие компоненты. Такое сочетание процессов относится к явлениям, называемым «тандемными процессами» [17]. Одновременность образования S- и N-содержащих нефтяных компонентов подтверждается наличием прямой корреляции (парагенетической ассоциации) между концентрациями этих элементов в нефтях

[33]. Причиной более трудного удаления из нефтей N по сравнению с S, видимо, является нахождение первого в порфириновых ядрах, так как они окружены многочисленными УВ- [34] и другими структурами [35], защищающими ядра от различных воздействий и обеспечивающими устойчивость порфиринов. В отличие от этого S в составе нефтяных S-содержащих молекул находится на их периферии.

Максимальные концентрации V- и Ni-порфиринов наблюдаются в наиболее тяжелых нефтях [25, 26], а по объему запасов такие нефти (в соответствии с базой, содержащей информацию о 5000 образцах нефтей) сосредоточены в уникальных месторождениях [36]. Можно предположить, что нефтяными структурами, содержащими V, Ni, N, O, являются исключительно V- и Ni-порфирины. Для подтверждения правоты такого заключения необходимо сравнить относительные количества этих элементов в порфиринах и нефтях. Поскольку сведений о концентрации всех рассматриваемых элементов в одном образце нефти нет, вполне допустимо использование данных о нефтях с минимальными, средними или максимальными содержаниями. Использование минимальных показателей чревато большими ошибками, средних — малоинформативно. Поэтому были использованы максимальные количества V [25], N и O (% мас) [14]. Для ответа на вопрос «В какой степени эти элементы нефтяного вещества принадлежат к его порфириновым комплексам?» необходимо сопоставить относительные количества элементов в нефтях и порфиринах. С этой целью использованы отношения (по массе) V/O, V/N и N/O для нефтей и порфириновых ядер модельных V-порфиринов [34], так как последние содержат весь комплект указанных элементов (Ni-порфирины не содержат O). Отношения составляют 3,2; 0,9 и 3,5 соответственно. При этом необходимо иметь в виду, что в обрамлении порфириновых ядер нефтей, в отличие от модельных порфиринов, могут присутствовать в определенном количестве те же элементы (O и N), что и в ядрах. Для порфиринового ядра модельных V-порфиринов (без обрамления) отношение V/O = 3,2 [34], а для нефтей оно составляет ~ 2,2. Поскольку в обрамлении порфириновых ядер V-порфиринов нефтей могут находиться O-содержащие группы [35], становится понятной причина более низкого значения этого показателя у нефтей. Отношение V/N для порфиринового ядра V-порфиринов равно 0,9 [34], а для нефтяного вещества — 0,35. С учетом того, что в нефтях, помимо V-порфиринов, может находиться достаточно большое количество Ni-порфиринов, а следовательно, азота, вполне объяснимо более низкое значение в нефти отношения V/N. Присутствием в нефтях как V-, так и Ni-порфиринов (последние не содержат O, а только — N), в свою очередь, можно объяснить более высокое (~ 6) значение отношения N/O нефтей по сравнению с порфириновым ядром

модельного V-порфирина (3,5). Как видим, данные об отношениях N/O и металлов в нефтях не противоречат представлениям о том, что эти элементы входят главным образом в состав нефтяных порфириновых комплексов.

Выводы

Таким образом, в процессе эволюции глубинных флюидов, в результате взаимодействия входящих в их состав элементов и соединений, образуются УВ

различного типа, имеющие разную молекулярную массу, S-содержащие соединения, а также N-, O-, металлосодержащие (V, Ni) комплексы. Различные УВ- и S-содержащие соединения образуются под воздействием серы, являющейся инициатором (катализатором) этого процесса, одновременно с которым под каталитическим воздействием металлов синтезируются N-, O-, металлосодержащие комплексы (металлопорфирины).

