

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

*На правах рукописи*

КАМАЛЕЕВА Аделя Ильдусовна  
**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ИСТОЧНИКОВ НЕФТИ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАТАРСТАНА**

Специальность 25.00.09 – геохимия,  
геохимические методы поисков полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
доктор геолого-минералогических наук,  
академик Э.М. Галимов

Москва – 2014

# О Г Л А В Л Е Н И Е

Стр.

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>Глава 1. РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРОИСХОЖДЕНИИ НАФТИДОВ И ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕНОСНОСТИ ТАТАРСТАНА .....</b>	<b>9</b>
1.1. Краткий обзор представлений о происхождении нефти.....	9
1.2. Проблемы нефтеносности Татарстана.....	13
1.3. Современные геохимические методы исследования природы нафтидов.....	18
1.4. Задачи настоящей работы .....	27
<b>Глава 2. ПРИМЕНЕНИЕ В РАБОТЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИИ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА.....</b>	<b>31</b>
2.1. Измеряемые величины .....	31
2.2. Основные понятия и теоретические аспекты.....	32
2.3. Фракционирование стабильных изотопов углерода в биологических объектах.....	35
2.4. Распределение изотопов углерода в ископаемом органическом веществе .....	36
2.4.1. Влияние вторичных процессов.....	39
<b>Глава 3. ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ.....</b>	<b>42</b>
3.1. Осадочный комплекс и фундамент .....	42
3.2. Тектоника.....	46
<b>Глава 4. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОЦЕДУРЫ.....</b>	<b>51</b>
4.1. Объекты исследования .....	51
4.2. Схема лабораторного анализа образцов .....	57

4.3.	Оптико-микроскопическое исследование .....	59
4.4.	Рентгенографическое исследование .....	59
4.5.	Изотопно-геохимическое исследование .....	60
4.5.1.	Выделение компонентов органического вещества .....	60
4.5.2.	Масс-спектрометрический изотопный анализ углерода .....	62
4.5.3.	Пиролитический анализ .....	63
4.5.4.	Анализ содержания общего органического углерода .....	63
4.5.5.	Газо-жидкостная хроматография .....	63
4.5.6.	Инфракрасная спектроскопия .....	64
4.5.7.	Способ сопоставления изотопных кривых .....	64

## **Глава 5. ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЙ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ПОРОД ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА И АРХЕЙ-ПРОТЕРОЗОЙСКОГО КОМПЛЕКСА .....**

5.1.	Нефти Татарстана .....	66
5.1.1.	Нефти из «аномальных» скважин .....	73
5.2.	Породы девона .....	76
5.3.	Кора выветривания и кристаллический фундамент .....	92

## **Глава 6. ПРИРОДА НЕФТИ ТАТАРСТАНА .....**

6.1.	Сравнительный анализ изотопных отношений углерода фракций нефтей и битумоидов пород .....	105
6.2.	Источники нефти и процессы формирования месторождений Татарстана .....	117

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....**

## **ЛИТЕРАТУРА .....**

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Вопрос об источниках нефти относится к числу важных в фундаментальной науке. Он также имеет широкое практическое значение, особенно в период истощения основных разведанных ресурсов углеводородов на территориях с многолетней историей нефтепоисковых и эксплуатационных работ. Именно к таким территориям относится Татарстан. Здесь открыто свыше 170 нефтяных месторождений, среди которых гигантское Ромашкинское месторождение с запасами более 5 млрд т нефти. Относительно небольшая мощность осадочного чехла в пределах Татарстана и расположение продуктивных горизонтов девона практически над кристаллическим фундаментом давали повод для предположений о глубинном источнике углеводородов и флюидопроводящей роли кристаллического фундамента. Однако ответ на вопрос о природе нефти может дать лишь анализ, основанный на изучении вещественного состава нефти и органического вещества пород. В этой связи мы рассчитываем внести свой вклад в развитие генетических аспектов исследования нефтей Татарстана, применив впервые изотопный анализ органического углерода комплексно, сопоставляя нефти и органическое вещество как из пород осадочного чехла, так и из пород фундамента.

**Цель и задачи работы.** Целью настоящей работы было выявление источников нефти и процессов формирования месторождений Татарстана.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- получение общих изотопно-фракционных характеристик и установление типа нефтей Татарстана;
- определение природы нефтей, дающих приток в «аномальных» скважинах;
- выявление изотопно-геохимических особенностей и определение природы углеродистого вещества коры выветривания и кристаллического фундамента;

- оценка нефтематеринских свойств пород осадочного чехла, определение генетического типа их органического вещества;
- выявление возможных генетических связей органического углерода нефтей и битумоидов пород Татарстана.

**Объекты и методы исследования.** Объектами исследования служили отобранные на территории Татарстана породы девонского и архей-протерозойского (кора выветривания и кристаллический фундамент) возрастов, их органическое вещество. В работе изучались нефти каменноугольных и девонских отложений, включая образцы «аномальных» скважин Ромашкинского месторождения.

Работа по теме диссертации осуществлялась по двум направлениям: минералогическому и органическому. Минералогическое направление включало оптико-микроскопическое и рентгенографическое исследования пород, проведенные на кафедре общей геологии и гидрогеологии КФУ. Цель исследования – выявление минерального состава пород и его детализация. Органическое направление исследования включало изучение нефтей и органического вещества пород с помощью изотопно-молекулярного подхода, базирующегося на фундаментальной закономерности биологического фракционирования изотопов, открытой Э.М. Галимовым (1981). Данное направление выполнено в лаборатории геохимии углерода ГЕОХИ РАН. Для определения нефтематеринских свойств органическое вещество пород исследовалось пиролизическим методом. Определение генетического типа нефтей и битумоидов пород осуществлялось с помощью целого комплекса физико-химических методов: газо-жидкостная хроматография, инфракрасная спектроскопия, изотопная масс-спектрометрия. Выявление генетических связей органического углерода нефтей и битумоидов пород проводилось с помощью способа сопоставления изотопных кривых, предложенного М.Г. Фрик (1984).

***Научная новизна и практическая значимость:***

- Определен сходный генетический тип нефтей разновозрастных отложений месторождений Татарстана, образованных на разных стадиях генерации, вероятно, из единой нефтематеринской толщи.
- Впервые проведено изотопно-фракционное исследование нефтей из «аномальных» скважин, позволившее установить общность их изотопно-геохимических характеристик с типичными нефтями осадочных отложений Татарстана.
- Впервые выявлены изотопно-фракционные особенности нафтидов, присутствующих в следовых количествах в породах коры выветривания и кристаллического фундамента. Показана их термальная преобразованность по сравнению с нефтями, расположенными в вышележающем осадочном разрезе.
- Установлены высокие значения коэффициента сходства битумоидов доманикоидов Татарстана и исследованных нефтей. При этом обнаружена достаточно низкая степень зрелости органического вещества данных отложений в пределах Татарстана.
- Показана возможность формирования месторождений Татарстана в результате миграции нефти из катагенетически зрелых доманикоидов Предуральского прогиба, Бузулукской впадины и прилегающих к ним территорий.

Полученные экспериментальные данные и следуемые из них выводы могут быть использованы для выявления очагов генерации углеводородов Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна. Это позволяет проследить пути миграции углеводородов и спрогнозировать масштабы нефте- и газонакоплений данного региона.

***Апробация работы и публикации.*** Основные положения диссертации отражены в 13 опубликованных работах, в том числе в 4 статьях журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

Результаты исследований обсуждались и докладывались на следующих международных и российских конференциях и симпозиумах: III International student scientific and practical conference «Oil and Gas Horizons» (Москва, 2011), Научная конференция «Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Чтения памяти П.Н. Чирвинского» (Пермь, 2012), VI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые – наукам о Земле» по актуальным проблемам геологии и недропользования (Москва, 2012), XIX Международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2012» (Москва, 2012), VIII Международная школа наук о Земле им. профессора Л.Л. Перчука (Одесса, 2012), III Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, 2013), Kazan workshop on abiotic hydrocarbons (Казань, 2013), Goldschmidt conference (Флоренция, 2013), XX Симпозиум по геохимии изотопов им. академика А.П. Виноградова (Москва, 2013).

***Объем и структура работы.*** Диссертационная работа объемом 149 страниц состоит из 6 глав, введения и заключения, содержит 36 рисунков, 18 таблиц. Список литературы включает 177 наименований.

***Личный вклад автора*** в работе по данной теме заключается в выполнении экспериментальных исследований, включая: проведение первичной пробоподготовки пород; выделение из пород битумоидов; получение фракций нефтей и битумоидов пород; перевод на установке сжжения образцов пород в двуокись углерода; выполнение изотопного масс-спектрометрического анализа двуокиси углерода, а также нефтей, битумоидов пород и их фракций. Автором выполнены интерпретация результатов пиролитического, хроматографического, масс-спектрометрического анализов, обобщение и сопоставление полученных результатов с последующим указанием источников и процессов, сформировавших месторождения нефти Татарстана.

*Автор выражает глубокую благодарность* научному руководителю, заведующему лабораторией геохимии углерода, академику Эрику Михайловичу Галимову.

Автор признателен сотрудникам лаборатории геохимии углерода: канд. биол. наук Л.А. Кодиной за ценные консультации и обучение методике выделения фракций, д-ру техн. наук В.С. Севастьянову и канд. хим. наук О.В. Кузнецовой за помощь в освоении масс-спектрометрического анализа, В.П. Стрижову за обучение работе на установке сожжения, Л.Н. Власовой за проведение хроматографического анализа. Уникальные образцы пород и нефтей любезно предоставлены д-ром геол.-минерал. наук И.Н. Плотниковой (КФУ) и канд. геол.-минерал. наук В.В. Силантьевым (КФУ), которым автор также искренне признателен. Автор благодарен канд. геол.-минерал. наук Э.А. Королеву (КФУ) за проведение петрографического и рентгенографического исследований.



## Глава 1.

# РАЗВИТИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ПРОИСХОЖДЕНИИ НАФТИДОВ И ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕНОСНОСТИ ТАТАРСТАНА

### 1.1. Краткий обзор представлений о происхождении нефти

Вопрос о происхождении нефти долгое время оставался одним из наиболее сложных и запутанных в фундаментальной науке. На протяжении всего периода эксплуатации нефти было высказано множество разнообразных представлений о ее происхождении, подразделяемые на два больших направления – органическое и неорганическое. Более подробно эти взгляды изложены в работах В.А. Соколова (1948), И.О. Брода и Н.А. Еременко (1953), А.Ф. Добрянского (1961), Н.А. Еременко (1968), М.И. Губкина (1975), Н.Б. Вассоевича (1986), Г.Н. Доленко (1986) и др.

Начало современным представлениям о нефтеобразовании положил в середине XVIII в. М.В. Ломоносов (1949), опубликовав труд «О слоях земных», в котором отмечал, что нефть образуется из углистого вещества под действием подземного тепла.

Основоположником гипотезы неорганического происхождения нефти считается Д.И. Менделеев (1949), сформулировавший в 1876 г. карбидную гипотезу. Ее суть заключалась в возможности образования нефти путем взаимодействия карбидов металлов с водой, поступающей по разломам с поверхности земли. Разные варианты абиогенного синтеза углеводородов нефти предлагались в работах Г.Н. Доленко, Ю. Коста (E. Cost), П.Н. Кропоткина, Н.А. Кудрявцева, В.Б. Порфирьева, В.Д. Соколова, Э.Б. Чекалюка, Ф. Хойла (F. Hoyle), Р. Робинсона (R. Robinson), Т. Голда (T. Gold).

Общее развитие науки в области биохимии, гидрогеологии, литологии, органической геохимии совместно с успехами в познании состава, свойств и условий залегания нефти продемонстрировали необоснованность выдвинутых неорганических гипотез в качестве общей концепции нефтеобразования. Хотя неорганический синтез углеводородов, безусловно,

возможен. Углеводороды фактически наблюдались во включениях высокотемпературных минералов, в том числе мантийного происхождения (Галимов и Петерсилье, 1967; Галимов, 1973; Beeskow et al., 2006; Potter et al., 2013), при серпентинизации ультраосновных пород в пределах срединно-океанических хребтов (Holm and Charlou, 2001; Пиковский и др., 2004; Konn et al., 2009), в планетарных телах и метеоритах, особенно углистых хондритах (Виноградов и Вдовыкин, 1964; Cronin et al., 1995; Sephton, 2002; Lorenz et al., 2008). В то же время в каждом случае, когда возникает вопрос об источниках углеводородов, он может быть исследован, к примеру, с применением изотопно-молекулярного подхода.

Трудами многих ученых была развита общепринятая сегодня теория образования нефти в ходе химической трансформации ископаемого органического вещества, которую Н.Б. Вассоевич (1986) предложил именовать осадочно-миграционной теорией нефтегазообразования. Крупный вклад в развитие теории внесли А.Д. Архангельский, В.И. Вернадский, Н.Б. Вассоевич, Д. Вельт (D. Welte), Э.М. Галимов, М.И. Губкин, А.Ф. Добрянский, А.Э. Конторович, Дж. Молдован (J. Moldovan), С.Г. Неручев, Ал.А. Петров, К. Питерс (K. Peters), А.Б. Ронов, С. Сильверман (S. Silverman), В.А. Соколов, Н.М. Страхов, Б. Тиссо (B. Tissot), А. Трейбс (A. Treibs), А.А. Трофимук, В.А. Успенский, Дж. Хант (J. Hunt), Дж. Эспиталье (J. Espitalie) и многие другие выдающиеся ученые.

Согласно современной осадочно-миграционной теории процесс образования подавляющей части как жидких, так и газообразных углеводородов осуществляется из синтезированного в морских и/или континентальных условиях органического вещества, отложенного в субаквальной аэробной среде осадочных бассейнов.

На стадиях диагенеза и протокатагенеза, по Н.Б. Вассоевичу (1986), органическое вещество претерпевает изменения в результате деятельности микроорганизмов и процессов поликонденсации и полимеризации все более усиливающихся с глубиной. Это приводит к преобразованию органического

вещества от соединений, имеющих сходство с фульвовыми и гуминовыми кислотами, к керогену.

На следующей стадии – мезокатагенез – характеризующейся возрастающей нагрузкой осадочной толщи и повышающимися значениями температуры и давления, из керогена происходит отщепление алифатических молекулярных цепей. Максимальное их образование приходится на главную фазу нефтеобразования («нефтяное окно»). Дальнейшее погружение отложений и повышение температуры усиливают разрыв углеводородных связей в уже образованных углеводородах и в остаточном керогене. Количество и характер генерируемых углеводородов на данной стадии зависят от природы органического вещества. Наиболее высоким нефтематеринским потенциалом обладает сапропелевый тип органического вещества. Гумусовый тип генерирует меньше нефти, но может формировать крупные газовые залежи.

Образовавшиеся из керогена, нефтеподобные продукты или микронепть мигрируют из нефтематеринских пород в породы-коллекторы и, в конечном счете, образуют залежи нефти и газа.

Единая историко-генетическая система развития нефтегазоносных бассейнов в совокупности с возможностью более детального исследования состава нефти, газа и органического вещества пород способствовала торжеству осадочно-миграционной теории нефтегазообразования во всем мире. Современные геохимические методы исследования вещества, рассмотренные далее более подробно, в совокупности с приборными возможностями, к которым можно отнести высокоэффективную газовую и жидкостную хроматографию, масс-спектрометрию и хромато-масс-спектрометрию, позволяют достоверно выявлять природу углеводородов и отличать биогенные соединения от их абиогенных аналогов.

Порой сложности в интерпретации процессов формирования некоторых нефтяных и газовых месторождений (примеры ряда таких месторождений представлены в работе В.Л. Шустера и др. (2003)) приводят к

возникновению идей о формировании их углеводородов в результате абиогенного синтеза (Чебаненко и др., 2004; Донцов и Лукин, 2006; Zhang, 2008). Сложности чаще всего связаны с нестандартными геологическими условиями расположения залежей или с необычным геохимическим обликом нефти.

К примеру, обнаруженные на территории шельфа Вьетнама месторождения с многочисленными залежами нефти не только в осадочных отложениях олигоцена и миоцена, но и в трещиноватых гранитоидах фундамента способствовали развитию рядом исследователей (Донцов и Лукин, 2006) идеи об их неорганической природе. Среди наиболее крупных месторождений Вьетнама можно выделить месторождения «Белый Тигр» (Bach Ho) и «Дракон» (Rong). Однако проведенные детальные исследования углеводородов-биомаркеров органического вещества пород фундамента и нефтей, отобранных как из пород фундамента, так и из осадочного чехла, показали отсутствие генетической связи между ними (Vu и др., 2012). При этом обнаруженное сходство биомаркерных параметров нефтей и органического вещества осадочных отложений демонстрирует органическую природу нефти месторождений шельфа Вьетнама (Petersen et al., 2004; Wojesen-Koefoed et al., 2009; Серебренникова и др., 2012).

В отношении обнаруженных в докембрийских породах кристаллического фундамента Днепровско-Донецкого нефтегазоносного бассейна залежей углеводородов также высказываются предположения об их абиогенной природе (Чебаненко и др., 2004). Проведенные геологической службой США детальные исследования, направленные на выявление нефтематеринских пород бассейна, продемонстрировали присутствие двух основных источников нефти – кремнистые сланцы, а также карбонатные породы нижнего карбона и девона (Ulmishek, 2001). Углеводороды таких отложений, залегающих в наиболее погруженных частях авлакогена, могли мигрировать в приподнятые в пределах бортовых зон разуплотненные

породы кристаллического фундамента, формируя тем самым нефтяные залежи в нем.

Приведенные примеры доказывают, что использование современных геохимических методов является эффективным приемом для идентификации источников нефтяных залежей.

В настоящее время одним из проблемных объектов, чья природа до сих пор остается предметом многочисленных дискуссий, является гигантское Ромашкинское месторождение нефти Татарстана.

## **1.2. Проблемы нефтеносности Татарстана**

Татарстан является наиболее богатым районом Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Здесь в пределах незначительной по мощности осадочной толщи установлена промышленная нефтегазоносность 26 стратиграфических горизонтов, открыто более 170 нефтяных месторождений, включая гигантское Ромашкинское месторождение, и выявлено около 150 месторождений природных битумов (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007; Ларочкина, 2008).

Проведенные геохимические исследования, направленные на оценку генерационных возможностей доманикоидов палеозоя на территории Татарстана, показали низкий потенциал пород в объеме 709 млн т нефти для всей осадочной толщи. Однако за время разработки месторождений Татарстана, которая ведется с 1943 г., добыто более 3 млрд т нефти и свыше 90 млрд м<sup>3</sup> попутного газа (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Выявленное несоответствие добываемых ресурсов Татарстана, а также приуроченность нижних продуктивных горизонтов осадочного чехла к разломным зонам кристаллического фундамента привели к формированию рядом геологов (Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности, 1996; Муслимов, 2007, 2012; Плотникова, 2004; Plotnicova, 2005) идеи о «подпитке» месторождений осадочного чехла, в

особенности гигантского Ромашкинского месторождения, углеводородами, поступающими по скрытым трещинам и разломам из глубин.

Для выявления подтока абиогенных углеводородов и попытки обнаружения месторождений глубинных нефтей в теле кристаллического фундамента на территории Татарстана стали проводиться комплексные геолого-геофизические и геохимические исследования. Также было начато бурение сверхглубоких скважин в рамках программы глубинного изучения недр под руководством Р.Х. Муслимова (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007).

Исследования строения земной коры разных тектонических элементов Татарстана, проведенные с использованием сейсморазведки методом общей глубинной точки, выявили различия в глубинном строении западной части республики, характеризующейся большей однородностью, от восточной – более расслоенной и неоднородной (Трофимов, 2008). Геофизические аномалии с различными коэффициентами отражения и поглощения сейсмических волн, обнаруженные под Южно-Татарским сводом, особенно под Ромашкинским месторождением, позволили предположить флюидонасыщенность данных структур (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007).

Попытка обнаружения флюидонасыщенных интервалов в породах кристаллического фундамента республики проведена с помощью геофизического и высокоточного геотермического методов исследования в скважинах, вскрывших фундамент на различную глубину (от 20 до 4077 м) (Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности, 1996). Ряд исследователей (Хайретдинов, 2002; Христофорова, 2002; Плотников, 2002) рассматривает данные интервалы в качестве пород-коллекторов абиогенных углеводородов. Однако в результате проведенных испытаний данных интервалов наблюдалось слабое поступление фильтрата глинистого раствора, либо приток полностью отсутствовал. Отсутствие нефти в интервалах-коллекторах сторонники неорганического

происхождения пытались объяснить закупоркой пор пород кристаллического фундамента при бурении скважин (Плотникова, 2000; Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007).

Систематически проводились битуминологические исследования отобранного шлама и кернового материала пород кристаллического фундамента. Люминесцентно-битуминологический анализ шлама продемонстрировал приуроченность битумонасыщенности к наиболее трещиноватым зонам фундамента вне зависимости от их глубины отбора (Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности, 1996). Выявлено незначительное содержание углеродистого вещества в керне 0.002-0.009% (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007), достигающее в крайне редких случаях 0.8% (Каюкова и др., 2009). Полученные результаты битуминологического исследования позволили некоторым геологам (Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности, 1996; Косачев, 1998; Плотникова, 2004) рассматривать углеводородистое вещество пород кристаллического фундамента в качестве следов миграции восходящих флюидных систем, подпитывающих нефтяные месторождения осадочной толщи. К такому же выводу пришли Р.П. Готтих и др. (2002, 2009). Поскольку в результате проведенного ими микроэлементного анализа нефтей Татарстана были выявлены слабые положительные аномалии по европию, якобы указывающие на возможное глубинное происхождение нефти, в отличие от битумоидов доманикоидов, в которых эти особенности не обнаружены.

Параллельно для установления «подпитки» Ромашкинского месторождения глубинными углеводородами проводились многолетние геолого-промысловые исследования характера работ скважин. На основании мониторинга были выделены несколько скважин, резко противоречащих «закону падающей добычи» (Муслимов и др., 2004). Критериями отбора служили следующие геолого-промысловые признаки, всего их выделено пять (Каюкова др., 2012):

- добыча нефти более 0.5 млн т;
- дебит нефти более 100 т/сут в течение 5 лет;
- продолжительность работы более 40 лет;
- накопленный водонефтяной фактор не более 0.5;
- растущий дебит в течение 5 лет при падающей добыче нефти по площади.

Ряд авторов (Плотникова, 2004; Трофимов и др., 2010; Муслимов и Трофимов, 2012) предполагает существование под данными скважинами, которым дали название «аномальные», нефтеподводящих каналов – разломных и ослабленных зон в земной коре, по которым осуществляется перемещение abiогенных углеводородов в осадочную толщу. На заседании Научного совета при Президиуме Академии наук республики Татарстан по геологии и разработке нефтяных месторождений от 5 октября 2010 г. было утверждено бурение специальной глубокой параметрической скважины на кристаллический фундамент для выявления нефтеподводящего канала.

В работе Л.М. Ситдиковой (2007) в результате проведенного исследования пород кристаллического фундамента растровой электронной микроскопией было высказано предположение, что миграция глубинных флюидов в породах кристаллического фундамента могла осуществляться не только по ослабленным зонам, но и по дислокациям минералов в кристаллах фундамента.

Помимо работ, связанных с поиском «подтоков» abiогенных углеводородов, проводились исследования, направленные на обнаружение геохимических особенностей нефти и органического вещества возможных нефтематеринских пород, построение геохимическими методами генетических корреляций, способствующих выявлению природы нафтидов Татарстана.

Наиболее широко для этих целей применялся биомаркерный метод. Ал.А. Петровым (1994) был установлен единый тип нефти Татарстана, генерируемой из преимущественно морского мелководного типа



материнского органического вещества. Несколько позже нефти Татарстана подразделили на два генотипа – наддоманиковый и поддоманиковый (Гордадзе и Тихомиров, 2005; Киселева и Можегова, 2012). На основании полученных результатов биомаркерного исследования Г.Н. Гордадзе и В.И. Тихомировым (2007) были высказаны предположения об основной нефтематеринской роли доманиковой кремнисто-карбонатной толщи Татарстана и о возможности нефтегенерации данных отложений в настоящее время. Эту точку зрения разделяют также Н.С. Гатиятуллин и др. (2005), В.В. Ананьев (2010), несмотря на выявленные авторами по данным пиролитического анализа достаточно невысокие значения катагенетической зрелости органического вещества доманикоидов палеозоя, достигающие стадии позднего протокатагенеза – раннего мезакатагенеза (ПК<sub>3</sub>-МК<sub>1</sub>) только в наиболее погруженной на территории Татарстана центральной части Мелекесской впадины.

В работе Ф.Н. Хайрутдинова и Э.А. Абля (2002) по данным биомаркерного исследования была получена хорошая корреляция параметров органического вещества рифейских отложений и пород фундамента Татарстана. На основании этого авторами высказано предположение о существовании в теле кристаллического фундамента осадочных пород, перекрытых пластинами фундамента, являющихся одним из возможных источников углеводородов Татарстана. Г.Н. Гордадзе и В.И. Тихомиров (2007) указывают на отсутствие подтока углеводородов из пород фундамента, поскольку ими были обнаружены различия между биомаркерными параметрами органического вещества пород кристаллического фундамента и протерозоя, а также нефтями осадочного чехла. Противоположной точки зрения придерживаются в работе «Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности» (1996), считая, что идентифицированные ими молекулы-биомаркеры в битумоидах пород кристаллического фундамента носят эпигенетичный битумоидам фундамента характер.

Для выявления природы нефтей Татарстана применялся также изотопный метод. Однако полученные данным методом результаты крайне немногочисленны и малоинформативны, поскольку не включают полноценных генетических корреляций органического вещества возможных нефтематеринских пород и нефти. В одних случаях проведено исследование исключительно изотопного состава углерода нефти (Каюкова и др., 2009; Немченко-Ровенская и др., 2012), в других – органического вещества пород на примере незначительного количества образцов (Фрик и др., 2010).

Все вышеперечисленное демонстрирует неоднозначность полученных результатов и вследствие этого особую остроту проблемы происхождения нефти Татарстана. Очевидна необходимость применения дополнительных современных геохимических методов исследования для определения источников нефти республики и выявления процессов, приводящих к увеличению ее запасов.

### **1.3. Современные геохимические методы исследования природы нафтидов**

Основная идея, позволяющая определять природу нафтидов, заключается в выявлении сходства или различия углеводородов в залежах с битумоидами возможных нефтегазоматеринских пород, используя определенные корреляционные параметры, получаемые современными геохимическими методами. Исходя из этой концепции, объектами исследования являются: кероген возможной нефтегазоматеринской породы, битумоид, экстрагированный из нее, а также углеводороды (нефть, газ) в залежах, предположительно образованные в данной нефтегазоматеринской породе. Проблема происхождения нафтидов решается, если удастся с высокой степенью достоверности установить генетическую корреляцию в системе «углеводороды – материнская порода». В настоящее время среди наиболее приоритетных методов, выявляющих природу углеводородов, выделяют биомаркерный и изотопный.

Для установления природы нефти используют биомаркерный метод. Его суть сводится к сопоставлению в нефтях и органическом веществе возможных нефтематеринских пород определенных органических соединений – биомаркеров (хемофоссилий). Впервые биомаркеры, а именно порфирины – тетрациклические азотосодержащие органические соединения, биологическими предшественниками которых является хлорофилл, были идентифицированы в нефтях А. Трейбсом (Вассоевич, 1986).

Биомаркеры образуются в процессе метаболизма растений и животных, переходя в осадок прямо из живых организмов, не претерпев каких-либо изменений или с весьма незначительными изменениями, проявляющимися главным образом в утрате функциональных групп при диагенезе (Тиссо и Вельте, 1981). На стадиях мезакатагенеза происходит разбавление биомаркеров вновь образованными из керогена углеводородами. Некоторые биомаркеры могут подвергаться разрушению под действием повышающихся с глубиной значений температуры, однако идентификация наиболее устойчивых из них остается возможной.

Биомаркерный метод широко применяется для установления генетических корреляций в системах «нефть-нефть», «нефть-нефтематеринская порода». В целом множество биомаркерных параметров подразделяют на несколько групп сходных соединений: алканы и ациклические изопреноиды, стераны, терпаны, порфирины и др. (Петров, 1984; Peters et al., 2007).

Алканы изучены наиболее детально. Их состав (Gelipi et al., 1970; Петров, 1974), соотношения определенных параметров (четные и нечетные *n*-алканы (Scalan and Smith, 1970), коэффициент преобладания нечетных *n*-алканов над четными (Bray and Evans, 1961)) являются показателями типа исходного органического вещества. Несмотря на достаточно высокую информативность, алканы сильно подвержены воздействию вторичных преобразований (процессам биodeградации или термическому созреванию).

Следующим по распространенности углеводородом-биомаркером в нефтях и органическом веществе пород является класс регулярных изопреноидов. Среди них наиболее частое применение находят пристан и фитан, отражающие окислительно-восстановительные условия обстановки осадконакопления.

Стераны – обширная группа изопреноидных циклических углеводородов нефти. Их предшественниками являются стеролы, обнаруженные в животных, грибах, бактериях и сине-зеленых водорослях (Mackenzie et al., 1982). Стераны выступают в качестве маркеров типа исходного органического вещества, условий осадкообразования (тройная диаграмма стеранов  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  (Moldowan et al., 1985)), а также возраста нефти (соотношение стеранов  $C_{28}/C_{29}$  (Moldowan et al., 1985) или величина 24-изопропилхолестана (McCaffrey et al., 1994)).

Среди терпанов широко распространены бициклические сесквитерпаны, трициклические терпаны (хейлантаны), петациклические тритерпаны (гопаны).

Сесквитерпаны наиболее устойчивы к биодegradации по сравнению с алканами и изопренами, поэтому они могут применяться для определения степени биодegradации светлых фракций нефтей (Stout et al., 2002). Однако происхождение этих соединений остается неизвестным. Р. Александр и др. (Alexander et al., 1983) полагают, что бициклические сесквитерпаны тесно связаны с терпенами высших растений. Вместе с тем структурные особенности сесквитерпанов и их широкое распространение близки ко многим особенностям биомаркеров, образованных от прокариотов.

Трициклические терпаны (хейлантаны) используют для определения особенностей нефтематеринских пород и проведения корреляции «нефть–порода» (Peters et al., 2007). Эти соединения могут также использоваться для установления степени биодegradации (Chicarelly et al., 1988). Их повсеместное распространение говорит о микробиальном или водорослевом происхождении.

Наиболее распространенными среди терпанов углеводородами-биомаркерами в нефтях и органическом веществе пород являются пентациклические тритерпаны (гопаны), поскольку их предшественник – бактериогопантетрол – важный компонент мембран живых клеток. Эти соединения применяются для определения степени зрелости и источника органического вещества (Peters et al., 2007).

Наиболее часто встречаемыми в нефтях порфиринами являются соединения ванадия и никеля. Они применяются для идентификации окислительно-восстановительных условий осадконакопления, так как металл, входящий в состав порфириновой структуры, проникает туда на этапе диагенеза (Peters et al., 2007).

Использование биомаркерного метода на сегодняшний день нашло широкое применение при проведении корреляций между обычными или измененными нефтями и нефтематеринскими породами на примере различных месторождений по всему миру (Matyasik et al., 2000; Zhu et al., 2007; Qusay et al., 2012).

Однако данные, получаемые в результате биомаркерного исследования, могут подвергаться сомнению, поскольку в рамках этого метода проводится сопоставление не всего исследуемого вещества, а отдельных соединений биомаркеров, концентрация которых в нефтях и битумоидах пород довольно низкая. В процессе миграции нефти могут достаточно легко захватывать аллохтонные биомаркерные структуры из вмещающих пород. В этой связи необходимо проведение исследования изотопного состава соединений биомаркеров, обеспечивающее более точную генетическую интерпретацию (Богачева и Галимов, 1979).

Изотопный метод основан на исследовании изотопного состава вещества, прежде всего углерода. Преимущество этого метода заключается в изучении всей массы органического вещества исследуемого объекта, а не входящих в данное вещество отдельных соединений или структур, наличие которых может быть случайным. Кроме того, изотопные отношения в

меньшей степени подвержены изменениям, вызванным вторичными процессами, что способствует проведению более детальных корреляций. Среди направлений данного метода можно обозначить следующие: определение общего изотопного состава, изучение характера распределения изотопного состава определенных фракций или индивидуальных *n*-алканов.

Способ определения общего изотопного состава широко применялся в ранних исследованиях (Kvenvolden and Squires, 1967; Williams, 1974). Используя общий изотопный состав углерода, проводилось установление генетического типа нефти и сопоставление его с определенными нефтематеринскими породами в разрезе. Различие изотопного состава углерода морских организмов от наземных растений являлось поводом для отнесения нефти к морским или континентальным отложениям (Silverman and Epstein, 1958).

Долгое время полагали, что континентальное органическое вещество характеризуется более легким изотопным составом углерода. Однако впоследствии выявилась неоднозначность выбранного критерия. Стали появляться работы (Богородская и др., 1980), в которых обогащенность нефтей легким изотопом углерода рассматривалась как влияние морского источника.

В действительности изотопный состав углерода органического вещества зависит не только от типа биопродуцентов, но также от его диагенетической эволюции. Таким образом, морской кероген может быть как легче континентального в случае сапропелевого типа, так и тяжелее (аквагумусовый тип) (Кодина и Галимов, 1984), что значительно затрудняет интерпретацию.

Выявленный к тому же практически идентичный величине нефти осадочных отложений изотопный состав углерода битумоидов изверженных пород затруднил интерпретацию получаемых результатов (Галимов и Петерсилье, 1967; Галимов, 1968).

Для установления природы нефти с помощью изотопии можно использовать более тонкие закономерности, одной из которых является обнаружение характера распределения изотопного состава углерода определенных фракций. Этот способ имеет различные вариации, связанные с методологическими особенностями (Stahl, 1978; Chung et al., 1981; Kotarba et al., 2007). К примеру, В. Шталь (Stahl, 1978) основывался на эмпирическом правиле, согласно которому углеводороды, смолы и асфальтены образуют ряд, в котором происходит уменьшение содержания легкого изотопа углерода. Однако прямой характер зависимости между упомянутыми фракциями имеет место лишь в частных случаях, что продемонстрировано с помощью изотопно-молекулярного подхода в работе Э.М. Галимова и М.Г. Фрик (1985).

Изотопно-молекулярный подход, разработанный в лаборатории геохимии углерода Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, базируется на фундаментальной закономерности биологического фракционирования изотопов, открытой академиком Э.М. Галимовым (1981) и названной им термодинамически упорядоченным распределением изотопов. В основе изотопно-молекулярного подхода, суть которого более подробно изложена в следующей главе, лежит экспериментально доказанная связь изотопного состава углерода биомолекул с их равновесным изотопным фактором. Эта связь закладывается на самых ранних стадиях биосинтеза, что обусловлено ферментативным катализом реакций в живых организмах, являющимся характерным свойством биологических систем. Выявленная особенность непосредственно применима к органическому веществу геологических объектов, в том числе к битумоидам пород и нефтям.

По отношению к ископаемому органическому веществу важным является обнаружение «биологического» изотопного тренда для разных фациально-генетических типов органического вещества. Выделение данных типов осуществлялось на основании изотопного состава и характера

распределения изотопов углерода по фракциям битумоида пород, различающихся по степени полярности. На основе характера распределения изотопов углерода по фракциям выявляется унаследованное от биоматерии термодинамически упорядоченное распределение изотопов углерода для каждого типа органического вещества. Сопоставление изотопного распределения одноименных фракций нефти и битумоида пород позволяет судить о наличии или отсутствии генетической связи между ними.

Применяя изотопно-молекулярный подход, также появилась возможность идентифицировать влияние наложенных факторов (окисление, биodeградация, термальное воздействие и др.) (Галимов, 1986). В таких случаях характер изотопного распределения изменяется, иногда значительно.

Характер распределения изотопов углерода по фракциям может быть также использован для распознавания биогенных и абиогенных веществ. Сравнение биогенных соединений и их синтетических аналогов показало, что в случае биогенных соединений изотопный состав углерода структурных групп коррелируется с их равновесным изотопным фактором, а в случае абиогенно синтезированных аналогов внутримолекулярное распределение изотопов углерода носит случайный характер (Виноградов и др., 1976; Галимов, 1986).

Использование изотопно-молекулярного подхода позволило внести весомый вклад в решение проблемы происхождения нефти и построения генетических корреляций для разных нефтеносных регионов (Галимов, 1986; Кодина и др., 1989).

В последнее время широкое применение для выявления природы нефти получило изучение характера распределения изотопного состава углерода индивидуальных *n*-алканов (Hayes et al., 1990; Rooney et al., 1998; Yu et al., 2012; Jia et al., 2013). Суть способа сводится к сопоставлению кривых распределения изотопов углерода индивидуальных углеводородов, исследуемых нефтей и битумоидов предположительно нефтематеринских пород. Помимо исследований, затрагивающих изотопный состав углерода



*n*-алканов, начали проводить работы, направленные на изучение характера изотопного распределения водорода (Sache et al., 2004).

Рассматриваемый способ удобен для работы в системе «нефть – нефть», но встречает сложности при проведении корреляций «нефть – нефтематеринская порода».

В. Одден и др. (Odden et al., 2002) проводили сопоставления характера распределения изотопов углерода *n*-алканов нефти, продуктов пиролиза асфальтенов, осажденных из данной нефти, с продуктами пиролиза керогена нефтематеринской породы, установленной для нефти ранее (Odden et al., 1998). Обнаружено, что *n*-алканы нефти изотопно легче, чем продукты пиролиза керогена установленной нефтематеринской породы. К тому же наиболее обогащенными тяжелым изотопом углерода оказались *n*-алканы продуктов пиролиза асфальтенов нефти. Такое распределение вызвано изменением первоначальной структуры керогена с увеличением степени его зрелости, что не способствует близкому сходству изотопного состава индивидуальных *n*-алканов даже между генетически связанными нефтью и керогеном породы.

Задача выявления корреляции в системе «газ – газоматеринская порода» достаточно деликатная. Газы обладают высокой степенью подвижности, их состав прост, не содержит специфических соединений, что затрудняет определение их источника.

Применение изотопного метода позволяет достаточно точно выявлять газоматеринские породы. Идентификация, предложенная Э.М. Галимовым (1973), основывается на особенностях внутримолекулярной изотопной гетерогенности вещества. С увеличением катагенетической зрелости образование метана осуществляется богатыми легким изотопом углерода связями С-Н впоследствии переход к связям, содержащим изотопно тяжелый углерод. То есть изотопный состав углерода углеводородных газов зависит от зрелости (степени химического превращения) органического вещества, из

которого они образуются. Данный метод нашел широкое применение (Stahl, 1977; James, 1983).

При этом важную роль в распределении изотопного состава углеводородных газов играют различные механизмы их образования, обусловленные различными типами исходного органического вещества (гумусовый и сапротелевый). Гумусовое и сапротелевое вещество обладают разным химическим строением, механизмы и, следовательно, уровни энергии активации необходимые для образования метана у них также различны (Galimov, 1988), что стоит учитывать при проведении корреляций.

Изотопный метод позволяет также различать биогенный и абиогенный углеводородные газы. В работе Э.М. Галимова (1973) показано, что увеличение концентрации тяжелого изотопа углерода в ряду метан-этан-пропан-бутан свойственно газам осадочных отложений. Такая закономерность вызвана кинетическими и внутримолекулярными изотопными эффектами, проявляющимися при распаде сложного органического вещества. Тогда как образование абиогенно синтезированных углеводородных газов происходит в результате последовательной полимеризации простых соединений в сложные высокомолекулярные компоненты, что приводит к обратному характеру распределения изотопного состава углерода. Обнаруженные закономерности нашли экспериментальное подтверждение (Des Marais et al., 1981).

При выявлении природы нафтидов не менее важно установить автохтонный характер битумоида нефтематеринской породы. Особенно это необходимо, когда имеется предположение подтока битумоида в породу со стороны. Наиболее часто для этих целей используется изотопный метод. Битумоид, образованный из определенного керогена, должен быть изотопно легче, чем сам кероген, при этом разница в значениях изотопного состава углерода битумоида и керогена для всех типов органического вещества не должна превышать 2-3‰ (Галимов, 1986).

В основу другого способа корреляции, разработанного Д. Вельте (Welte, 1972), легло предположение, что полностью экстрагированный кероген все еще обладает углеводородным потенциалом и при пиролизе образует новые углеводороды, аналогичные по химической структуре углеводородам битумоида.

Помимо вышеперечисленных способов эпигенетичную природу битумоида можно установить по слишком высокому отношению величин свободных углеводородов к углеводородам продуктов пиролиза при проведении аналитического пиролиза или по повышенному отношению углеводородов к общему органическому углероду.

Очевидно, что современные геохимические методы позволяют проводить корреляции в системе «углеводороды – нефтегазоматеринская порода» и решать, тем самым, вопрос о происхождении нафтидов. При этом успех идентификации напрямую зависит от особенностей используемого метода.

Наиболее приоритетным из вышеперечисленных методов и способов является изотопно-молекулярный подход. Применяя его, появляется возможность исследовать всю массу органического вещества с учетом влияния вторичных процессов, а также решать задачи, направленные на отличие биогенных соединений от их абиогенно синтезированных аналогов. При этом для получения достоверных результатов важно полагаться не только на геохимические данные, но также использовать результаты геологических и геофизических исследований.

#### **1.4. Задачи настоящей работы**

Исходя из представленного краткого обзора, вырисовывается основная цель настоящего исследования – выявление источников нефти и процессов формирования месторождений Татарстана. Данное исследование проведено нами с помощью изотопно-молекулярного подхода, как одного из наиболее приоритетных геохимических методов, способствующих определению

природы нефтидов. В рамках сформулированной цели обозначены следующие задачи, на решение которых направлена настоящая работа:

- Получение общих изотопно-геохимических характеристик и установление типа нефтей Татарстана.

Необходимость получения общих изотопно-геохимических характеристик нефтей Татарстана и выявления их типа обусловлено возможностью последующего построения генетических корреляций в системах «нефть-нефть» и «нефть-порода», что способствует определению источников нефти Татарстана. Для решения поставленной задачи была отобрана коллекция нефтей стратиграфически разновозрастных залежей Татарстана из месторождений, удаленных друг от друга на достаточные расстояния в пределах разных структурно-тектонических элементов. Объекты данных нефтей не отмечены никакими «аномальными» особенностями, поэтому нефти рассматривались в работе в качестве типичных образцов осадочных отложений Татарстана.

- Определение природы нефтей, дающих приток в «аномальных» скважинах.

Высказывались предположения (Муслимов и др., 2004), что под «аномальными» скважинами, выделенными геологами Татарстана на основании пяти геолого-промысловых признаков, расположены нефтеподводящие каналы, по которым осуществляется миграция глубинных abiогенных углеводородов в месторождения осадочной толщи. В настоящей работе проведено детальное изотопно-геохимическое исследование нефтей из «аномальных» скважин с целью выявления их природы. Полученные результаты соотносились как между собой, так и с данными нефтей типичных осадочным отложениям Татарстана.

- Выявление изотопно-геохимических особенностей и определение природы углеродистого вещества пород коры выветривания и кристаллического фундамента.

Как было отмечено ранее в работе, ряд исследователей (Муслимов, 2007, 2012; Плотникова, 2004) рассматривает кристаллический фундамент Татарстана в качестве нефтеподводящего пути для abiогенных углеводородных флюидов. В теле кристаллического фундамента на основании геофизических и высокоточных геотермических исследований выделяют аномальные зоны или пласты-коллекторы, по которым может осуществляться миграции abiогенных флюидов (Хайретдинов, 2002; Христофорова, 2002; Плотников, 2002). В этой связи в настоящей работе проведено исследование, направленное на определение количества углеродистого вещества в породах архей-протерозойского комплекса, его геохимических особенностей и изотопно-фракционных характеристик. Также было выполнено литолого-минералогическое исследование пород, направленное на оценку интенсивности и характера флюидодинамической активности нижнего этажа платформы. Для этого был проведен отбор образцов пород кристаллического фундамента из зон, выделенных в качестве аномальных, а также из интервалов со стандартными значениями. В коллекцию включены образцы пород коры выветривания, как переходной зоны между осадочным чехлом и фундаментом.