Литература

1. Якимчук Н.А., Корчагин И.Н. Украинский щит: Новые данные о глубинном строении и перспективах обнаружения залежей нефти, газоконденсата, газа и водорода // Геоинформатика. – 2019. – № 2. – С. 5–18.
2. Ballhaus C. Is the upper mantle metal-saturated? // Earth and Planetary Science Letters. – 1995. – Т. 132. – № 1–4. – С. 75–86. DOI: 10.1016/0012-821X(95)00047-G.
3. Летников Ф.А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // Геология рудных месторождений. – 2001. – Т. 43. – № 4. – С. 291–307.
4. Ярмолюк В.В., Коваленко В.И., Наумов В.Б. Потоки летучих компонентов в верхних оболочках Земли как отражение глубинных геодинамических процессов // Глубинный магматизм, его источники и их связь с плюмовыми процессами. Труды IV Международного семинара. – Улан-Удэ – Иркутск : Изд-во Института географии СО РАН, 2004. – С. 5–34.
5. Эйгенсон А.С. О количественном исследовании формирования техногенных и природных углеводородных систем с помощью методов математического моделирования // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 12. – С. 19–25. DOI: 10.1007/BF00727755.
6. Lur'e M.A., Shmidt F.K. Oil. Discussion of origin. Sulfur- and metal content as genetic characteristics. – Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publishing, 2012. – 258 с.
7. Лурье М.А. О причинах геохимических различий нефтегазовых систем // Геология нефти и газа. – 2015. – № 3. – С. 69–75.
8. Чукин Г.Д., Алаторцева Е.И., Леонтьева С.А. Происхождение нефти: новый взгляд // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2016. – № 7. – С. 17–22.
9. Сейфуль-Мулюков Р.Б. Образование нефти и газа. Теория и прикладные аспекты // Геология нефти и газа. – 2017. – № 6. – С. 89–96.
10. Летников Ф.А. Автономные флюидные системы континентальной земной коры // Доклады Академии наук. – 2009. – Т. 427. – № 6. – С. 810–813.
11. Лифшиц С.Х. Механизм образования нефти в сверхкритическом потоке глубинных флюидов // Вестник Российской академии наук. – 2009. – Т. 79. – № 3. – С. 261–265.
12. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти и газа. – М. : Мир, 1981. – 504 с.
13. Чудов С.В. Кимберлитовые трубки и флюидный вулканизм // Природа. – 2019. – № 3. – С. 66–69.
14. Нестеров И.И. Проблемы геологии нефти и газа второй половины XX века. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2007. – 605 с.
15. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Закономерности компонентно-фракционного и химического составов нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 10. – С. 29–34. DOI: 10.1007/BF00727688.
16. Lur'e M.A., Shmidt F.K. Interaction of endogenic methane and sulfur: a possible initial stage of condensation conversion and abiogenic genesis of oil // Journal of Sulfur Chemistry. – 2007. – V. 28. – № 6. – 631–644. DOI: 10.1080/17415990701670288.
17. Титце Л., Браше Г., Герике К. Домино-реакции в органическом синтезе. – М. : БИНОМ, лаборатория знаний, 2010. – 671 с.
18. Кадик А.А., Колташов В.В., Крюкова Е.Б., Плотниченко В.Г., Цехоня Т.И., Кононкова Н.Н. Растворимость азота углерода и водорода в расплаве FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ и жидком сплаве железа: влияние летучести кислорода // Геохимия. – 2015. – № 10. – С. 867–887. DOI: 10.1134/S001670291510002X.
19. Li Y., Keppler H. Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids // Geochimica Cosmochimica Acta. – 2014. – Т. 129. – С. 13–32. DOI: 10.1016/j.gca.2013.12.031.
20. Зубков В.С. К вопросу о составе и форме нахождения флюида системы C–H–N–O–S в PT-условиях верхней мантии // Геохимия. – 2001. – № 2. – С. 131–145.
21. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Битумогенез и некоторые аспекты эволюции флюидов // Генезис углеводородных флюидов и месторождений. – М. : ГЕОС, 2006. – С. 23–37.
22. Кадик А.А. Восстановленные флюиды мантии: связь с химической дифференциацией планетарного вещества // Геохимия. – 2003. – № 9. – С. 928–940.
23. Кадик А.А. Режим летучести кислорода в верхней мантии как отражение химической дифференциации планетарного вещества // Геохимия. – 2006. – № 1. – С. 63–79. DOI: 10.1134/S0016702906010071.
24. Кадик А.А., Куровская Н.А., Игнатьев Ю.А., Кононкова Н.Н., Колташов В.В., Плотниченко В.Г. Влияние летучести кислорода на растворимость углерода и водорода в расплавах FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃, равновесных с жидкой фазой железа при 1,5 ГПа и 1400 °С // Геохимия. – 2010. – № 10. – С. 1011–1018. DOI: 10.1134/S0016702910100010.
25. Бескровный Н.С. Нафтометаллогения: единство нефте- и рудообразования // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 569–574.