- Оценка нефтематеринских свойств пород осадочного чехла, определение генетического типа их органического вещества.

Вопросу выделения нефтематеринских пород на территории Татарстана посвящено достаточно много литературы (Хайрутдинов и Абля, 2002; Гордадзе и Тихомиров, 2007; Ананьев, 2010). Однако в большинстве случаев результаты работ неоднозначны. Поэтому одна из задач настоящего исследования – изучение возможных нефтематеринских пород Татарстана. В рамках настоящей работы изучены отложения осадочного чехла девонского возраста, а именно определен их нефтегенерационный потенциал, генетический тип органического вещества, его изотопно-геохимические особенности и степень катагенетической зрелости.

- Выявление возможных генетических связей органического углерода нефтей и битумоидов пород Татарстана.

Для выявления возможных генетических корреляций органического углерода, как в осадочном чехле, так и в породах архей-протерозойского комплекса применен разработанный М.Г. Фрик (1984) способ сопоставления изотопных кривых. Данный способ основывается на открытой Э.М. Галимовым (1981) фундаментальной закономерности биологического фракционирования изотопов. Сравнение распределения изотопов углерода по фракциям в совокупности с характеристиками органического вещества исследованных объектов позволили установить генетические аспекты нефтей Татарстана. В работе также предложена схема формирования нефтяных месторождений Татарстана, включая гигантское Ромашкинское.

## Глава 2.

### ПРИМЕНЕНИЕ В РАБОТЕ ПОЛОЖЕНИЯ ХИМИИ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА

В настоящей главе в краткой форме изложены основные понятия фракционирования стабильных изотопов углерода, как в биологических системах, так и в ископаемом органическом веществе. Данные теоретические аспекты легли в основу изотопно-молекулярного подхода, примененного в работе для идентификации источников нефти Татарстана. Изложение главы составлено, следуя работам Э.М. Галимова (1981, 1986; Galimov, 1995, 2006).

#### 2.1. Измеряемые величины

Под изотопным составом ( $R$ ) понимают отношение концентраций изотопов в определенном образце. Для изотопов углерода:

$$R_{^{13}\text{C}_A} = [^{13}\text{C}_A]/[^{12}\text{C}_A], \quad (1)$$

где  $[^{13}\text{C}_A]$  и  $[^{12}\text{C}_A]$  – концентрации изотопов  $^{13}\text{C}$  и  $^{12}\text{C}$  в образце А.

При этом в изотопной геохимии принято использовать не абсолютный, а относительный изотопный состав, то есть относительное отклонение изотопного состава данного образца от некоего стандартного изотопного состава. Для изотопов углерода относительный изотопный состав ( $\delta^{13}\text{C}$ ) записывается следующим образом:

$$\delta^{13}\text{C}_A = \left( \frac{R_{^{13}\text{C}_A}}{R_{^{13}\text{C}_{\text{PDB}}}} - 1 \right) * 10^3, \quad (2)$$

где  $R_{^{13}\text{C}_{\text{PDB}}}$  – изотопный состав стандарта.

Для углерода в качестве стандарта принят изотопный состав кальцита ископаемого ракушечника *Belemnitella americana* мелового периода (PDB). Величины  $\delta^{13}\text{C}$  обычно выражают в промилле (‰).

Основной величиной, характеризующей различие в изотопном составе двух веществ, является коэффициент изотопного фракционирования ( $\alpha$ ). Данный коэффициент определяется как отношение их изотопных составов. В

случае изотопов углерода коэффициент изотопного фракционирования определяется как:

$$\alpha^{13}\text{C}_{A/B} = \frac{[^{13}\text{C}_A]/[^{12}\text{C}_A]}{[^{13}\text{C}_B]/[^{12}\text{C}_B]}, \quad (3)$$

где индексы А и В – соответствующие вещества.

## 2.2. Основные понятия и теоретические аспекты

В равновесных условиях коэффициент изотопного фракционирования двух веществ может быть записан как отношение термодинамических изотопных факторов ( $\beta$ -факторов):

$$\alpha^{13}\text{C}_{A/B} = \frac{\beta^{13}\text{C}_A}{\beta^{13}\text{C}_B}. \quad (4)$$

В свою очередь,  $\beta$ -фактор выражается через так называемую статистическую сумму по энергетическим состояниям (Q):

$$\beta^{13}\text{C}_A = \frac{Q^{13}\text{C}_A s^{13}\text{C}_A}{Q^{12}\text{C}_A s^{12}\text{C}_A}, \quad (5)$$

где  $s^{13}\text{C}_A$  и  $s^{12}\text{C}_A$  – числа симметрии.

Г.К. Юри (Urey, 1947), Дж. Бигеляйзен и М.Г. Майер (Bigeleisen and Mayer, 1947) выразили отношение статистических сумм через колебательные частоты изотопных форм следующим образом:

$$\beta^{13}\text{C}_A = \left\{ \frac{Q^{13}\text{C}_A s^{13}\text{C}_A}{Q^{12}\text{C}_A s^{12}\text{C}_A} \right\} = \prod_i^{3N-6} \frac{v^{13}\text{C}_{A_i} e^{-\frac{h\nu^{13}\text{C}_{A_i}}{2kT}} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu^{13}\text{C}_{A_i}}{kT}} \right)}{v^{12}\text{C}_{A_i} e^{-\frac{h\nu^{12}\text{C}_{A_i}}{2kT}} \left( 1 - e^{-\frac{h\nu^{12}\text{C}_{A_i}}{kT}} \right)}, \quad (6)$$

где  $\nu^{13}\text{C}_{A_i}$  и  $\nu^{12}\text{C}_{A_i}$  – колебательные частоты изотопных форм молекул,  $h$  и  $k$  – постоянные Планка и Больцмана,  $T$  – температура в Кельвинах.

Г.К. Юри (Urey, 1947) и Дж. Онейл (O'Neil, 1986) предложили применять статистические суммы в сокращенной форме, поскольку они содержат массовый член  $(m^{13}\text{C}_A/m^{12}\text{C}_A)^{3/2}$ , сокращающийся при вычислении отношения  $\beta$ -факторов.

Величина  $\beta$ -фактора свободного атома равна единице. В случае, если соединение содержит эквивалентные атомы (к примеру,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ),  $\beta$ -фактор соединения вычисляется через  $\beta$ -фактор полностью изотопно-замещенной формы:



$$\beta^{13}C_A = \sqrt[n]{\beta^{13}C_{A_n}}, \quad (7)$$

где  $n$  – количество атомов углерода.

Если соединение содержит несколько неэквивалентных атомов определенного элемента, для него характерно множество изотопных форм. Э.М. Галимов (1971) определил, что  $\beta$ -фактор таких соединений не может быть вычислен через  $\beta$ -факторы полностью изотопно-замещенных форм. В вышеуказанной работе получена формула вычисления  $\alpha^{13}C$  таких соединений:

$$\alpha^{13}C_{A/B} = \frac{\frac{1}{n} \sum_i^n \beta_i(^{13}C_{A_n})}{\frac{1}{m} \sum_i^m \beta_i(^{13}C_{B_m})}. \quad (8)$$

Значения в числителе и в знаменателе характеризуют изотопные свойства сравниваемых соединений в целом. Обозначив их через  $\beta_\Sigma$ , получаем:

$$\alpha^{13}C_{A/B} = \frac{\beta_{\Sigma(^{13}C_{A_n})}}{\beta_{\Sigma(^{13}C_{B_m})}}. \quad (9)$$

Таким образом, между термодинамическим изотопным фактором соединения ( $\beta_\Sigma$ ) и его изотопными монозамещенными формами ( $\beta_i$ ) существует соотношение, названное Э.М. Галимовым (1982) первым правилом аддитивности:

$$\beta_\Sigma = \frac{1}{n} \sum_i \beta_i. \quad (10)$$

Для вычисления  $\beta$ -фактора через отношение статистических сумм необходимо знать колебательные частоты изотопных форм молекул, которые могут быть найдены при решении уравнения движения молекул. Однако это сопряжено с достаточно большими сложностями, особенно для органических соединений, поэтому было предпринято много попыток, направленных на упрощение вычисления  $\beta$ -факторов. Э.М. Галимовым (1972) был предложен метод изотопических чисел связей, являющийся по мнению многих специалистов (например, Bigeleisen et al., 1976) самым простым и удобным в оценке  $\beta$ -факторов углерода сложных соединений.

Согласно этому методу  $\beta$ -фактор монозамещенной изотопной формы может быть определен, используя следующую формулу (второе правило аддитивности):

$$\beta_i = 1 + \sum_j L_j^n + \sum_k l_k, \quad (11)$$

где  $L_j^n$  – величина, характеризующая  $j$ -ю связь из числа  $n$ , образуемых  $i$ -м атомом,  $l_k$  – величина, приходящаяся на «дальнее окружение» и зависящая от типа связи, сформированной атомами партнерами.

Числа связей определены для основных типов связей углерода (например, при  $T=300\text{K}$   $L_{C-H}=0.028$ ,  $l_{C-H}=0.0$ ,  $L_{C-C}=0.046$ ,  $l_{C-C}=0.001$ ,  $L_{C-O}=0.055$ ,  $l_{C-O}=0.002$ ).  $\beta$ -фактор можно определить по приведенной формуле (11), например,  $\beta^{13}\text{CH}_4=1+4L_{C-H}=1.114$ . В случае, например,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , используя приведенные числа связи и соотношения (11) и (10), получим  $\beta_{\Sigma}\text{CH}_3\text{COOH}=1.136$ .

Различия скоростей реакций изотопных форм ( $\text{C}^{12}$ -связи рвутся быстрее, чем  $\text{C}^{13}$ -связи) и большая подвижность изотопно легких молекул являются причиной кинетических изотопных эффектов.

В химической реакции кинетический изотопный эффект ( $\alpha_k$ ) определяется отношением констант скоростей реакций изотопных форм молекул:

$$\alpha_k = k^{13\text{C}_A}/k^{12\text{C}_A}. \quad (12)$$

Кинетический изотопный эффект может быть также выражен через разницу энергий активации реакций изотопных форм, к примеру, для изотопов углерода:

$$\alpha_k = \left( \frac{\mu^{12\text{C}_A}}{\mu^{13\text{C}_A}} \right) \exp - [(E^{13\text{C}_A} - E^{12\text{C}_A})/RT], \quad (13)$$

где  $\mu^{13\text{C}_A}$  и  $\mu^{12\text{C}_A}$  – приведенные массы молекулы.

Вычисление кинетического изотопного эффекта осуществляется в рамках теории переходного комплекса через колебательные частоты переходных комплексов (Melander, 1960). Однако возможность определения величин колебательных частот переходных комплексов доступна далеко не всегда. Порой в качестве приближения принимают, что все колебательные

члены, кроме соответствующего колебанию связи, разрываемой в реакции, сокращаются. В таком случае общее выражение сводится к соотношению Эйринга-Кейгла (Меландер и Сондерс, 1983).

Расчет кинетического изотопного эффекта может быть также осуществлен с помощью метода изотопических чисел связи, рассмотренного В.Б. Поляковым и Э.М. Галимовым (1992), следующим образом:

$$\alpha_k = \left( \frac{\mu_{12}C_A}{\mu_{13}C_A} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \frac{L'_j}{\beta} \right), \quad (14)$$

где  $L'_j$  - величина  $L_j$  разрываемой связи.

### 2.3. Фракционирование стабильных изотопов углерода в биологических объектах

На протяжении долгого периода времени полагали, что процессы, протекающие в организме, должны приводить к сложному и непредсказуемому распределению изотопов. Однако исследования, проведенные под руководством Э.М. Галимова в лаборатории геохимии углерода Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, продемонстрировали существование в организмах удивительной закономерности, а именно корреляции изотопного состава углерода с величиной  $\beta$ -фактора ( $\delta^{13}\text{C}-\beta^{13}\text{C}$ ) как на межмолекулярном, так и на внутримолекулярном уровнях.

В работе Э.М. Галимова (1981) утверждается, что наблюдаемая корреляция характерна для ферментативных систем в условиях стационарного процесса. Дело в том, что даже при необратимых биохимических реакциях в фермент-субстратном комплексе осуществляется микрообратимость. Это приводит к «термодинамической упорядоченности» (подобно равновесию) изотопного распределения, которое в свою очередь выражается в корреляции  $\delta^{13}\text{C}-\beta^{13}\text{C}$ .

В отдельной биосистеме корреляция  $\delta^{13}\text{C}-\beta^{13}\text{C}$  может быть незначительной или полностью отсутствовать в результате различных кинетических изотопных эффектов. Тем не менее, в геологических условиях,

где ископаемое органическое вещество содержит множество различных биомолекул, данная закономерность, названная биологическим трендом, проявляется четко (Franks et al., 2001; Dias et al., 2002; Tocke et al., 2005).

Таким образом, обнаруженная в биологических объектах корреляция  $\delta^{13}\text{C}$ - $\beta^{13}\text{C}$  может служить основой интерпретации фракционирования изотопов углерода органического вещества при последующих процессах его изменения в геологических условиях.

#### **2.4. Распределение изотопов углерода в ископаемом органическом веществе**

По отношению к ископаемому органическому веществу возникла определенная сложность, обусловленная тем, что определить величину  $\beta$ -фактора, слагающих вещество геополимеров, практически невозможно. Однако Э.М. Галимовым (1981) показано, что связь изотопного состава углерода с величиной  $\beta$ -фактора может успешно имитировать корреляция величины  $\beta$ -фактора со степенью полярности органического соединения. С возрастанием степени полярности фракции ископаемого органического вещества возрастает величина  $\beta$ -фактора.

В природе подобное распределение наблюдается, например, в современных диатомовых морских илах. Белки и углеводы, содержащие С-О, С-N и С=О связи и соответственно высокие значения чисел связей, обладают более высокими значениями  $\beta$ -факторов. В осадках в результате меланоидиновой реакции они могут образовывать полимерные структуры, переходящие в фульвовые, гуминовые кислоты и кероген. Аналогичные структуры в совокупности с полярными липидами содержатся в асфальтенах и в некотором количестве в бензол-метанольной фракции, проявляющих наиболее полярные свойства. В бензольную фракцию попадают жирные кислоты – изотопно легкие и при этом относительно полярные соединения. Каротиноиды, глицериды и другие менее полярные липиды концентрируются в гексан-бензольной фракции. Наконец гексановую фракцию формируют наименее полярные и изотопно легкие углеводороды.

Такое распределение, отраженное на графике зависимости значений изотопного состава углерода от полярности в виде изотопно-фракционной кривой, демонстрирует типичный биологический тренд, названный линейным (рис. 2.1).

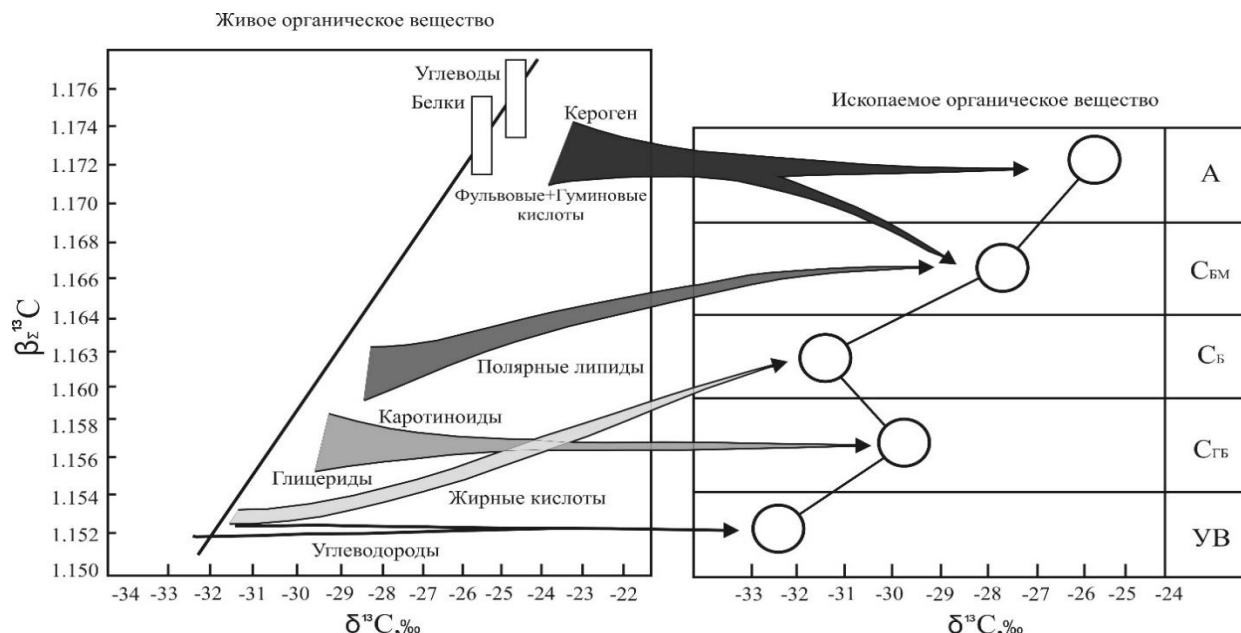


Рис. 2.1. Зависимость между фракциями разной полярности в ископаемом органическом веществе и биохимическими соединениями в живых организмах (выкопировка из работы Е.М. Galimov (2006))

*Примечание.* Здесь и далее название фракций: УВ – углеводороды, С – смолы (С<sub>гб</sub> – гексан-бензолные, С<sub>б</sub> – бензолные, С<sub>бм</sub> – бензол-метанольные), А – асфальтены.

Однако изотопное распределение может быть подвергнуто существенному изменению – микробальной переработке. Это приводит к тому, что белки и углеводы полностью элиминируются микроорганизмами и, следовательно, не участвуют в формировании асфальтеновой и бензол-метанольной фракций (рис. 2.2). Вместо этого данные фракции могут быть сформированы из неполярных соединений, к примеру, жирных кислот, в результате микробального окисления, что приводит, в конечном счете, к образованию изотопно легких компонентов наиболее полярных фракций. Следует отметить, что микроорганизмы предпочтительно используют изотопно легкие алканы. Это, в свою очередь, приводит к обогащению гексановой фракции тяжелым изотопом углерода. На стадии катагенеза из керогена такого типа органического вещества генерируются изотопно легкие

углеводороды, что преобразует первоначальный вид изотопного распределения (рис. 2.3). Такой характер распределения изотопов углерода назван серповидным и свойственен органическому веществу сапропелевого типа, к примеру, черным сланцам.

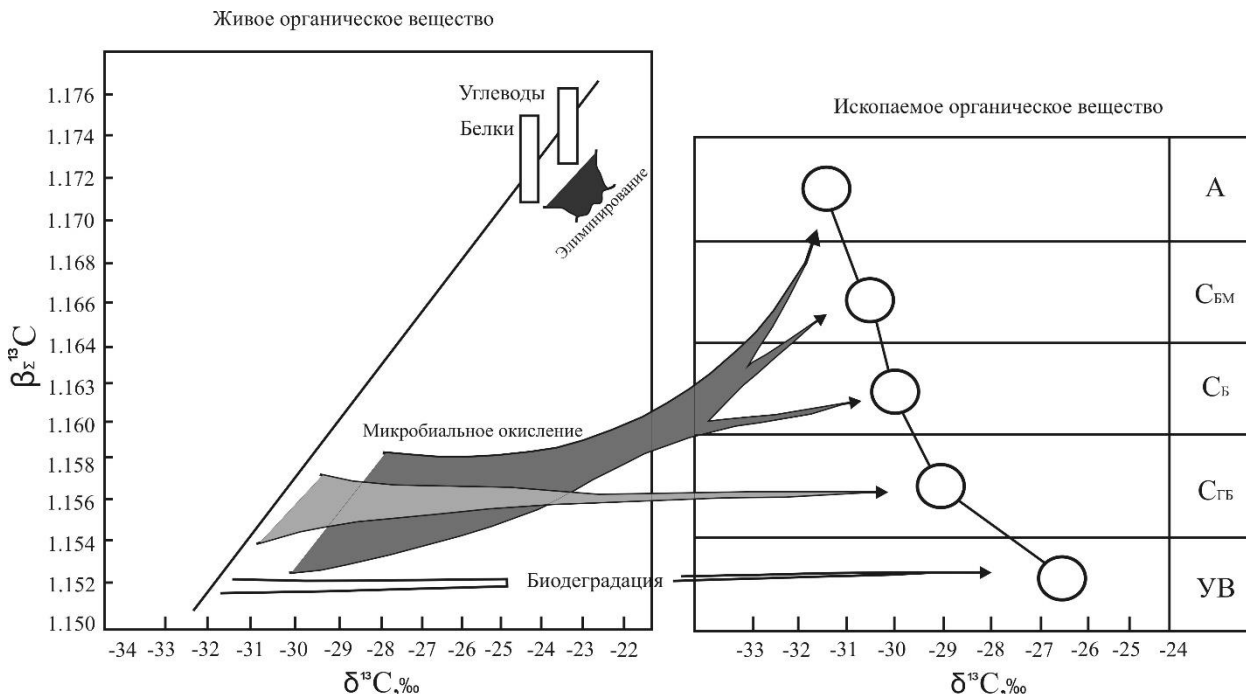


Рис. 2.2. Изотопное распределение под действием микробиальной переработки (выкопировка из работы Е.М. Galimov (2006))

Если же белки и углеводы защищены минеральной компонентой, к примеру, импрегнированы в раковины скелетных планктонных организмов, как в случае с диатомовыми водорослями, обеспечивается их большая сохранность при микробиальном воздействии. Это приводит к формированию линейного характера изотопного распределения. Органическое вещество такого типа названо аквагумусовым (Кодина и Галимов, 1984).