GEOCHEMICAL SURVEYS

26. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М. : Наука, 2012. – 222 с.
27. Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. – М. : Наука, 1973. – 275 с.
28. Летников Ф.А., Дорогокупец П.И. К вопросу о роли суперглубинных систем земного ядра в эндогенных геологических процессах // Доклады Академии наук. – 2001. – Т. 378. – № 4. – С. 535–537.
29. Эйгенсон А.С. О противостоянии двух концепций нефтегазообразования // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 3. – С. 3–5.
30. Борисова Л.С., Конторович А.Э., Фомичев А.С. Геохимические особенности состава и структуры гетероциклических компонентов битумоидов органического вещества современных осадков // Успехи органической геохимии: материалы Всероссийской научной конференции. – Новосибирск : СО РАН, 2010. – С. 60–63.
31. Холодов В.Н. Ванадий. – М. : Наука, 1968. – 245 с.
32. Окампо Р. Изучение металлокомплексов и металлов в тяжелых сырых нефтях // Успехи органической геохимии: материалы Всероссийской научной конференции. – Новосибирск : СО РАН, 2010. – С. 246–247.
33. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М. : Недра, 1987. – 180 с.
34. Гилинская Л.Г. Спектры ЭПР комплексов V (IV) и структура нефтяных порфиринов // Журнал структурной химии. – 2008. – Т. 49. – № 2. – С. 259–268. DOI: 10.1007/s10947-008-0120-6.
35. Агагусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н. Каталитическое окисление олефинов нефтяными металлопорфинами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53. – № 9. – С. 12–15.
36. Яценко И.Г., Полищук Ю.М. Анализ пространственного распределения тяжелых нефтей и изменений их физико-химических свойств // Геология нефти и газа. – 2013. – № 4. – С. 57–64.