Характер процессов фракционирования изотопов углерода в случае наземного органического вещества отличается от вышеперечисленных. Изотопный состав углерода захороненного наземного вещества близок к значениям, полученным для наземных растений (Bechtel et al., 2002). Максимальная величина смещения изотопного состава углерода составляет 0.7‰, что вызвано содержанием в составе таких растений значительного

количества стойкого к биодegradации лигнина. Существенно, что различие между изотопным составом углерода полярных и неполярных соединений наземного органического вещества меньше, чем в аквагумусовом (Кодина и Галимов, 1984) (рис. 2.3).

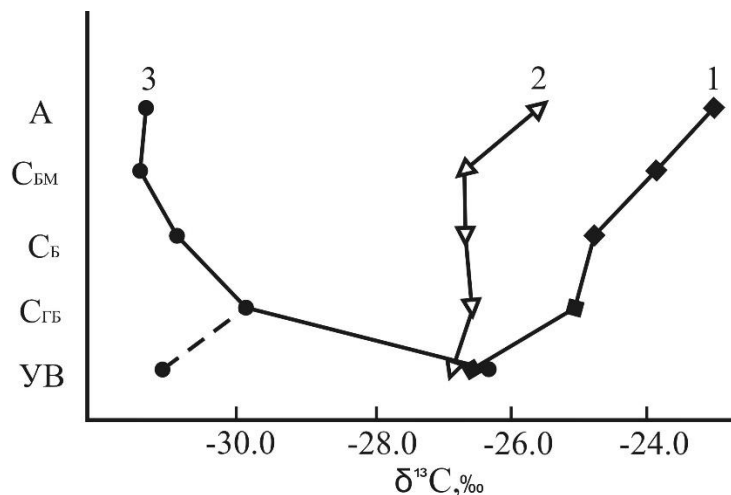


Рис. 2.3. Типичные изотопно-фракционные кривые органического вещества: 1 – аквагумусового, 2 – гумусового, 3 – сапротелевого (выкопировка из работы Э.М. Галимова (1999))

*Примечание.* Пунктиром показано изменение изотопного состава углеводородной фракции при катагенетическом преобразовании сапротелевого вещества.

На рисунке 2.3 продемонстрированы изотопно-фракционные кривые трех основных типов органического вещества в «чистом виде». Естественно, что в природе органическое вещество чаще всего смешано, что несколько меняет форму изотопно-фракционной кривой от идеального варианта.

Так как фракции возрастающей полярности могут быть выделены не только из битумоида породы, но и из нефти, сопоставление изотопного распределения в одноименных фракциях нефти и битумоида породы позволяет судить о наличии или отсутствии генетической связи между ними и решать тем самым вопрос происхождения углеводородов.

#### 2.4.1. Влияние вторичных процессов

На характер распределения изотопов углерода захороненного органического вещества порой оказывают влияние вторичные процессы, в качестве которых можно рассматривать термальный метаморфизм, биодegradацию и окисление. Применение изотопно-молекулярного подхода

позволяет выявлять данные изменения и учитывать их в процессе интерпретации.

Воздействию термального метаморфизма в наибольшей степени подвержены алканы. С повышением термального влияния углеводородная фракция обогащается тяжелым изотопом углерода, тогда как остальные фракции практически не претерпевают никаких изменений. Только при достаточно сильном воздействии (около 300°C) характер распределения изотопов углерода полностью меняется (Galimov and Simoneit, 1982) (рис. 2.4 а). Так как процесс термодеструкции происходит по механизму диспропорционирования, изотопно легкие углеводороды переходят как в газ, так и в полярные фракции, способствуя процессу полимеризации. Это в свою очередь приводит к обогащению легким изотопом смол и асфальтенов.

Как было отмечено ранее, биodeградация проявляется прежде всего в потере нормальных алканов (рис. 2.2). При этом изотопный состав углерода остаточной части углеводородов смещается в сторону менее отрицательных значений в диапазоне 1-4‰ (Кодина и Галимов, 1984; Hunkeler et al., 2001; Nguyen et al., 2004).

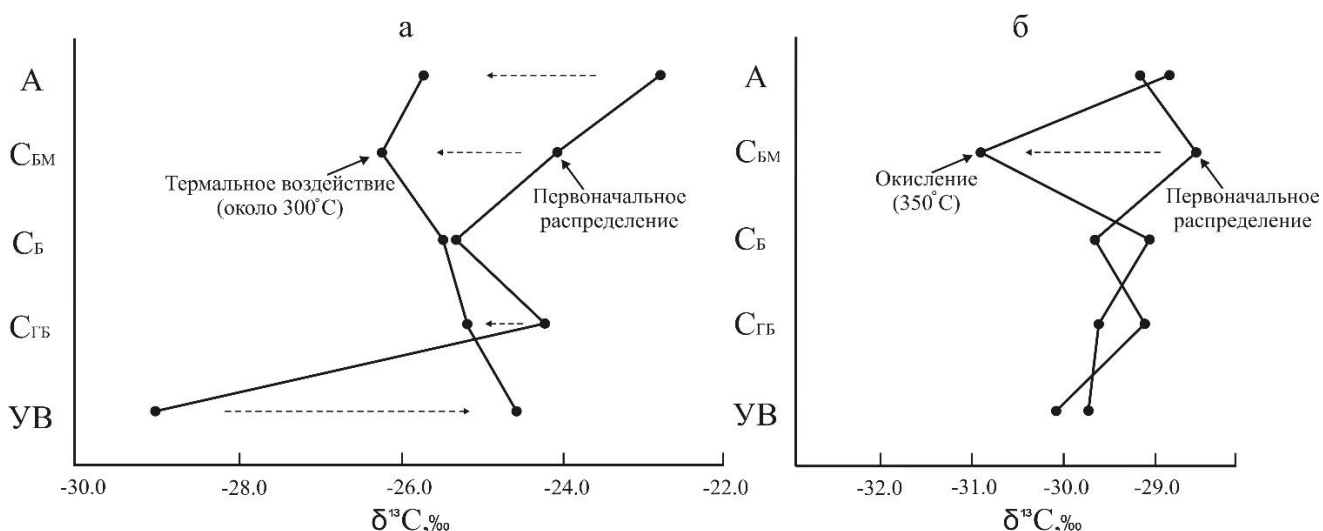


Рис. 2.4. Изменение характера изотопного распределения под действием:  
а – термального метаморфизма, б – окисления (выкопировка из работы  
Е.М. Galimov (2006))

Экспериментальное исследование влияния процесса окисления на органическое вещество, проведенное в лаборатории геохимии углерода



А.М. Фридом и Л.А. Банниковой (1990), продемонстрировало, что происходит обогащение бензол-метанольной фракции изотопно легкими продуктами окисления неполярных фракций (рис. 2.4 б). При этом в самих неполярных фракциях первоначальный изотопный состав углерода изменяется незначительно.

Таким образом, изотопно-молекулярный подход, базирующийся на установленных закономерностях фракционирования изотопов в биологических системах и ископаемом органическом веществе, является важным приемом диагностики источника нефтяных пород. Данный подход позволяет определять фациальный тип органического вещества и нефти, а также проводить корреляции в системах «нефть-нефть» и «нефть-нефтематеринская порода» даже в условиях, когда изотопное распределение осложнено вторичными преобразованиями.

### Глава 3.

## ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЯ

### 3.1. Осадочный комплекс и фундамент

Район исследования охватывает восток Восточно-Европейской платформы, а именно центральную часть Волго-Камской антеклизы в пределах Татарстана (рис. 3.1).

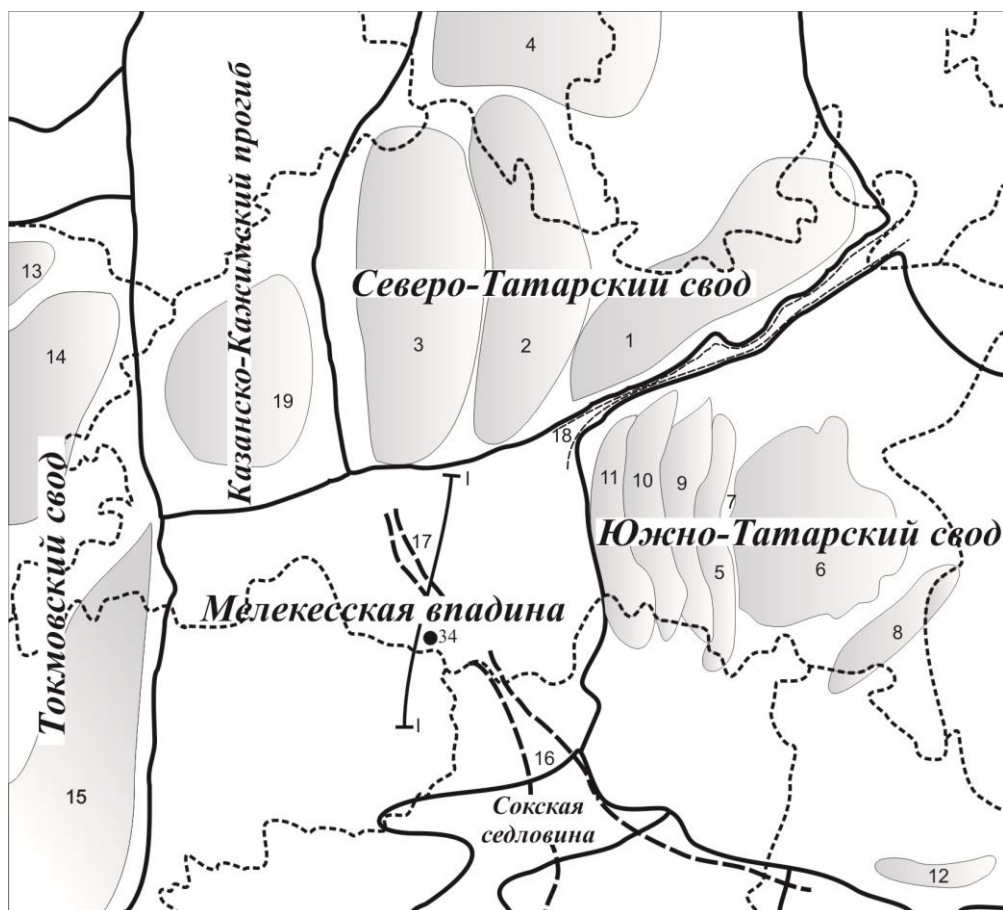


Рис. 3.1. Тектоническая карта района исследования (преобразовано из работы

«Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника» (2003))

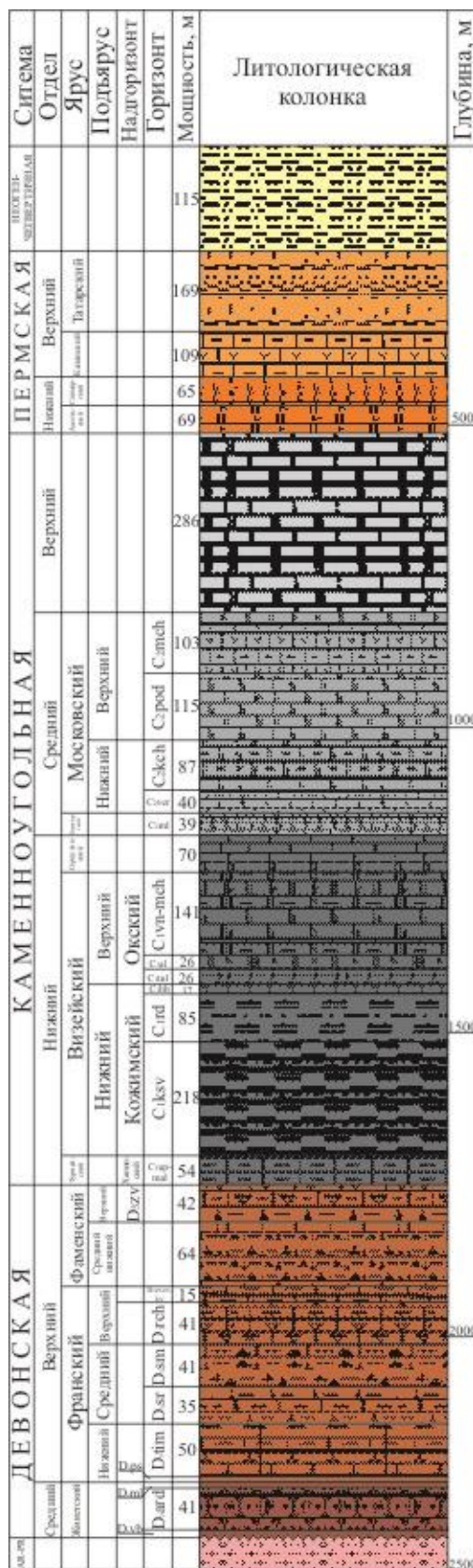
*Примечание.* – границы тектонических элементов I порядка, – административные границы субъектов РФ, – структуры II порядка, – границы грабенообразных прогибов фундамента, – линия геологического профиля, – параметрическая скважина.

Числами обозначены структуры: выступы: 1 – Камский, 2 – Кукморский, 3 – Ковалинский, 4 – Немский, 5 – Акташско-Новоелховский вал, 6 – Ромашкино-Миннибаевский купол, 7 – Алтунино-Шунакский прогиб, 8 – Фоминовско-Кандызский выступ, 9 – Онбийско-Ерсубайкинская валообразная зона, валы: 10 – Уратьминско-Черемшанский, 11 – Ульяновский, 12 – Белебеевская вершина, выступы: 13 – Ульяновский, 14 – Канашский, 15 – Ульяновский, 16 – Серноводско-Абдулинский авлакоген, 17 – Алькеевско-Пичкасский грабен, 18 – Камско-Кинельская система прогибов, 19 – Казанская седловина.

Практически вся территория Волго-Камской антеклизы характеризуется двухъярусным строением земной коры, при котором породы кристаллического фундамента перекрыты осадочными отложениями фанерозоя, начиная со среднего девона (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007) (рис. 3.2). Только на южных и восточных окраинах рассматриваемой территории в пределах Камско-Бельского, Сергиевско-Абдуллинского и Кажимского авлакогенов выделяется еще один структурный комплекс, представленный мощными толщами осадочных отложений рифея и венда (Валеев, 1978; Белоконь и др., 2001).

В целом, геологический разрез центральной части Волго-Камской антеклизы подразделяется на шесть структурных этажей: кристаллический фундамент, рифейско-вендский, эйфельско-среднефранский, верхнефранско-средневизейский, верхневизейско-нижнепермский и верхнепермский (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003).

Кристаллический фундамент – первый структурный этаж – сложен архейскими, ниже- и среднепротерозойскими кристаллическими породами (Геологическое строение СССР-Т.2, 1958), выполненными в основном различными парагнейсами, реже гранитогнейсами, гранитами, амфиболами и кристаллическими сланцами (Белоконь и др., 2001). Тектонический облик кристаллического фундамента представляет собой систему блоков различного порядка (Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности, 1996), сформированных в результате интенсивных проявлений процессов осадконакопления, сжатия, высокого эндогенного теплового потока (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). На территории Волго-Камской антеклизы глубина погружения поверхности кристаллического фундамента неодинакова. К примеру, минимальные значения (-1.5÷-1.6 км) характерны для Татарского свода, наибольшие глубины залегания (до -5÷-8 км) по геофизическим данным и результатам бурения установлены в погруженных зонах авлакогенов (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003).



- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7

Рис. 3.2. Геологический разрез центральной части Волго-Камской антеклизы на примере параметрической скважины №34 (преобразовано из отчета А.Р. Баратова (2003 б))

Условные обозначения: 1 – глина, 2 – песок, 3 – известняк, 4 – доломит, 5 – песчаник, 6 – аргиллит, 7 – кристаллический фундамент.

Рифейско-вендский структурный этаж включает ограниченно распространенные верхнепротерозойские терригенные отложения, характеризующиеся повышенным магматизмом в отличие от вышележающих структурных этажей осадочного чехла (Белоконь и др., 2001). Как было отмечено ранее, рифейско-вендские отложения развиты по периферии Татарского свода, в Казанско-Кировском прогибе и в Мелекесской впадине, где они выполняют крупные авлакогены и прогибы (Валеев, 1978; Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003). В целом, рассматриваемый структурный этаж характеризуется грабеновым строением, поскольку нивелирует отрицательные тектонические элементы кристаллического фундамента. Мощность рифейско-вендских отложений может достигать 2-3 км в наиболее погруженных участках центральной части Волго-Камской антеклизы (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003).

Эйфельско-среднефранский структурный этаж охватывает всю терригенную толщу девона, а также карбонатные отложения семилукского<sup>1</sup> и речицкого горизонтов (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003). Отложения девона на территории Волго-Камской антеклизы распространены повсеместно, имея разную стратиграфическую полноту (0.3-1.5 км) (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003; Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Региональные перерывы в осадконакоплении выявлены на границе эйфельских и живетских отложений, а также между пашийским и тиманским горизонтами. Структурный план территории в девонское время значительно выполаживается, но при этом сохраняет черты сходства со строением поверхности кристаллического фундамента (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003).

---

<sup>1</sup> Здесь и далее названия горизонтов девона и карбона используются с учетом решения последнего Совещания по стратиграфии палеозоя Русской платформы, а также выездных сессий Региональной межведомственной стратиграфической комиссии по девону с учетом новых материалов.

С позднефранского времени начинается новый этап палеотектонического развития территории, закончившийся в конце тульского времени. План структурного этажа резко отличается от строения подстилающих отложений (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003). Отличие проявляется в формировании рифогенных сооружений и в широком развитии Камско-Кинельской системы некомпенсированных прогибов и биогермно-рифовых фаций (Ларочкина, 2008).

Пятый, верхневизейско-нижнепермский структурный этаж практически полностью выравнивает неровности рельефа предыдущего этажа, захоронив систему Камско-Кинельских прогибов. В региональном плане комплекс характеризуется слабым проявлением собственных структурообразующих процессов. В целом, мощность каменноугольных отложений исследуемой территории может достигать 1.6 км, со средним значением 1.2 км (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003).

Наконец шестой комплекс, структура которого определяется развитием Уральской орогенной системы, сложен верхнепермскими отложениями (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003). Этаж характеризуется общей нивелировкой унаследованных структурных планов, а также формированием эрозионно-седиментационных локальных форм наложенного типа (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Стратиграфическая полнота пермских отложений может достигать 1 км.

### **3.2. Тектоника**

В тектоническом отношении территория Татарстана состоит из ряда крупных положительных структурных форм Татарского и Токмовского сводов, а также разделяющих их Мелекесской впадины и Казанско-Кажимского прогиба (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003) (рис. 3.1).

Татарский свод является крупнейшей структурной формой в масштабах не только Волго-Камской антеклизы, но и всей Восточно-Европейской платформы. Свод вытянут в субмеридиональном направлении более чем на

600 км при ширине 150-200 км (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003). Он разделяется Прикамским тектоническим швом на Северо-Татарский и Южно-Татарский своды (Ларочкина, 2008).

Южная часть Северо-Татарского свода занимает значительную площадь северной половины Татарстана. Северная часть свода располагается в пределах Удмуртской и Кировской областей. Границы свода проходят по разломам фундамента, отделяя его с юга Прикамским разломом, с востока – Главным Удмуртским разломом, и на западе гранича с Казанско-Кировским грабенообразным прогибом (Ларочкина, 2008). С востока на запад в составе Северо-Татарского свода выделяют крупные блоки: Камский, Кукморский и Ковалинский, на крайнем севере – Немский (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003). Северо-Татарский свод имеет древнюю историю и уже в девоне представлял вполне самостоятельную положительную структуру, о чем свидетельствует сокращение объема девонского терригенного комплекса пород в его центральной части (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). В целом, мощность осадочного чехла в пределах свода незначительная (до 1.7 км) (Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности, 1996).

На территории Татарстана Южно-Татарский свод представлен центральной и северо-западной частями. Большая часть свода расположена в пределах Башкирии, Самарской и Оренбургской областей. Практически со всех сторон свод ограничен разломами (Прикамский, Главный Удмуртский и Баганинский (Ларочкина, 2008)), а с восточной и южной – авлакогенами. Границы свода, кроме склонов, обращенных к авлакогенам, очерчены по кровле фундамента изогипсой -1.8 км. Вершина свода характеризуется отметкой -1.5 км (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Современная структура Южно-Татарского свода окончательно сложилась в ходе альпийского цикла тектогенеза. В его пределах выделяют купольную и склоновые части. В купольной части выделяют несколько крупных блоков:

Акташско-Новоелховский и Ромашкино-Миннибаевский, отделенные Алтунино-Шунаксим прогибом. В составе южного погружения Южно-Татарского свода выделяют крупный Фоминовско-Кындызский выступ погребенного типа. Северный и северо-восточный склоны свода расчленены достаточно слабо и имеют пологое строение. На западном склоне выделяют три крупные субмеридиональные структуры второго порядка: Онбийско-Ерсубайкиская валообразная зона, Уратьминско-Черемшанский и Ульяновский валы. Крайне юго-восточное погружение Южно-Татарского свода осложняет Белебеевская вершина, представляющая собой глубоко (до -4.5 км) опущенный структурный элемент (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003).

Токмовский свод, точнее его восточный склон, территориально занимает крайнюю западную часть Татарстана. Сам свод расположен на территориях Чувашской, Мордовской республик, Пензенской и Ульяновской областей (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). В пределах центральной части Волго-Камской антеклизы Токмовский свод практически со всех сторон окружен четко выраженными пониженными структурами: с запада – Казанско-Кажимским прогибом и Мелекесской впадиной, с юга – Кузнецкой и с севера – Марийской седловинами. Кристаллический массив Токмовского свода оконтуривается изогипсами -1.8 км (Ларочкина, 2008). Структура свода в пределах центральной части Волго-Камской антеклизы подразделяется на Сундырский, Канашский и Ульяновский выступы (Кузнецов, 1968).

Крупной (250 на 200 км) опущенной зоной кристаллического фундамента, занимающей юго-западную часть Волго-Камской антеклизы, является Мелекесская впадина. Мелекесская впадина в административном отношении на территории Татарстана представлена лишь своей северной частью, другая, наиболее погруженная, располагается на территориях Ульяновской и Самарской областей. Впадина граничит на северо-западе с Казанско-Кировской прогибовой зоной и на юго-востоке – с Сокской



седловиной, оставшиеся склоны впадины окружены сводовыми сооружениями (Ларочкина, 2008). В рельефе кристаллического фундамента впадина характеризуется резко очерченным асимметричным строением, поскольку почти не имеет северного борта (Ларочкина, 2008). Осевая часть Мелекесской впадины погружается в юго-восточном направлении (рис. 3.3), с установленными наибольшими глубинами залегания кровли кристаллического фундамента (до -5 км) на территории Самарской области (Ларочкина, 2008; Горюнова, 2009). В ее границах выделяется западная часть погребенного Серноводско-Абдулинского авлакогена, Алькеевско-Пичкаский грабен, внутриформационные прогибы Камско-Кинельской системы и ряд других погребенных структур (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003).

Казанско-Кажимский прогиб является южной составной частью Казанско-Кажимского авлакогена. Прогиб территориально охватывает республики Коми и Марий Эл, Кировскую область (Югова и Удоратин, 2003). В границах Татарстана расположена южная затухающая часть Казанско-Кажимского прогиба – Казанская седловина. Прогиб вытянут в меридиональном направлении на расстояние свыше 800 км при ширине 50-80 км (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003). Казанско-Кажимский прогиб разобщает Котельничско-Сысольскую и Татарско-Коми-Пермяцкую системы сводовых поднятий. На севере он прослеживается к Предтиманью и раскрывается в сторону Вычегодского прогиба. Осевая часть прогиба в региональном плане погружается на север. В южной его части поверхность фундамента выделена на отметках -1.8÷-2 км, на севере – -4 и более км (Югова и Удоратин, 2003).

Таким образом, большая часть территории района исследования, за исключением наиболее погруженных участков в пределах авлакогенов, выполненных рифейско-вендскими породами, сложена осадочными отложениями, начиная со среднего девона, мощность которых не превышает 2.5 км.

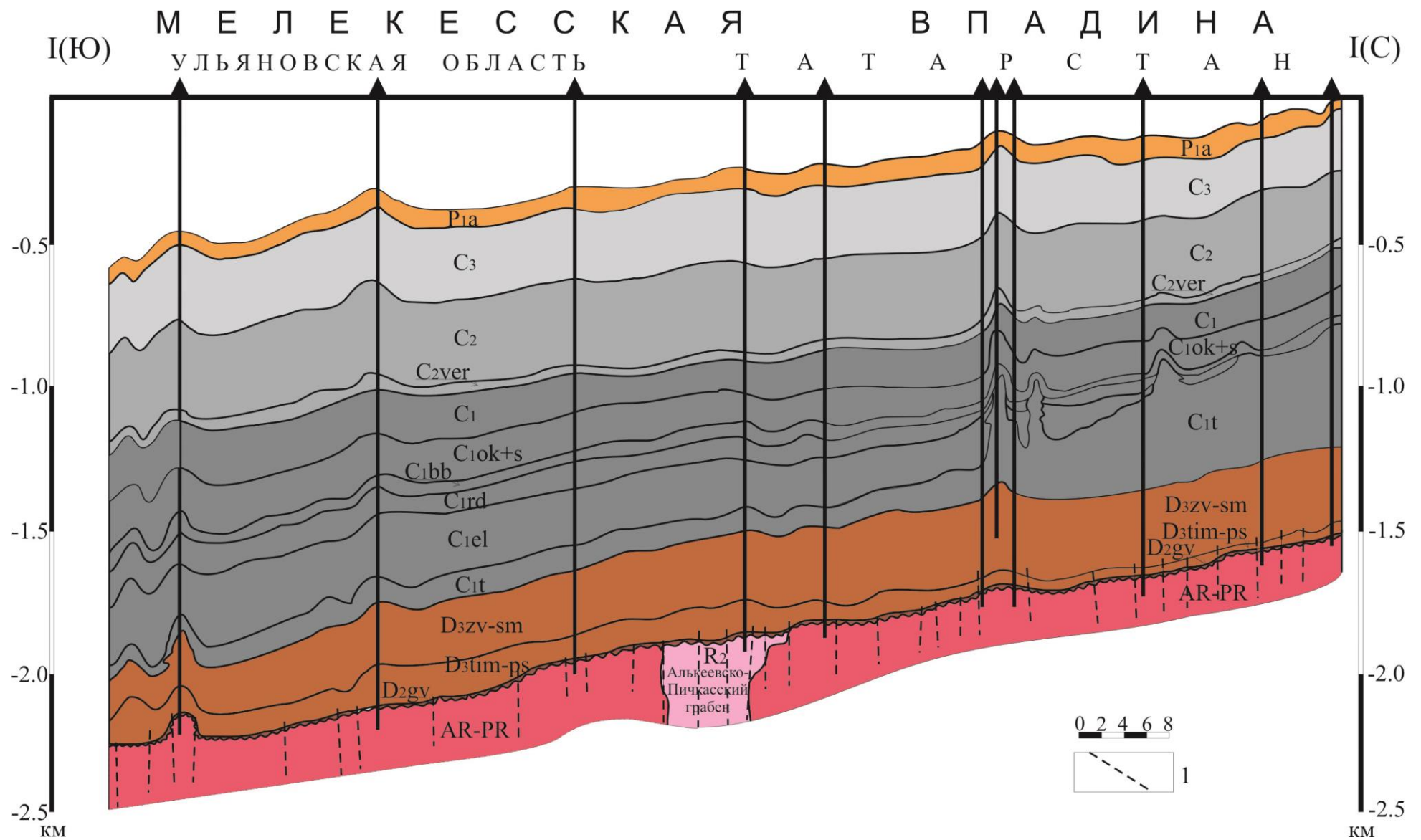


Рис. 3.3. Геологический профиль осевой части Мелекесской впадины по линии I-I (выкопировка из работы Л.Ф. Горюновой (2009))

Условные обозначения: Здесь и далее: 1 – тектонические нарушения.

## Глава 4.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДИКИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОЦЕДУРЫ

#### 4.1. Объекты исследования

В настоящей работе исследовались два вида объектов: породы и нефти.

Керн отбирался из 7 параметрических и эксплуатационных скважин (рис. 4.1), вскрывших отложения осадочного чехла и вошедших на разную глубину в кристаллический фундамент. Керновый материал включал отложения осадочного чехла девонского возраста (табл. 4.1) и породы архей-протерозойского комплекса (табл. 4.2).

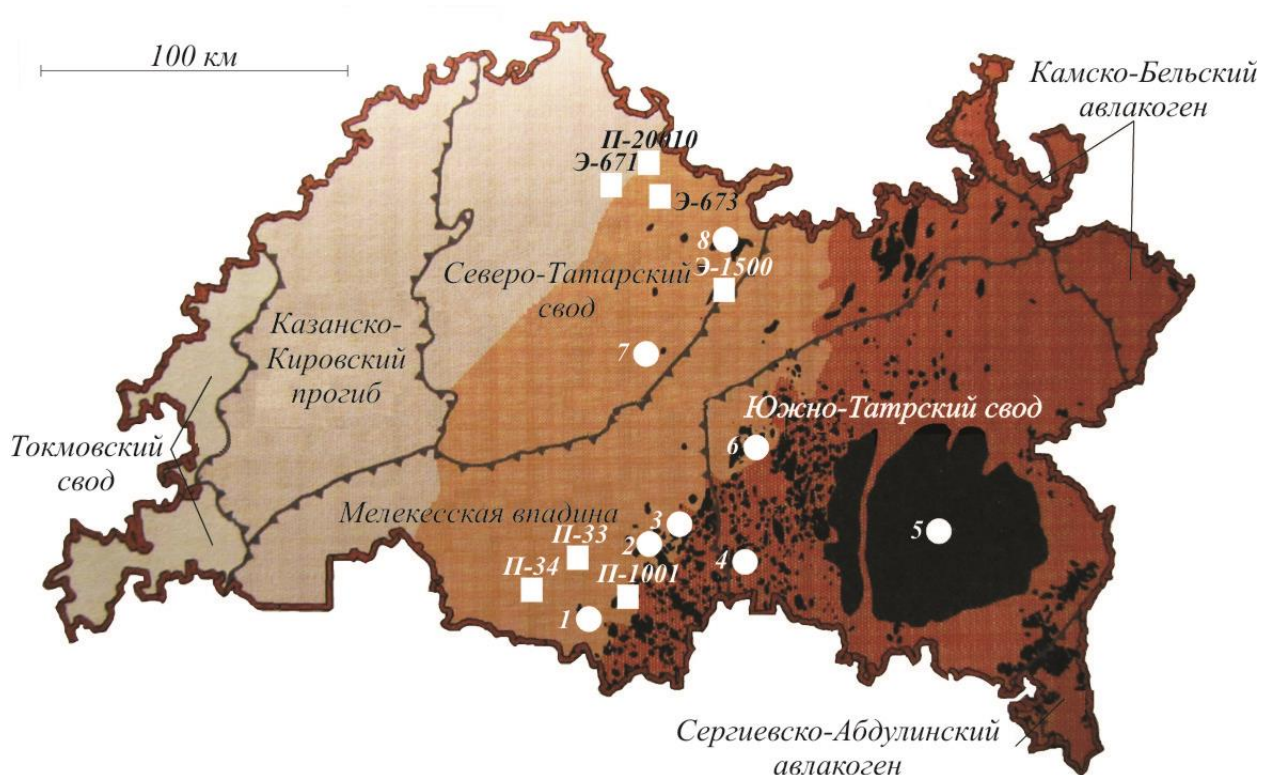


Рис. 4.1. Обзорная карта Татарстана со схемой расположения исследованных в настоящей работе месторождений нефти и скважин (преобразовано из работы И.А. Ларочкиной (2008))

*Примечание.* ○ – месторождения, □ – скважины.

Цветом обозначена перспективность нефтеносности участков: ■ – высокоперспективная, ■ – перспективная, ■ – ограниченно перспективная.

Цифрами обозначены месторождения: 1 – Аканское, 2 – Сунчелеевское, 3 – Ивинское, 4 – Западно-Сотниковское, 5 – Ромашкинское, 6 – Шереметьевское, 7 – Шадкинское, 8 – Шийское; скважины: П-33, П-34, П-1001, П-20010 – параметрические, Э-671, Э-673, Э-1500 – эксплуатационные.

Табл. 4.1. Характеристика образцов пород девона

Образец	Геологический возраст	Средняя глубина отбора, м
Мелекесская впадина		
Скважина №33		
МВ-1		1753.5
МВ-2	$D_3^{fm}$	1758.5
МВ-3		1801.5
МВ-4		1924.0
МВ-5	$D_3^{sm}$	1931.5
МВ-6		1942.5
МВ-7	$D_3^{tim}$	2017.0
МВ-8		2025.5
Скважина №34		
МВ-9	$D_3^{zv}$	1878.5
МВ-10	$D_3^{fm}$	1886.5
МВ-11		1942.5
МВ-12	$D_3^{vr-ev-liv}$	1961.5
МВ-13		1967.0
МВ-14	$D_3^{rch}$	1969.5
МВ-15		1972.0
МВ-16		1992.5
МВ-17	$D_3^{sm}$	2023.0
МВ-18	$D_2^{vb}$	2186.5
Скважина №1001		
МВ-19		1540.5
МВ-20	$D_3^{lb-opt-pl}$	1624.0
МВ-21		1626.0
МВ-22	$D_3^{tim}$	2047.0
МВ-23	$D_2^{ard}$	2069.0
МВ-24		2076.0
Северо-Татарский свод		
Скважина №1500		
СТС-1	$D_3^{rch}$	1696.0
СТС-2	$D_3^{sm}$	1712.5
СТС-3		1716.5
Скважина №20010		
СТС-4	$D_3^{rch}$	1571.0
СТС-5	$D_3^{sm}$	1610.0
СТС-6		1612.0

*Примечание.* МВ – Мелекесская впадина, СТС – Северо-Татарский свод.

Номера, присвоенные образцам, сохранены далее во всех таблицах, рисунках и тексте.

Табл. 4.2. Характеристика образцов пород архей-протерозойского комплекса

Образец	Геологический возраст	Средняя глубина отбора, м
Мелекесская впадина		
Скважина №33		
КФ-1	AR-PR	2314.5
КФ-2		2318.0
Скважина №34		
КВ-1	AR-PR	2192.4
КВ-2		2193.5
КВ-3		2194.0
КФ-3		2386.5
Северо-Татарский свод		
Скважина №20010		
КФ-4	AR-PR	1657.5
КФ-5		1660.7
КФ-6		1781.5
КФ-7		1895.0
КФ-8		1916.5
КФ-9		2315.0
Скважина №671		
КВ-4	AR-PR	1609.2
Скважина №673		
КВ-5	AR-PR	1675.0
КВ-6		1677.3
КВ-7		1679.5

*Примечание.* КВ – кора выветривания, КФ – кристаллический фундамент.

Номера, присвоенные образцам, сохранены далее во всех таблицах, рисунках и тексте.

Ряд исследованных скважин расположен на границе сочленения бортовой и центральной частей Мелекесской впадины, в пределах западной прибортовой (скважина №34) и осевой (скважина №33) зон Усть-Черемшанского прогиба, а также северо-восточного борта Мелекесской впадины (скважина №1001) (Баратов, 2003 а, б, в). На территории Северо-Татарского свода скважины пробурены в пределах разломной Кокарско-Мешенской зоны (скважина №20010), в купольной части Кукморского поднятия (скважины №671, 673) и на границе сочленения Северо-Татарского свода с Камско-Кинельской системой прогибов (скважина №1500) (Баратов, 2003 г).

Из разновозрастных отложений девона было исследовано 30 образцов пород, 16 образцов пород – из архей-протерозойского комплекса.

Нефти отобраны как из месторождений и залежей, не обладающих никакими «аномальными» особенностями, так и из ряда скважин Ромашкинского месторождения, в отношении которых высказываются предположения их подпитки абиогенными флюидами.

Нефти, не обладающие никакими «аномальными» особенностями, отобраны из разновозрастных отложений месторождений, удаленных друг от друга на достаточные расстояния в пределах разных тектонических элементов (рис. 4.1 и табл. 4.3). Такие нефти рассматривались в работе в качестве типичных нефтей осадочных отложений.

Табл. 4.3. Характеристика образцов нефтей

Образец	Месторождение, скважина	Ярус, горизонт	Средняя глубина отбора, м	
Мелекесская впадина				
Н-1	Аканское	2124	$C_2^{ver}$	1130
Н-2		2262	$C_2^b$	1150
Н-3	Ивинское	4025	$C_2^b$	967
Н-4		5021	$C_1^{mal-up}$	1176
Н-5		5043	$C_1^{bb}$	1253
Н-6	Сунчелеевское	18017	$C_1^{bb}$	1200
Южно-Татарский свод				
Н-7	Шереметьевское	5999	$C_1^{tul}$	1053
Н-8		6503	$C_1^t$	827
Н-9	Западно- Сотниковское	20015	$D_3^{ps-tim}$	1861
Северо-Татарский свод				
Н-10	Шадкинское	635	$D_3^{tim}$	1600
Н-11	Шийское	1607	$D_3^{rch}$	1633
«Аномальные» скважины Ромашкинского месторождения				
А-1	Ромашкинское	152	$D_3^{ps-tim}$	1656
А-2		166	$D_3^{ps}$	1805
А-3		209		1722

*Примечание.* Н – типичные нефти осадочного чехла, А – «аномальные» образцы.

Номера, присвоенные образцам, сохранены далее во всех таблицах, рисунках и тексте.

В пределах Мелекесской впадины изучены нефти трех месторождений: Аканского, Ивинского и Сунчелеевского (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.2, 2007). Аканское нефтяное месторождение располагается во внутренней бортовой зоне южной части Усть-Черемшанского прогиба. Ивинское месторождение осложняет восточный борт Мелекесской впадины в пределах Черемуховско-Кадеевского вала. Многопластовое Сунчелеевское месторождение в тектоническом отношении приурочено к северо-востоку восточного бортового склона Мелекесской впадины, а именно к Вишнево-Полянской структурной зоне.

В работе исследованы нефти Западно-Сотниковского и Шереметьевского месторождений в пределах Южно-Татарского свода. В тектоническом плане Шереметьевское месторождение находится в пределах Нижнекамского прогиба, Западно-Сотниковское – приурочено к трехкупольному Сотниковскому поднятию (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.2, 2007).

Истощение легкодоступных углеводородов юго-востока Татарстана стимулировало поиск новых, хотя и преимущественно мелких, месторождений в западной части республики в пределах Северо-Татарского свода (Хисамов и др., 2011). Одними из таких месторождений являются Шадкинское и Шийское. Шийское месторождение приурочено к Кукморскому выступу (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.2, 2007), Шадкинское – располагается на одноименном поднятии (Балашов и др., 2011; Шадкинское поднятие: Электронный ресурс).

Отдельно следует отметить «аномальные» скважины Ромашкинского месторождения, нефти которых исследованы в настоящей работе (табл. 4.3).

Гигантское Ромашкинское месторождение нефти приурочено к вершине Южно-Татарского свода (рис. 4.1). Месторождение представляет собой асимметричное платообразное поднятие, сложенное палеозойскими карбонатными и терригенными отложениями, мощность которых достигает 2 км. Нефтеносность установлена в 22 горизонтах, наиболее значимыми из

которых являются залежи пашийского и тиманского горизонтов, залегающие на гранито-гнейсовых породах кристаллического фундамента. На сегодняшний день на месторождении открыто более 400 залежей нефти (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007; Ларочкина, 2008).

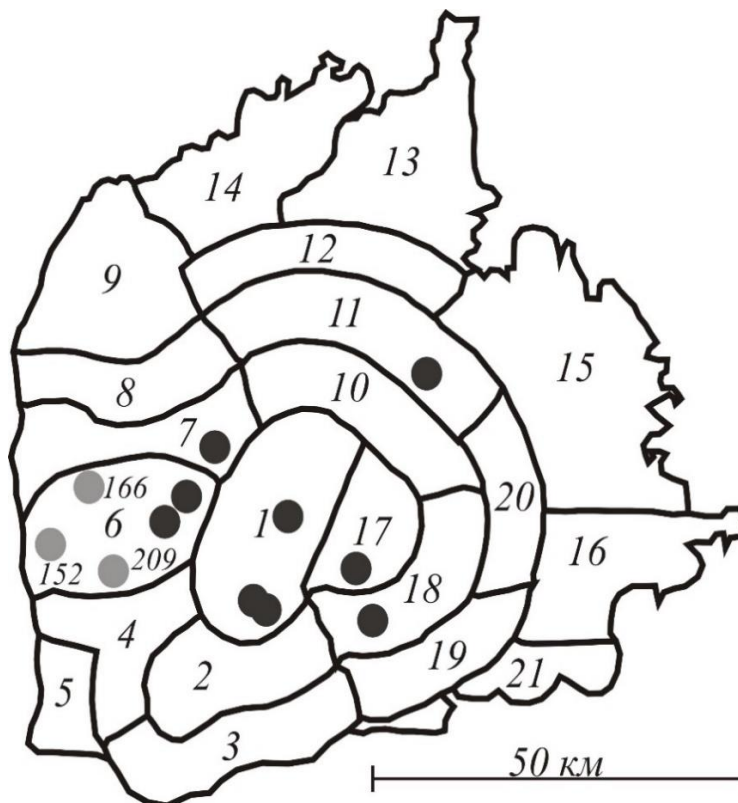


Рис. 4.2. Схема расположения «аномальных» скважин Ромашкинского месторождения (преобразовано из работы «Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1» (2007))

*Примечание.* ● – «аномальные» скважины, нефти которых исследованы в данной работе.

Числами отмечены площади: 1 - Абдрахмановская, 2 - Южно-Ромашкинская, 3 - Западно-Лениногорская, 4 - Зай-Каратайская, 5 - Куакбашская, 6 - Миннибаевская, 7 - Альметьевская, 8 - Северо-Альметьевская, 9 - Березовская, 10 - Восточно-Сулеевская, 11 - Алькеевская, 12 - Чишминская, 13 - Ташлиярская, 14 - Сармановская, 15 - Азнакаевская, 16 - Карамалинская, 17 - Павловская, 18 - Зеленогорская, 19 - Восточно-Лениногорская, 20 - Холмовская, 21 - Южная.

В процессе эксплуатации территория Ромашкинского месторождения была разрезана внутриконтурным заводнением на 21 самостоятельно разрабатываемую площадь (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007) (рис. 4.2). При этом особый интерес представляют Миннибаевская и Абдрахмановская площади, расположенные в наиболее приподнятой части месторождения. Именно на этих площадях по данным геолого-промысловых



исследований Института «ТатНИПИнефть», проведенных в период с 1952 по 2001 гг., выявлено наибольшее количество скважин с «аномальными» показателями (Каюкова и др., 2009). Под данными скважинами ряд авторов (Муслимов и др., 2004, 2012) полагает существование путей современной миграции глубинных углеводородов в осадочный чехол. Всего на территории Ромашкинского месторождения выявлено 12 «аномальных» скважин, в промышленной разработке находятся только 10 (Каюкова и др., 2009).

Коллекция нефтей, исследованная в настоящей работе, включала 14 образцов, отобранных из 8 месторождений, из которых 3 образца – нефти из «аномальных» скважин Миннибаевской площади Ромашкинского месторождения.

#### **4.2. Схема лабораторного анализа образцов**

Исследование пород подразделялось на следующие части, показанные в виде блоков на рисунке 4.3: оптико-микроскопическое, рентгенографическое и изотопно-геохимическое. Для выявления минерального состава пород и его детализации проводили оптико-микроскопическое и рентгенографическое исследования. Изотопно-геохимическое исследование пород охватывало изучение органического вещества, битумоида и остатка. Органическое вещество исследовали пиролитическим методом, в нем определяли содержание общего органического углерода и его изотопный состав. Битумоид, экстрагированный из пород, подразделялся на ряд фракций, отличающихся по степени полярности. Битумоид и его фракции исследовали методом инфракрасной спектроскопии. Для всех выделенных компонентов органического вещества пород определяли изотопный состав углерода. Углеводородная часть экстракта была исследована при помощи газожидкостной хроматографии. После экстракции в породе определили общий изотопный состав углерода остатка – нерастворимого в органических растворителях органического вещества.