References

1. Yakimchuk N.A., Korchagin I.N. Ukrainskii shchit: Novye dannye o glubinnom stroenii i perspektivakh obnaruzheniya zalezhei nefiti, gazokondensata, gaza i vodoroda [Ukrainian Shield: New data on deep structure and prospects for discovery of oil, gas condensate, gas, and hydrogen accumulations]. *Geoinformatika*. 2019;(2):5–18. In Ukr.
2. Ballhaus C. Is the upper mantle metal-saturated? *Earth and Planetary Science Letters*. 1995;132(1–4):75–86. DOI: 10.1016/0012-821X(95)00047-G.
3. Letnikov F.A. Sverkhglubinnye flyuidnye sistemy Zemli i problemy rudogenez [Ultradeep fluid systems of the Earth and ore genesis problems]. *Geologiya rudnykh mestorozhdenii*. 2001;43(4):291–307. In Russ.
4. Yarmolyuk V.V., Kovalenko V.I., Naumov V.B. Potoki letuchikh komponentov v verkhnikh obolochkakh Zemli kak otrazhenie glubinykh geodinamicheskikh protsessov [Flows of volatile components in the upper Earth's shells: reflection of deep geodynamic processes]. In: Glubinnyy magmatizm, ego istochniki i ikh svyaz' s plyumovymi protsessami. Trudy IV Mezhdunarodnogo seminar. – Ulan-Ude. Irkutsk: Izd-vo Instituta geografii SO RAN; 2004. pp. 5–34. In Russ.
5. Eigenson A.S. Quantitative study of the formation of manmade and natural hydrocarbon systems using the methods of mathematical modeling. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1990;26(12):19–25. DOI: 10.1007/BF00727755.
6. Lur'e M.A., Shmidt F.K. Oil. Discussion of origin. Sulfur- and metal content as genetic characteristics. Saarbrücken, Germany: Lambert Academic Publishing; 2012. 258 p.
7. Lurje M.A. Concerning geochemical differences of oil and gas systems. *Geologiya nefiti i gaza*. 2015;(3):69–75. In Russ.
8. Chukin G.D., Alatorsev E.I., Leont'eva S.A. Origin of oil: a new look. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiedostizheniya i peredovoi opyt*. 2016;(7):17–22. In Russ.
9. Seiful'-Mulyukov R.B. Oil and gas formation. Theory and practical aspects. *Geologiya nefiti i gaza*. 2017;(6):89–96. In Russ.
10. Letnikov F.A. Avtonomnye flyuidnye sistemy kontinental'noi zemnoi kory [Independent fluid systems of continental Earth's crust]. *Doklady akademii nauk*. 2009;427(6):810–813. In Russ.
11. Lifshits S.Kh. Mekhanizm obrazovaniya nefiti v sverkhkriticheskom potoke glubinykh flyuidov [Mechanism of oil generation in supercritical flow of deep fluids]. *Vestnik Rossiiskoi akademii nauk*. 2009;79(3):261–265. In Russ.
12. Tisso B., Vel'te D. Obrazovanie i rasprostranenie nefiti i gaza [Oil and gas generation and propagation]. Moscow: Mir; 1981. 504 p. In Russ.
13. Chudov S.V. Kimberlite Pipes and Fluid Volcanism. *Priroda*. 2019;(3):66–69. In Russ.
14. Nesterov I.I. Problemy geologii nefiti i gaza vtoroi poloviny XX veka [Problems of oil and gas geology in the latter half of 20-th century]. Novosibirsk : Izd-vo SO RAN; 2007. 605 p. In Russ.
15. Eigenson A.S., Sheikh-Ali D.M. Relationships in component-fractional and chemical composition of crude oils. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1988;24(10):444–453. DOI: 10.1007/BF00727688.
16. Lur'e M.A., Shmidt F.K. Interaction of endogenic methane and sulfur: a possible initial stage of condensation conversion and abiogenic genesis of oil. *Journal of Sulfur Chemistry*. 2007;28(6):631–644. DOI: 10.1080/17415990701670288.
17. Tittse L., Brashe G., Gerike K. Domino-reaktsii v organicheskom sinteze [Dominoes-reaction in organic synthesis]. Moscow: BINOM, laboratoriya znaniy; 2010. 671 p. In Russ.
18. Kadik A.A., Kryukova E.B., Tsekhonya T.I., Kononkova N.N., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G. Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ melt and liquid iron alloy: Influence of oxygen fugacity. *Geochemistry International*. 2015;53(10):849–868. DOI: 10.1134/S001670291510002X.
19. Li Y., Keppler H. Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids. In: *Geochimica Cosmochimica Acta*. 2014;129:13–32. DOI: 10.1016/j.gca.2013.12.031.