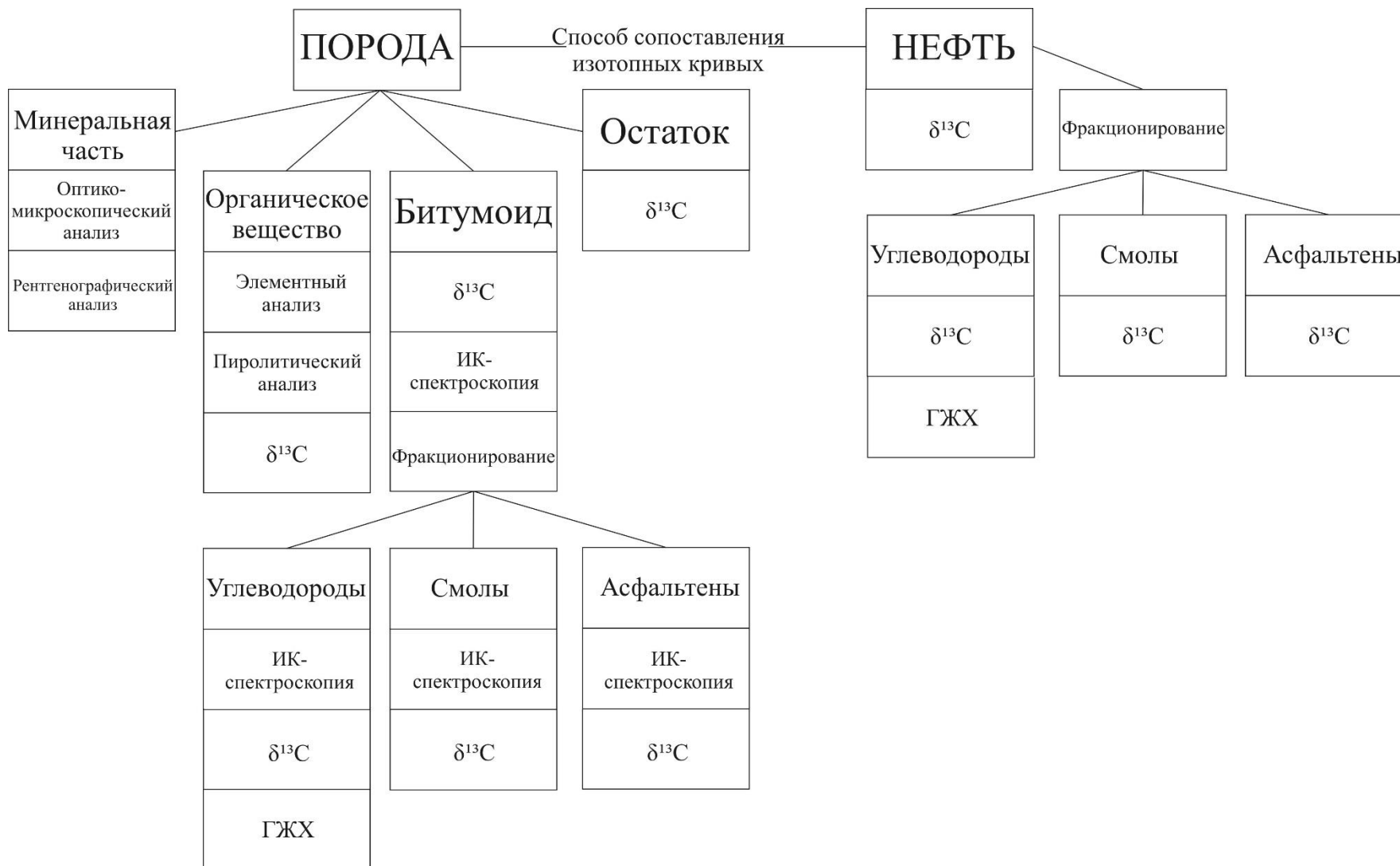


Рис. 4.3. Схема исследования образцов

Примечание.  $\delta^{13}\text{C}$  – масс-спектрометрический изотопный анализ углерода, ГЖХ – газо-жидкостная хроматография углеводородов, ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия.

Нефти фракционировали. В нефтях и в выделенных фракциях определяли общий изотопный состав углерода. Углеводородная часть экстракта нефтей была исследована с помощью газо-жидкостной хроматографии.

Полученные изотопные отношения углерода определенных фракций нефтей и битумоидов пород соотносили с помощью способа сопоставления изотопных кривых.

### **4.3. Оптико-микроскопическое исследование**

Оптико-микроскопическое исследование выполнено на поляризационном микроскопе «Полам Л-213М». Объектами исследования являлись как пришлифованные поверхности образцов горных пород – аншлифы, так и изготовленные из них в шлифовальной мастерской КФУ прозрачные тонкие пластинки – шлифы. Схема петрографических описаний пород в шлифах и аншлифах включала в себя определение минерального состава объектов, соотношение минеральных фаз, их взаимоотношение между собой и выявление структурно-текстурных особенностей.

### **4.4. Рентгенографическое исследование**

Рентгенографическое исследование проводили на приборе «XRD-7000» (Shimadzu). Для этого использовали преимущественно порошковые препараты, изготовленные по стандартной методике (Шехтман, Диланян, 2002). Отколотые с различных участков кусочки породы истирали пестиком в агатовой ступке до состояния однородного порошка. Предварительно в ступку добавляли спирт, что способствовало снижению степени аморфизации образцов в процессе механического воздействия. Высушенный порошок породы плотно набивали в кюветку, приглаживая до получения ровной поверхности, и помещали в держатель рентгеновского дифрактометра. Учитывая задачу и объекты исследования, съемка осуществлялась в диапазоне 3-38° по 2 $\theta$ . В данную область входят все основные диагностические рефлексии минералов, слагающие изученные породы, что позволяет точно проводить их идентификацию. Были выставлены следующие режимы съемки: шаг 0.02 град/мин, экспозиция 4 с,

напряжение на трубке 30 kV (CuK $\alpha$ -излучение). Расшифровка полученных спектров осуществляли путем сопоставления группы рефлексов анализируемого вещества с эталонными карточками минералов.

#### 4.5. Изотопно-геохимическое исследование

##### 4.5.1. Выделение компонентов органического вещества

**Органическое вещество.** Породы промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре для очищения от внешних загрязнений и пыли. Образцы пород измельчали с помощью щековой дробилки. Для достижения более тонкого помола использовали вибрационную мельницу. Измельченный образец просеивали через сито с диаметром отверстий 0.25 мм. Часть образцов (1-2 г) передавали для проведения пиролитического анализа. Еще одну навеску (3-4 г) обрабатывали соляной кислотой (1:1 об.) с последующим тщательным промыванием образцов дистиллированной водой. В данной навеске определяли общее содержание и изотопный состав углерода органического вещества пород.

**Битумоид.** Под битумоидом в настоящей работе, так же как в монографии Б. Тиссо и Д. Вельте (1981), понимается фракция органического вещества, извлекаемая из породы органическими растворителями.

Для выделения битумоида основную массу измельченного образца (40-100 г – для осадочных пород и 650-1350 г – для пород коры выветривания и кристаллического фундамента) экстрагировали. Экстракцию проводили в аппаратах Сокслета смесью бензол-метанол (9:1 об.) в течение 48 ч. После этого производили смену порции растворителя на новый и, если по прошествии 10-12 ч цвет растворителя оставался неизменным, считали экстракцию оконченной. Растворители, использованные в данной работе, предварительно очищали перегонкой. Фильтровальную бумагу для приготовления патронов экстрагировали смесью бензол-метанол (1:1 об.). Полученный бензол-метанольный экстракт фильтровали и концентрировали при помощи роторного испарителя с температурой в водяной бане 40°C. Битумоид промывали

несколько раз дистиллированной водой до образования отрицательной реакции на  $\text{Cl}^-$ -ионы для удаления солей и высушивали в термостате при 45-50°C до постоянного веса.

**Фракции битумоида и нефти.** Для осаждения асфальтенов битумоид и нефть растворяли в незначительном объеме бензола (1-2 мл) с последующим добавлением избытка пентана (50-100 мл). Осажденные асфальтены отделяли от пентанового раствора фильтрованием через стеклянный фильтр №4, затем снимали с фильтра, растворяя осадок в хлороформе.

Пентановый раствор, упаренный досуха на водяной бане, растворяли в гексане (1-2 мл) и подвергали фракционированию на колонке силикагеля по методике, подробно описанной в работе Э.М. Галимова и Л.А. Кодиной (1982). Использовали силикагель марки АСКГ с размером зерен 0.5-0.2 мм (30-72 меш). Предварительно силикагель экстрагировали смесью спирт-бензол (1:1 об.) и высушивали при комнатной температуре в течение 12 ч с последующей активацией в сушильном шкафу при 105°C также в течение 12 ч. На поверхность колонки силикагеля, увлажненного гексаном, переносили образец в виде раствора в гексане. В работе использовали соотношение веса силикагеля и образца 35:1. Через 2 ч после нанесения образца начинали элюирование растворителями возрастающей полярности: гексан, гексан-бензол (1:1 об.), бензол, бензол-метанол (1:1 об.). Гексановую фракцию сгущали при слабом подогреве на водяной бане. Оставшиеся фракции концентрировали с помощью роторного испарителя. Концентрированные фракции доводили до постоянного веса на воздухе.

Элюируемая гексаном фракция рассматривалась в работе в качестве фракции углеводородов. Более полярные растворители и их смеси, такие как гексан-бензол, бензол и бензол-метанол, вымывали смолы от малополярных к полярным и, следовательно, наиболее обогащенным гетероатомами.

**Остаток.** В качестве остатка в настоящей работе рассматривалась нерастворимая в органических растворителях часть органического вещества породы.

Дебитуминизированный образец породы (1-2 г) обрабатывали соляной кислотой (1:1 об.) с последующим тщательным промыванием дистиллированной водой и определяли изотопный состав углерода остатка.

#### 4.5.2. Масс-спектрометрический изотопный анализ углерода

Углерод органического вещества и нерастворимого в органических растворителях остатка исследованных пород переводили в форму двуокиси углерода путем сжигания образца в кварцевом реакторе, содержащем оксид меди, с напуском особо чистого кислорода при температуре 1080°C в течение 25 мин (Галимов, 1968). Очистку от окисей серы и азота проводили с помощью криогенной ловушки. Для каждого образца сжигание осуществляли в 5-6 параллельных измерениях с целью снижения погрешности пробоподготовки.

Изотопные измерения углерода двуокиси углерода, полученной на установке сожжения, выполняли на масс-спектрометре «DELTA Plus» (Thermo Fisher Scientific). Изотопный анализ углерода битумоидов пород, нефтей и их фракций проводили на масс-спектрометре «DELTA Plus XP» (Thermo Fisher Scientific), соединенном с элементным анализатором «Flash EA 1112» (Hoefs, 2009; Севастьянов, 2011).

В качестве стандартных образцов использовали международный газовый стандарт двуокиси углерода TEX-843C и международный стандартный образец масла IAEA NBS22. Результаты выражены в виде значений  $\delta^{13}\text{C}$  (‰), представляющие собой отклонение изотопного состава образца от изотопного состава международного стандарта V-PDB:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}}} - 1 \right] * 10^3 (\text{‰}),$$

$$\text{где } (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}} = 0.0112372.$$

Инструментальная погрешность не превышала  $\pm 0.05\%$ . Точность анализа в основном определялась процессом пробоподготовки. Воспроизводимость результатов анализа, включая полный цикл пробоподготовки образцов, не выходила за пределы  $\pm 0.3\%$ .

### **4.5.3. Пиролитический анализ**

Пиролитический анализ проводили на установке типа «Rock-Eval 6» (VINCI Technologies). Методика анализа, перечень определяемых и расчетных параметров подробно изложены во многих работах, к примеру, Н.В. Лопатин и Т.П. Емец (1987), Дж. Эспиталье и др. (1994), Е. Лафарге и др. (Lafargue et al., 1998). Образцы пород анализировали с использованием стандартной методики «Bulk Rock» при программируемом профиле температуры. Достоверность результатов анализа обеспечивалась проверкой стандартного образца «55000». Для этого при анализе образцов вначале и в конце измерений, а также через каждые 15 измерений выполняли анализ стандартного образца. Получаемые результаты считали достоверными, если значения стандартного образца не выходили за установленные для прибора диапазоны, указанные в руководстве. Для обеспечения максимально возможной чистоты измерений образцов пород коры выветривания и кристаллического фундамента анализ выполняли с использованием новых расходных материалов и реагентов.

### **4.5.4. Анализ содержания общего органического углерода**

Измерение содержания общего органического углерода образцов пород выполняли на CHNS/O-анализаторе «EA 1108» (Carlo Erba). В работе использовали реактор, наполненный медью (стружка), окисями вольфрама и алюминия. Газ-носитель – гелий марки «А». Детектирование определенного элемента производилось катарометром по коэффициенту теплопроводности. Диапазон определяемых содержаний 0.01-100%. Контроль точности прибора осуществлялся каждодневным измерением стандартных образцов (Fenantrene additivato, 5-cloro-4-idrossi-3metossi-benzilisotiourea fosfato, Sulfanilamide) в 5-6 параллельных определениях. Для каждого образца проводили 2-4 повторных измерения.

### **4.5.5. Газо-жидкостная хроматография**

Хроматографический анализ углеводородов проводили на газо-жидкостном хроматографе «Clarus 500» (Perkin Elmer). Методика анализа

подробно изложена в работах Ал.А. Петрова (1984), Ж. Гиошона и К. Гийемена (1991). В работе использовали капиллярную колонку диаметром 0.32 мм и длиной 30 м. В качестве неподвижной фазы служила ES-20. Газ-носитель – гелий марки «А». Программирование температуры осуществлялось в диапазоне 45-320°C со скоростью 4°C/мин. Температура инжектора – 320°C. Идентификация углеводородов проводилась путем сравнения времени удерживания с временами удерживания углеводородов стандартной смеси.

#### 4.5.6. Инфракрасная спектроскопия

Спектры в инфракрасном свете битумоидов пород в диапазоне 3800-400 см<sup>-1</sup> снимали на спектрометре «Specord 75IR» (Carl Zeiss). Образцы наносили в виде тонкой пленки на пластинку из KBr. Относительную интенсивность линии определяли по отношению к интенсивности полосы, поглощающей при 1460 см<sup>-1</sup>. Методика анализа и интерпретация полос поглощения изложены в работах Л. Беллами (1963) и Е.А. Глебовской (1971).

#### 4.5.7. Способ сопоставления изотопных кривых

Способ сопоставления изотопных кривых, предложенный в работе М.Г. Фрик (1984), описывает математическое подобие форм изотопно-фракционных кривых исследуемых объектов, а также близость диапазонов значений их общего изотопного состава углерода. Данный способ выражается через коэффициент сходства (К). Коэффициент сходства представляет собой произведение коэффициента ранговой корреляции Спирмена (ρ) (Митропольский, 1971), описывающий подобие форм кривых, на эмпирическую величину (β), оценивающую совпадение диапазонов изотопного состава углерода фракций исследуемых объектов:

$$K = \rho \times \beta ,$$

$$\text{где } \beta = 1 - 0.133\Delta ,$$

$\Delta = \delta^{13}\bar{C}_A - \delta^{13}\bar{C}_B$  – разность средних значений изотопного состава углерода по пяти фракциям для сравниваемых образцов А и В.



Коэффициент сходства изменяется в диапазоне  $-1 \div 1$ . Причем, чем теснее связь между величинами исследуемых объектов, тем ближе к единице по своей абсолютной величине показатель коэффициента сходства. Знак показателя коэффициента сходства показывает, является ли рассматриваемая связь прямой или обратной. В данной работе величина 0.7 рассматривается в качестве пограничной. Значения коэффициента сходства равные или большие этой величины указывают на сходство кривых исследованных объектов и, следовательно, на их генетическую связь.

## Глава 5.

# ИЗОТОПНО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕЙ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ПОРОД ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА И АРХЕЙ-ПРОТЕРОЗОЙСКОГО КОМПЛЕКСА

### 5.1. Нефти Татарстана

Исследованные нефти относятся к нафтено-парафиновому типу А<sup>1</sup> (Петров, 1984), что подтверждается полученными хроматограммами нефтей (рис. 5.1). На хроматограммах четко прослеживаются пики нормальных и изопреноидных алканов, с преобладанием первых.

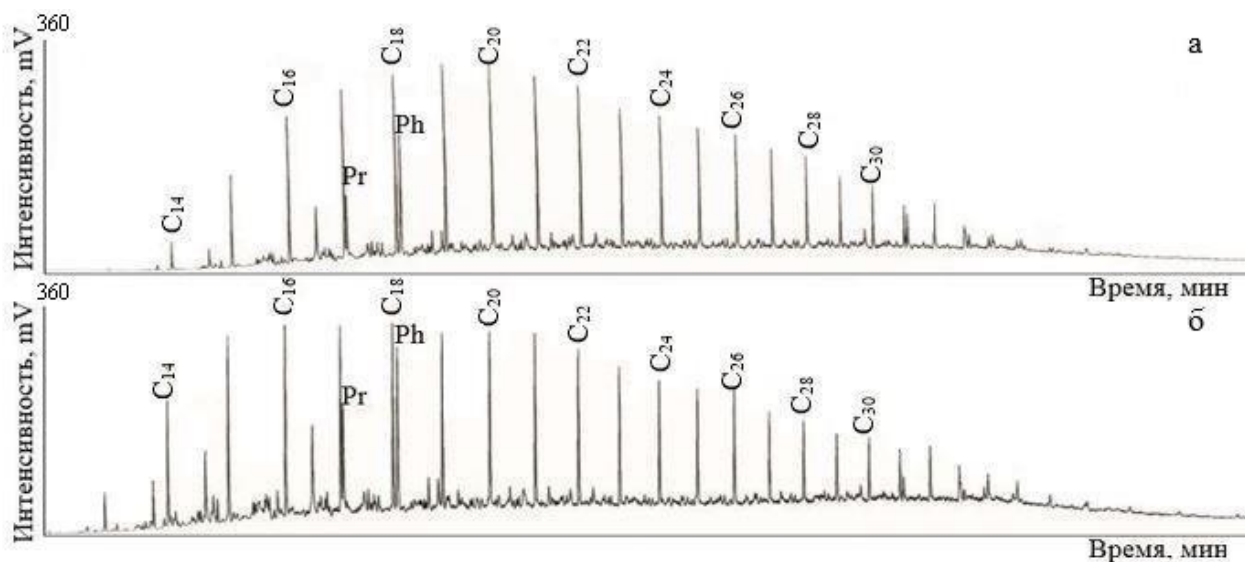


Рис. 5.1. Хроматограммы нефтей: а – образец Н-4 из залежи каменноугольного возраста ( $C_1^{\text{mal-up}}$ ), б – образец Н-11\* из залежи девонского возраста ( $D_3^{\text{rch}}$ )

*Примечание.* Здесь и далее \* отмечены образцы, данные по которым получены сотрудниками группы Л.А. Кодиной.

Здесь и далее Pr – пристан, Ph – фитан.

Хроматографический анализ показал, что нефти сходны по составу (табл. 5.1). Это согласуется с результатами работ Г.Н. Гордадзе и В.И. Тихомирова (2005), Ю.А. Киселевой и С.В. Можеговой (2012), в которых нефти из отложений от среднефранского до турнейского карбонатного комплекса, толщ каменноугольного и пермского возрастов, а также тиманско-пашийских терригенных пород Татарстана по

хроматографическим и биомаркерным параметрам относят к единому генотипу наддоманиковых нефтей.

Табл. 5.1. Результаты хроматографического исследования нефтей

Образец	Ярус, горизонт	Нч, %	Ч, %	Нч/Ч	Pr/Ph	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>
Н-1	C <sub>2</sub> <sup>ver</sup>	45.1	44.2	0.98	0.5	0.4	0.9
Н-2	C <sub>2</sub> <sup>b</sup>	45.8	45.0	0.98	0.4	0.4	0.9
Н-4	C <sub>1</sub> <sup>mal-up</sup>	46.0	45.3	0.98	0.4	0.4	0.8
Н-6*	C <sub>1</sub> <sup>bb</sup>	46.9	44.8	0.97	0.5	0.4	0.9
Н-7	C <sub>1</sub> <sup>tul</sup>	45.0	42.5	0.94	0.4	0.6	1.4
Н-9*	D <sub>3</sub> <sup>ps-tim</sup>	44.8	46.8	0.97	0.5	0.4	0.9
Н-10*	D <sub>3</sub> <sup>tim</sup>	45.9	44.4	0.97	0.6	0.5	0.9
Н-11*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	43.4	42.4	0.98	0.6	0.7	1.1
А-1	D <sub>3</sub> <sup>ps-tim</sup>	44.3	42.5	0.96	0.6	0.6	1.0
А-2	D <sub>3</sub> <sup>ps</sup>	44.1	45.3	1.02	0.6	0.5	0.8
А-3		46.0	46.1	0.99	0.6	0.4	0.8

*Примечание.* Здесь и далее Нч – нечетные, Ч – четные углеводороды.

По соотношениям Pr/nC<sub>17</sub> и Ph/nC<sub>18</sub> нефти зрелые. Для них характерен одномодальный тип распределения *n*-алканов с максимумами, приходящимися на область nC<sub>15</sub>–nC<sub>21</sub>. В нефтях выявлено низкое отношение значений пристана к фитану (меньше 0.6) и отмечены незначительное превалирование четных углеводородов, а также повышенная четность в высокомолекулярной области (выше nC<sub>20</sub>). Это, в свою очередь, указывает на восстановительные условия и преимущественно морской тип материнского органического вещества (Тиссо и Вельте, 1981; Петров, 1994; Чахмахчев и Виноградова, 2003).

По данным исследования пластовых и поверхностных проб нефти, отобранные из каменноугольных отложений, более плотные и вязкие, с повышенным содержанием серы и асфальтенов (Макаревич и др., 2010), в отличие от образцов залежей девонского возраста (табл. 5.2). Изменения физико-химических свойств нефтей, проявляющиеся в уменьшении газосодержания, увеличении плотности, вязкости, количества серы и

асфальтенов вверх по разрезу, обнаружены в целом для всех месторождений Татарстана (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2, 2007). Данная закономерность, вероятно, связана с ухудшением качества и надежности флюидоупоров (Ларочкина, 2008), а также с влиянием гипергенных процессов.

Табл. 5.2. Результаты исследования пластовых и поверхностных проб нефтей (по данным «Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2» (2007))

Образец	Ярус, горизонт	Средняя глубина отбора, м	Газосодержание, м <sup>3</sup> /т	Плотность нефти в пластовых условиях, т/м <sup>3</sup>	Вязкость нефти в пластовых условиях, мПа×с	Массовое содержание, %		
						С	А	П
Н-1	C <sub>2</sub> <sup>ver</sup>	1130	4.4	0.922	229.2	3.7	11.1	2.9
Н-2	C <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1150	4.8	0.915	271.8	3.9	11.9	2.8
Н-6	C <sub>1</sub> <sup>bb</sup>	1200	3.8	0.922	185.0	4.5	10.6	2.7
Н-4	C <sub>1</sub> <sup>mal-up</sup>	1176	6.9	0.905	116.3	3.8	10.6	1.8
Н-11	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	1633	39.0	0.829	11.0	3.1	5.9	4.0
Н-9	D <sub>3</sub> <sup>ps-tim</sup>	1861	39.0	0.835	8.2	1.7	4.7	2.0
А-2	D <sub>3</sub> <sup>ps</sup>	1805	63.4	0.803	4.5	1.6	4.1	4.9

*Примечание.* Образцы в таблице расположены от вышележающих к низележающим горизонтам.

С – сера, А – асфальтены, П – парафины.

С имеющимися физико-химическими данными согласуется распределение содержания фракций исследованных нефтей. К примеру, содержание углеводов более 65 масс.% характерно для образцов нефтей из отложений девона, тогда как нефти из каменноугольных отложений содержат 30–60 масс.% углеводородных структур (рис. 5.2 и табл. 5.3). Таким образом, изменения физико-химических свойств нефтей Татарстана не связано с какими-либо специфическими особенностями.

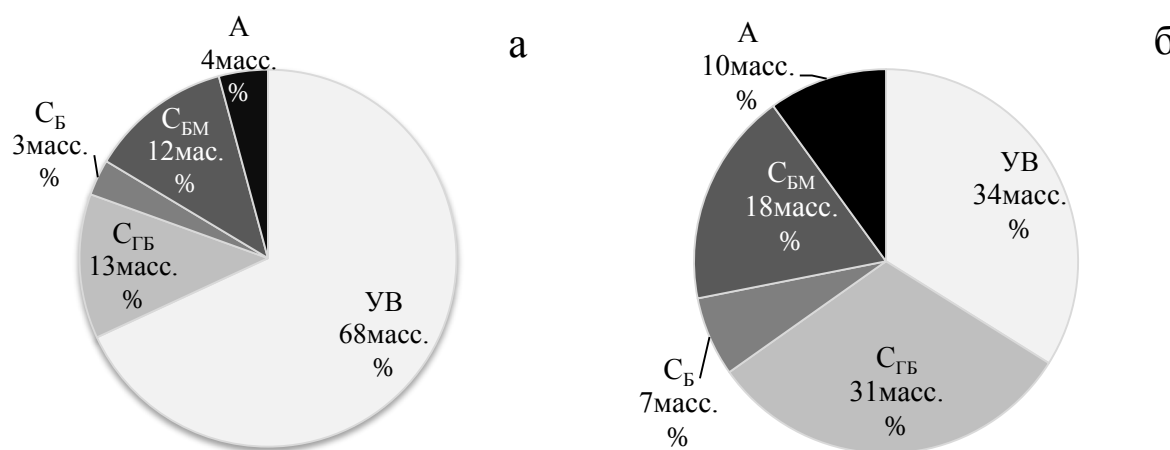


Рис. 5.2. Соотношение фракций исследованных нефтей: а – образец Н-9\* из отложений девонского возраста ( $D_3^{ps-tim}$ ), б – образец Н-1 из отложений каменноугольного возраста ( $C_2^{ver}$ )

Табл. 5.3. Фракционный состав нефтей

Образец	Ярус, горизонт	Фракции, (масс.%)				
		УВ	СГБ	СБ	СБМ	А
Н-1	$C_2^{ver}$	33.9	31.3	6.7	18.1	10.0
Н-2	$C_2^b$	44.4	27.1	5.0	8.6	14.9
Н-3		60.9	19.3	4.6	8.5	6.7
Н-7	$C_1^{tul}$	48.7	23.6	5.3	11.9	10.5
Н-6*	$C_1^{bb}$	48.2	26.0	3.6	11.9	10.3
Н-5		60.0	17.4	4.3	11.3	7.0
Н-8	$C_1^t$	41.5	20.3	5.9	23.3	9.0
Н-4	$C_1^{mal-up}$	47.5	18.7	4.0	16.1	13.7
Н-11*	$D_3^{rch}$	63.2	16.6	2.7	8.8	8.7
А-2	$D_3^{ps}$	68.4	13.8	2.9	8.0	6.9
А-3		70.4	13.6	6.7	5.4	3.9
Н-9*	$D_3^{ps-tim}$	68.1	12.4	3.1	12.2	4.2
А-1		68.4	14.6	2.3	8.1	6.6
Н-10*	$D_3^{tim}$	72.9	13.1	2.3	8.2	3.5

*Примечание.* Образцы в таблице расположены в соответствии со стратиграфической схемой залегания отложений девона и карбона Восточно-Европейской платформы по данным (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003).

Табл. 5.4. Изотопный состав углерода нефтей и их фракций

Образец	Ярус, горизонт	$\delta^{13}\bar{C}_{\text{общ}},$ ‰	$\sigma_{\text{общ}},$ ‰	Фракции, ‰										$\delta^{13}C_{\text{выч}},$ ‰
				УВ		С <sub>ГБ</sub>		С <sub>Б</sub>		С <sub>БМ</sub>		А		
				$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	
Н-1	C <sub>2</sub> <sup>ver</sup>	-29.8	0.19	-30.1	0.09	-29.4	0.08	-28.8	0.10	-29.6	0.04	-29.5	0.10	-29.7
Н-2	C <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-29.9	0.05	-30.4	0.12	-29.5	0.15	-29.2	0.03	-29.6	0.07	-29.5	0.09	-29.9
Н-3		-29.3	0.11	-29.4	0.16	-29.3	0.15	-28.8	0.19	-29.1	0.03	-29.1	0.11	-29.3
Н-4	C <sub>1</sub> <sup>mal-up</sup>	-29.5	0.09	-29.7	0.07	-29.0	0.10	-28.8	0.03	-29.2	0.10	-29.3	0.12	-29.4
Н-5	C <sub>1</sub> <sup>bb</sup>	-29.5	0.05	-29.5	0.04	-29.3	0.05	-28.7	0.03	-29.0	0.08	-29.0	0.09	-29.3
Н-6*		-29.5	0.06	-30.0	0.03	-29.3	0.11	-28.9	0.07	-29.1	0.18	-29.4	0.03	-29.5
Н-7	C <sub>1</sub> <sup>tul</sup>	-29.4	0.09	-29.8	0.08	-29.1	0.10	-28.7	0.05	-29.2	0.08	-29.0	0.08	-29.4
Н-8	C <sub>1</sub> <sup>t</sup>	-29.5	0.13	-29.7	0.19	-28.9	0.03	-28.8	0.05	-29.2	0.19	-28.9	0.13	-29.3
Н-9*	D <sub>3</sub> <sup>ps-tim</sup>	-29.1	0.04	-29.3	0.06	-28.5	0.05	-28.5	0.03	-28.6	0.14	-29.1	0.17	-29.1
Н-10*	D <sub>3</sub> <sup>tim</sup>	-28.6	0.16	-28.7	0.11	-27.7	0.11	-28.6	0.19	-28.4	0.06	-28.4	0.06	-28.5
Н-11*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	-29.0	0.13	-29.1	0.03	-28.0	0.09	-28.5	0.09	-28.5	0.10	-28.6	0.08	-28.8
А-1	D <sub>3</sub> <sup>ps-tim</sup>	-28.7	0.09	-29.2	0.09	-27.8	0.12	-28.2	0.19	-28.8	0.07	-28.6	0.06	-28.9
А-2	D <sub>3</sub> <sup>ps</sup>	-28.7	0.18	-29.1	0.08	-28.3	0.08	-28.7	0.17	-29.2	0.10	-28.7	0.19	-28.9
А-3		-29.5	0.08	-29.5	0.05	-28.7	0.06	-28.8	0.10	-29.1	0.07	-29.4	0.09	-29.3

*Примечание.* Здесь и далее  $\delta^{13}\bar{C}$  – среднее арифметическое значение,  $\sigma$  – значение среднеквадратического отклонения,  $\delta^{13}C_{\text{выч}}$  – значение, вычисленное на основании уравнения баланса, предложенного в работе Э.М. Галимова и М.Г. Фрик (1985) для контроля полученных величин.

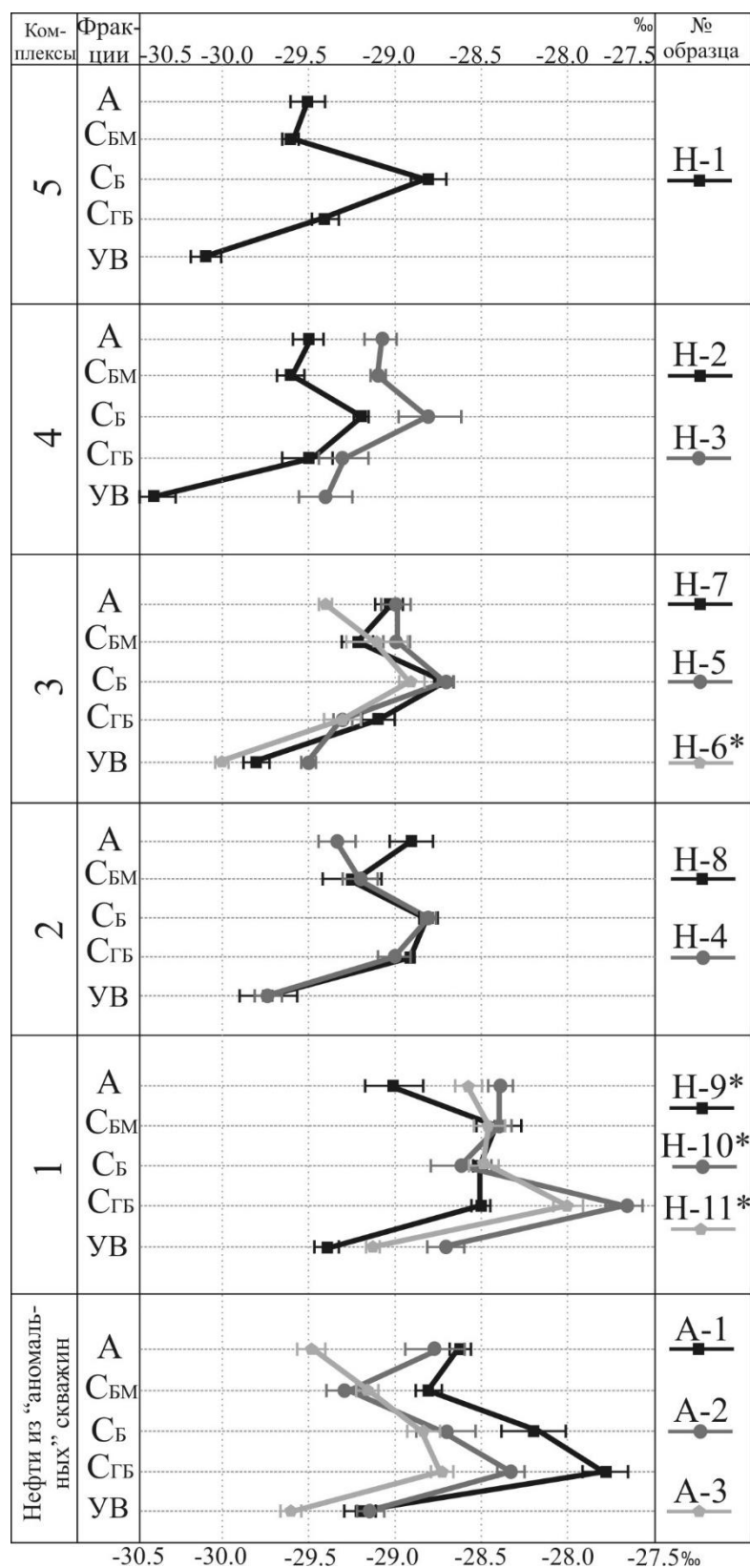


Рис. 5.3. Изотопно-фракционные кривые нефтей

*Примечание.* Цифрами обозначены нефтеносные комплексы по данным «Нефтегазозность Республики Татарстан-Т.1» (2007): 1 - эйфельско-франский, 2 – верхнетурнейский, 3 – визейский, 4 – окско-башкирский, 5 – верейский.

Масс-спектрометрический изотопный анализ (табл. 5.4) выявил узкий диапазон значений общего изотопного состава углерода нефтей  $-29.9\div-28.6\%$ . Изотопные данные соответствуют значениям, полученным для нефтей Волго-Урала (Галимов и Фрик, 1985; Галимов, 1986).

Поскольку нефть не является индивидуальным соединением, изотопный состав ее общего углерода несет ограниченную информацию, так как в нем усреднены вариации изотопного состава многочисленных индивидуальных углеводородов, имеющих различную химическую историю (Галимов, 1973). Для более детального изучения органического вещества важно исследовать характер распределения изотопов углерода по фракциям, представленный на рисунке 5.3 и в таблице 5.4.

Нефти, типичные для изученного осадочного разреза, обнаруживают достаточно распространенный тип распределения изотопов углерода по фракциям. Данный тип характеризуется серповидной формой изотопно-фракционной кривой (рис. 5.3), присущей сапропелевому типу органического вещества, формирующемуся за счет остатков морского планктона (Галимов, 1986, 1999). В большинстве случаев в нефтях обнаружено небольшое отклонение асфальтеновой фракции, проявляющееся в смещении изотопного состава асфальтенов в сторону несколько большего содержания тяжелого изотопа углерода (рис. 5.3). Выявленное утяжеление изотопного состава углерода асфальтенов проявляется как в нефтях из отложений девона, так и карбона. Отклонение связано с тем, что органическое вещество относится к смешанному типу, формирующемуся в основном из сапропелевого вещества с включением некоторой доли гумусовой и аквагумусовой составляющих.

Выявленное незначительное различие в формах изотопно-фракционных кривых объясняется разными уровнями энергии активации гумусовых, аквагумусовых и сапропелевых типов органического вещества. Так гумусовые и аквагумусовые компоненты характеризуются низкими уровнями энергии активации в сравнении с сапропелевым органическим веществом, что связано с особенностями их химической структуры (Поляков



и Галимов, 1992). Из структуры гумусового вещества происходит раннее высвобождение мелких структурных единиц, включая и углеводородные структуры. Такая особенность обусловлена разрывом, содержащихся в гумусовом веществе в значительных количествах гетероатомных соединений, при повышении температуры на стадиях катагенетического преобразования вещества ПК<sub>3</sub>–МК<sub>1</sub> (Тиссо и Вельте, 1981). Поэтому генерация незначительного количества нефти гумусовым веществом осуществляется уже на стадии градации катагенеза МК<sub>1</sub>, в отличие от сапропелевого органического вещества, образование нефти из которого происходит позднее – на стадии МК<sub>2</sub> (Неручев и Смирнов, 2007).

Таким образом, одновременно присутствующие в осадочном разрезе Татарстана нефти с проявленным изотопным утяжелением углерода асфальтенов и без утяжеления генерированы на разных этапах, вероятно, из единой нефтематеринской толщи, являясь генетически схожими, что подтверждает выявленные для них близкие изотопно-геохимические данные.

### **5.1.1. Нефти из «аномальных» скважин**

Одним из направлений настоящей работы стало изучение изотопно-фракционных характеристик образцов нефтей из «аномальных» скважин в комплексе с другими геохимическими методами. Сопоставление полученных результатов с данными осадочных нефтей позволило определить природу нефтей из «аномальных» скважин. Изотопно-фракционное исследование нефтей из «аномальных» скважин проведено впервые (Камалеева и др., 2014).

В качестве объектов исследования взяты образцы нефтей пашийско-тиманского горизонтов, отобранные из трех «аномальных» скважин №152, 166, 209 Миннибаевской площади Ромашкинского месторождения (рис. 4.2). В отношении данных скважин на основании пяти геолого-промысловых признаков высказаны суждения о возможности их питания подтоками глубинных углеводородов (Муслимов и др. 2004, 2012).

Существенно, что изотопно-фракционные кривые нефтей из «аномальных» скважин, представленные на рисунке 5.3, полностью совпадают по формам с типичными нефтями, характеризующими остальной разрез. «Аномальные» образцы, как и обычные нефти, представлены кривыми как с проявленным отклонением асфальтеновой фракции от идеального варианта, так и без данного отклонения. Идентичные изотопно-фракционные характеристики как «аномальных», так и обычных нефтей указывают на их общность.

Сходство «аномальных» и обычных нефтей подтверждается также значениями изотопного состава общего углерода. Изотопный состав углерода нефтей из «аномальных» скважин ( $-29.5 \div -28.7\text{‰}$ ) входит в узкий диапазон, полученный для углерода нефтей по разрезу в целом (табл. 5.4).

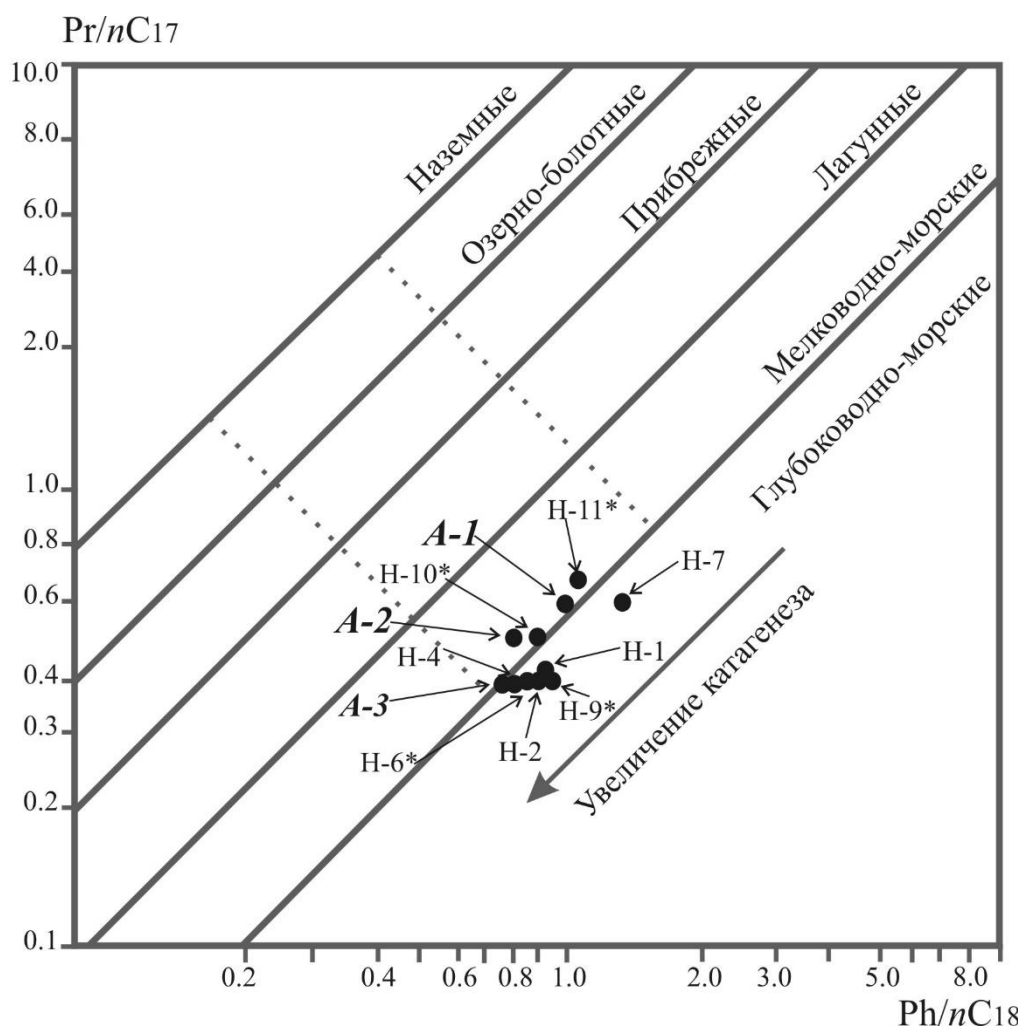


Рис. 5.4. Дифференциация гексановой фракции «аномальных» и обычных нефтей Татарстана по параметрам  $Pr/nC_{17}$  и  $Ph/nC_{18}$  на диаграмме Кеннона-Кессоу

То же касается и углеводородного состава нефтей из «аномальных» скважин (табл. 5.1). Сходство подтверждается также дифференциацией гексановых фракций нефтей на диаграмме Кеннона-Кессоу (рис. 5.4). Для «аномальных» образцов выявлено низкое отношение значений пристана к фитану и незначительное превалирование четных углеводородов, что указывает на восстановительные условия и образование нефтей преимущественно из морского органического вещества. Кривые распределения *n*-алканов «аномальных» нефтей схожи с кривыми, полученными для обычных нефтей, что отчетливо наблюдается на представленном рисунке 5.5.