20. Zubkov V.S. Composition and speciation of fluid in the system C–H–N–O–S at P-T conditions of the upper mantle. *Geochemistry International*. 2001;39(2):109–122.
21. Gottikh R.P., Pisotskii B.I. Bitumogenez i nekotorye aspekty evolyutsii flyuidov [Bitumogenesis and certain aspects of fluid evolution]. In: *Genezis uglevodorodnykh flyuidov i mestorozhdenii*. Moscow: GEOS; 2006. pp. 23–37. In Russ.
22. Kadik A.A. Mantle-Derived Reduced Fluids: Relationship to the Chemical Differentiation of Planetary Matter. *Geochemistry International*. 2003;41(9):844–855.
23. Kadik A.A. Oxygen Fugacity Regime in the Upper Mantle as a Reflection of the Chemical Differentiation of Planetary Materials. *Geochemistry International*. 2006;44(1):56–71. DOI: 10.1134/S0016702906010071.
24. Kadik A.A., Kurovskaya N.A., Ignat'ev Yu.A., Kononkova N.N., Koltashov V.V., Plotnichenko V.G. Influence of oxygen fugacity on the solubility of carbon and hydrogen in FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ melts in equilibrium with liquid iron at 1.5 Gpa and 1400°C. *Geochemistry International*. 2010;48(10):953–960. DOI: 10.1134/S0016702910100010.
25. Beskrovnyi N.S. Naftometallogeniya: edinstvo nefte- i rudoobrazovaniya [Petroleum naphthogeny: unity of oil and ore formation]. *Zhurnal Vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva*. 1986;31(5):569–574. In Russ.
26. Khadzhiev S.N., Shpirt M.Ya. Mikroelementy v neftyakh i produktakh ikh pererabotki [Microelements in oils and products of their processing]. Moscow: Nauka; 2012. 222 p. In Russ.
27. Kholodov V.N. Osadochnyi rudogenez i metallogeniya vanadiya [Sedimentary ore genesis and metalgeny of vanadium]. Moscow: Nauka; 1973. 275 p. In Russ.
28. Letnikov F.A., Dorogokupets P.I. K voprosu o roli superglubinykh sistem zemnogo yadra v endogennykh geologicheskikh protsessakh [The role of superdeep fluid systems of the Earth's core in Endogenic geological processes]. *Doklady akademii nauk*. 2001;378(4):535–537. In Russ.
29. Eigenson A.S. O protivostoyanii dvukh kontseptsii neftegazoobrazovaniya [Confrontation of two oil and gas generation conceptions]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 1998;(3):3–5. In Russ.
30. Borisova L.S., Kontorovich A.E., Fomichev A.S. Geokhimicheskie osobennosti sostava i struktury geterotsiklicheskikh komponentov bitumoidov organicheskogo veshchestva sovremennykh osadkov [Heterocyclic components of bitumoids in organic matter of modern sediments: geochemical features of composition and structure]. In: *Uspekhi organicheskoi geokhimii: materialy Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii*. Novosibirsk: SO RAN; 2010. pp. 60–63. In Russ.
31. Kholodov V.N. Vanadii [Vanadium]. Moscow: Nauka; 1968. 245 p. In Russ.
32. Okampo R. Izuchenie metallokompleksov i metallov v tyazhelykh syyrykh neftyakh [Studies of metal complexes and metals in heavy crude oils]. In: *Uspekhi organicheskoi geokhimii: materialy Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii*. Novosibirsk: SO RAN; 2010. pp. 246–247. In Russ.
33. Goncharov I.V. Geokhimiya neftei Zapadnoi Sibiri [Oil geochemistry in Western Siberia]. Moscow: Nedra; 1987. 180 p. In Russ.
34. Gilinskaya L.G. EPR spectra of V(IV) complexes and the structure of oil porphyrins. *Journal of Structural Chemistry*. 2008;49(2):245–254. DOI: 10.1007/s10947-008-0120-6.
35. Agaguseinova M.M., Abdullaeva G.N. Kataliticheskoe oksigenirovanie olefinov neftyanymi metalloporfinami [Catalytic oxygenation of olefins by petroleum metalloporphins]. *Russian journal of chemistry and chemical technology*. 2010;53(9):12–15. In Russ.
36. Yashchenko I.G., Polishchuk Yu.M. Analysis of the spatial distribution of heavy oils and changes of physical and chemical properties. *Geologiya nefti i gaza*. 2013;(4):57–64. In Russ.

Информация об авторе

Лурье Михаил Абрамович

Доктор геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник

НИИ нефте- и углехимического синтеза
ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,

664003 Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

e-mail: miklur@rambler.ru

Information about author

Mikhail A. Lur'e

Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,
Senior Researcher

Research Institute of Petroleum and Coal Chemical Synthesis,
Irkutsk State University,

1, ul. K. Marksa, Irkutsk, 664003, Russia

e-mail: miklur@rambler.ru