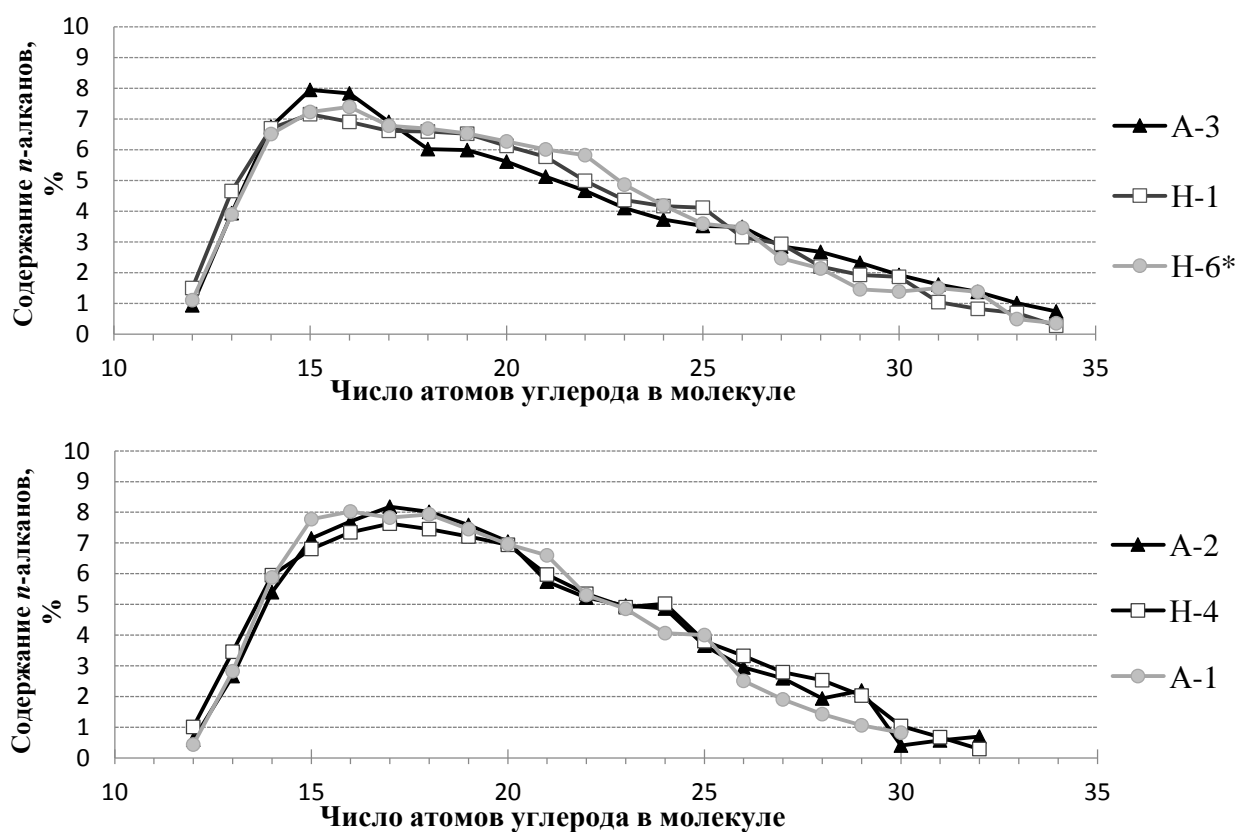


Рис. 5.5. Кривые распределения *n*-алканов в нефтях




Выполненный комплекс исследований позволил получить изотопно-геохимические характеристики нефтей Татарстана и сделать заключение о природе образцов из «аномальных» скважин Миннибаевской площади Ромашкинского месторождения. Изученные нефти зрелые, относятся к единому генетическому типу, образованному на разных этапах

нефтегенерации из сапропелевого органического вещества с незначительной примесью гумусовой и аквагумусовой составляющих в восстановительных условиях. Нефти из «аномальных» скважин сходны по многим изотопно-геохимическим параметрам как между собой, так и с другими нефтями осадочного комплекса. Поэтому нет оснований предполагать для данных нефтей какой-то иной источник углеводородов. Отмечаемые в качестве «аномальных» их нефтепромысловые характеристики, очевидно, связаны с гидродинамическими особенностями и историей эксплуатации залежей.



## 5.2. Породы девона

Для выявления нефтематеринских свойств пород Татарстана, генетического типа их органического вещества и его изотопно-геохимических особенностей в настоящей работе изучены разновозрастные породы девона Мелекесской впадины и Северо-Татарского свода (табл. 5.5).

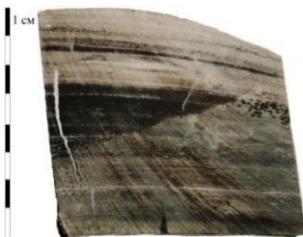

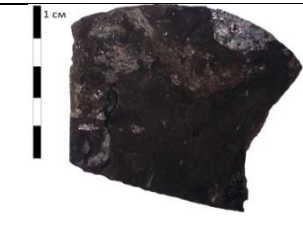




Табл. 5.5. Краткая характеристика пород девона, содержание органического вещества и битумоидов

Образец	Геологический возраст	Средняя глубина отбора, м	Краткое литологическое описание	$\bar{C}_{орг}$ , %	Карбонаты, %	Битумоид, %	Фотография
1	2	3	4	5	6	7	8
Мелекесская впадина							
Скважина № 33							
МВ-1		1753.5	Тонкослоистые аргиллиты с прослоями довольно редких кремнистых пород и маломощных пропластков известняков	2.9	83.0	и.о.	
МВ-2	D <sub>3</sub> <sup>fm</sup>	1758.5		4.7	30.7	0.9	
МВ-3		1801.5		8.9	19.0	и.о.	







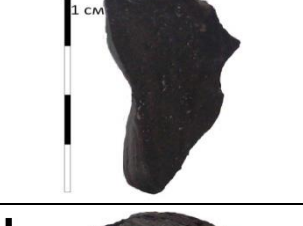

Продолжение табл. 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8
МВ-4*		1924.0		23.3	35.4	2.3	фотография отсутствует
МВ-5*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	1931.5	Глинистые сланцы и известняки с прослоями доломитов	16.9	52.6	3.0	
МВ-6*		1942.5		19.4	88.1	0.8	
МВ-7	D <sub>3</sub> <sup>tim</sup>	2017.0	Песчаники с пропластками аргиллитов, алевролитов и единичных пластов известняков	0.9	3.3	0.2	
МВ-8		2025.5		0.1	85.0	и.о.	
Скважина № 34							
МВ-9	D <sub>3</sub> <sup>zv</sup>	1878.5	Мергели доломитизиро- ванные неравномерно битуминозные	3.1	96.0	0.1	
МВ-10		1886.5	Аргиллиты неравномерно известковистые	3.1	96.0	и.о.	
МВ-11	D <sub>3</sub> <sup>fm</sup>	1942.5	Известняки глинистые участками окремнелые с насыщенными органикой черными микропрослоя- ми	1.2	55.4	и.о.	

Продолжение табл. 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8
MB-12	D <sub>3</sub> <sup>vr-ev-liv</sup>	1961.5	Известняки неравномерно глинистые, местами алевритистые с черными прослоями	6.6	22.5	1.3	
MB-13*		1967.0	Известняки органогенные участками доломитизиро- ванные с прослоями черных аргиллитов	33.5	57.4	1.3	
MB-14*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	1969.5	доломитизиро- ванные с прослоями черных аргиллитов	24.7	31.9	5.8	
MB-15*		1972.0		14.4	13.6	0.9	фотография отсутствует
MB-16*		1992.5	Известняки серые кремнистые с прослойками аргиллитов	15.8	76.0	0.3	
MB-17	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	2023.0	Аргиллиты в различной степени известковистые, доломитистые	8.0	68.0	0.7	
MB-18	D <sub>2</sub> <sup>vb</sup>	2186.5	Переслаивания алевропесчани- ков и глинистых алевролитов	0.04	4.5	0.07	
Скважина № 1001							
MB-19	D <sub>3</sub> <sup>lb-opt-pl</sup>	1540.5	Доломиты кавернозные с прослоями органогенно- обломочных известняков	0.1	92.1	и.о.	

## Продолжение табл. 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8
МВ-20	D <sub>3</sub> <sup>lb-opt-pl</sup>	1624.0	Известняки органогенно- обломочные с прослоями доломитов	4.8	94.0	0.1	
МВ-21		1626.0		18.4	99.3	4.0	
МВ-22	D <sub>3</sub> <sup>tim</sup>	2047.0	Аргиллиты известковистые	5.2	61.0	0.3	
МВ-23	D <sub>2</sub> <sup>ard</sup>	2069.0	Аргиллиты с прослоями алевролитов	0.3	17.4	и.о.	
МВ-24		2076.0		0.04	11.5	>0.1	
Северо-Татарский свод Скважина № 1500							
СТС-1*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	1696.0	Известняки органогенно- обломочные	и.о.	91.8	0.1	
СТС-2*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	1712.5	Известняки органогенно- обломочные с прослоями аргиллитов	и.о.	51.0	1.4	
СТС-3*		1716.5		и.о.	79.0	0.6	

1	2	3	4	5	6	7	8
Скважина № 20010							
СТС-4*	$D_3^{\text{rch}}$	1571.0	Известняки доломитизированные с прослоями доломитов известковистых глинисто-битуминозных	и.о.	89.0	0.1	
СТС-5*		1610.0		и.о.	82.1	>0.1	фотография отсутствует
СТС-6	$D_3^{\text{sm}}$	1612.0	Аргиллиты доломитистые	и.о.	95.0	>0.1	

*Примечание.* Здесь и далее «и.о.» означает, что измерения для данного образца отсутствуют,  $\bar{C}_{\text{орг}}$  – среднее арифметическое значение содержания рассеянного органического углерода в породе.

Анализ данных таблицы 5.5 демонстрирует, что содержание рассеянного органического углерода колеблется в широких пределах (0.04–33.5%) с достаточно отчетливо наблюдаемой зональностью по всему исследованному разрезу. В нижней части осадочного разреза в породах, залегающих ниже саргаевского горизонта верхнего девона, содержание органического вещества незначительное. В верхней части разреза в породах доманикоидной формации, к которым относят битуминозные кремнисто-глинисто-карбонатные отложения от саргаевского горизонта до турнейского яруса нижнего карбона (Зайдельсон и др., 1990), величина  $\bar{C}_{\text{орг}}$  достигает 33.5% со средним значением 11.6%.

Отложения нижней части разреза в основном сложены сформированными в мелководно-морских условиях (Ларочкина, 2008) глинисто-терригенными породами. К примеру, воробьевский горизонт представлен алевропесчаниками с крайне неравномерным распределением глинистой компоненты. Ардатовский и тиманский горизонты в бортовой зоне Мелекесской впадины сложены аргиллитами с прослоями алевролитов, в осевой – содержание песчаного материала в породах значительно



возрастает. Такое литолого-фациальное распределение не способствовало накоплению и сохранению достаточного количества органического вещества в нижней части разреза, что нашло отражение в величинах битумоидного коэффициента для данных пород (0.07-0.3%).

Изменение режима морского бассейна на более глубоководное в саргаевское время привело к широкому развитию карбонатных осадков на исследованной территории (Ларочкина, 2008). Это отчетливо проявилось в возрастании значений коэффициента карбонатности в верхней части разреза (до 99.3%).

Отложения доманикоидов осевой части Мелекесской впадины представлены в основном кремнистыми породами, обогащенными органическим веществом. Доминируют силициты двух литофаций: водорослево-детритовые (рис. 5.6 а) и радиоляриевые (рис. 5.6 б). Водорослево-детритовые силициты содержат до 25% обызвествленных фрагментов растительных остатков, заключенных в тонкозернистой халцедоновой массе. Радиоляриевые силициты содержат фоссилизированные остатки планктонных организмов – радиолярий, равномерно распределенных в объеме породы, выделяясь на фоне тонкозернистой халцедоновой массы своими более крупными размерами.

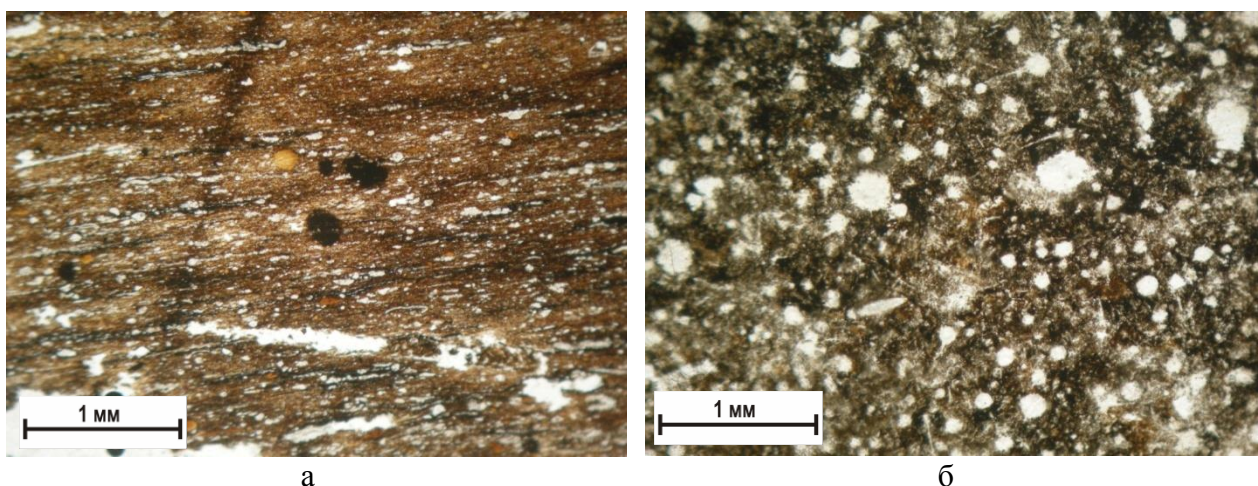


Рис. 5.6. Фотографии шлифа доманикоидов разных типов (в одном николе):

а – водорослево-детритового, б – радиоляриевого

Доманикоидные отложения прибортовой зоны Мелекесской впадины представлены преимущественно карбонатными породами разубоженными силицитовыми прослойками, где в кремнеземистой матрице содержатся включения известковистых органических остатков, представленных в основном раковинами брахиопод и остракод (рис. 5.7 а). Для карбонатно-кремнистой доманикоидной формации характерно также преобладание брахиоподовых известняков (рис. 5.7 б).

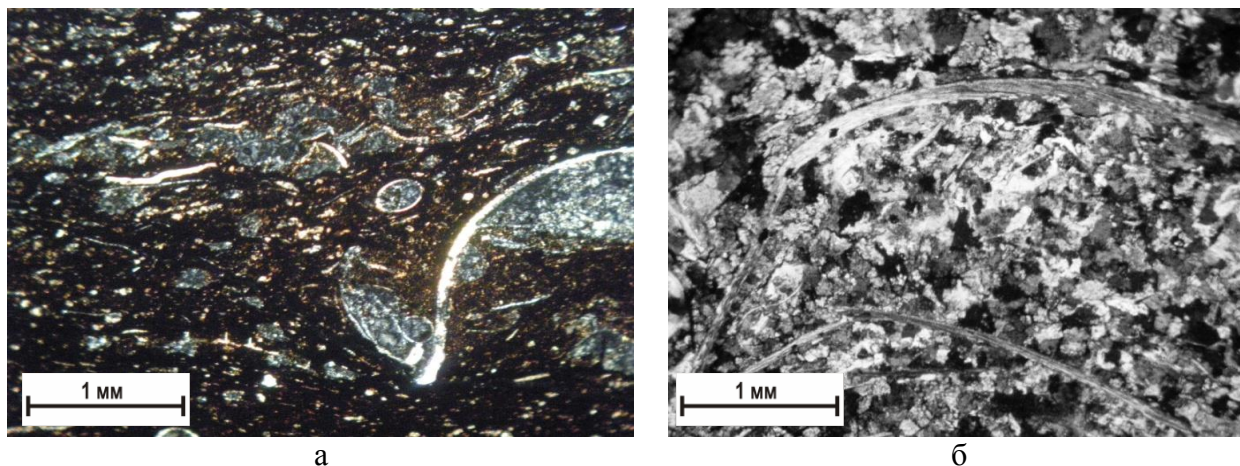


Рис. 5.7. Фотографии шлифов доманикоидов: а – силицитовые прослойки (в скрещенных николях), б – брахиоподовый известняк (в одном николе)

Доманикоиды Северо-Татарского свода в целом аналогичны доманикоидам Мелекесской впадины. Хотя содержание битумоида (не более 1.4%) в породах свода несколько ниже.

Таким образом, содержание органического углерода в осадочных породах Татарстана обнаруживает определенную зональность, связанную с литолого-фациальной характеристикой разреза.

Выявленная зональность обнаруживается также по данным пиролитического анализа. Образцы девонских отложений на диаграмме Эспиталье, представленные на рисунке 5.8, подразделяются на три группы (Эспиталье и др., 1994).

К органическому веществу II типа, характерного для большинства нефтематеринских пород и горючих сланцев (Тиссо и Вельте, 1981), относятся образцы отложений семилукского, речицкого, воронежско-евлановско-ливенского горизонтов франского яруса и фаменский ярус, то

есть доманикоиды. Данные породы по результатам пиролиза (табл. 5.6) характеризуются высокими значениями водородного индекса (459–676 мгУВ/гТОС) и генерационного потенциала (7.4–190.6 мгУВ/г<sub>обр</sub>), а также низкими кислородного (до 39 мгСО<sub>2</sub>/гТОС). Это, в свою очередь, позволяет выделять их в качестве высокопотенциальных нефтематеринских пород при наличии благоприятных условий. Стоит отметить, что доманикоиды Северо-Татарского свода в целом характеризуются несколько меньшим потенциалом, чем образцы Мелекесской впадины. Как видно из таблицы 5.6, органическое вещество образцов Северо-Татарского свода более окисленное, с невысокими показателями водородного индекса и генерационного потенциала.

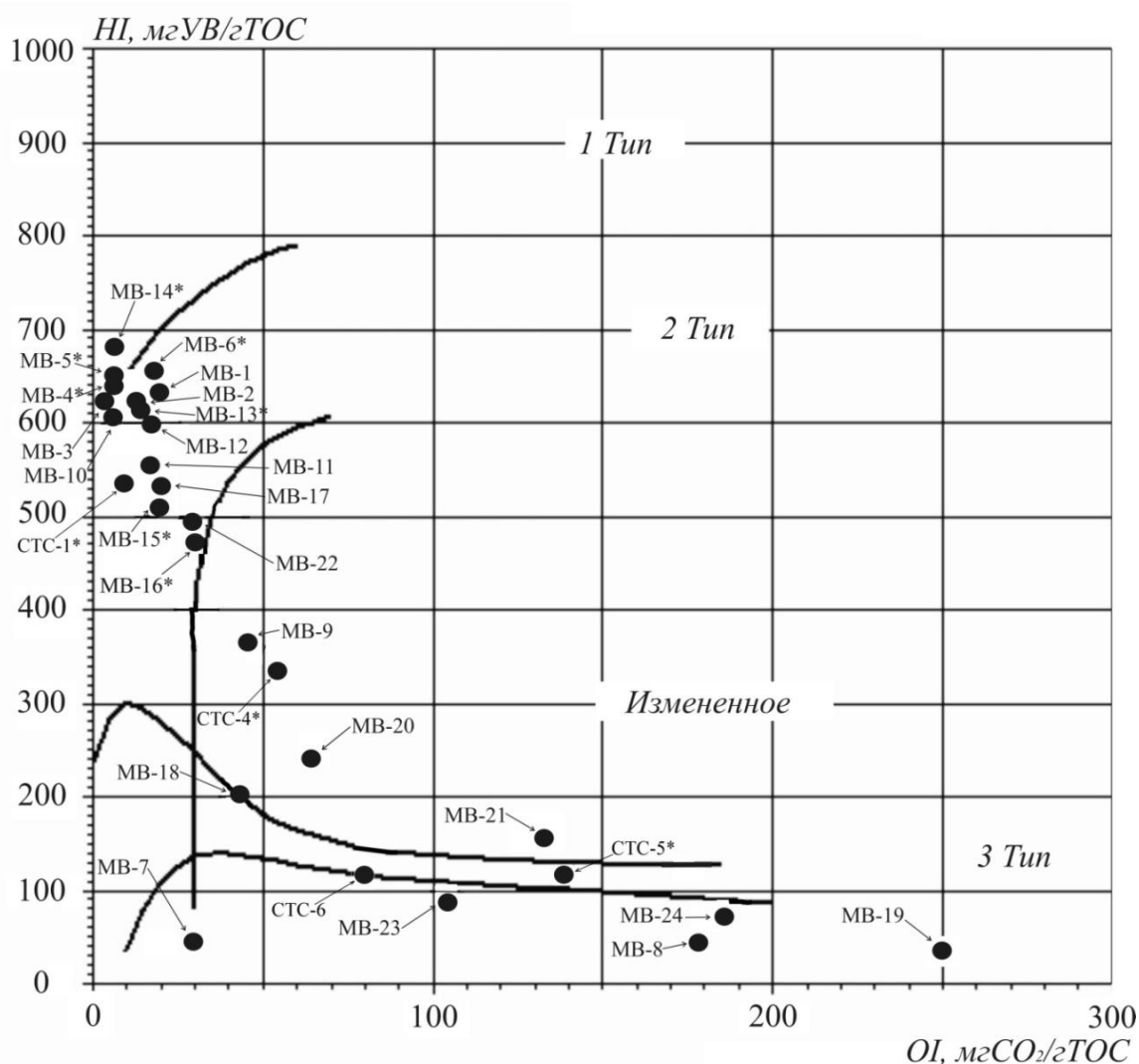


Рис. 5.8. Образцы пород девона на диаграмме Эспиталье

Примечание. Здесь и далее HI и OI – водородный и кислородный индексы.

Табл. 5.6. Результаты пиролитического исследования пород девона

Образец	Геологический возраст	S <sub>1</sub> , мгУВ/Г <sub>обр</sub>	S <sub>2</sub> , мгУВ/Г <sub>обр</sub>	S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> , мгУВ/Г <sub>обр</sub>	PI	T <sub>max</sub> , °C	HI, мгУВ/гТОС	OI, мгCO <sub>2</sub> /гТОС	ТОС, вес. %
Мелекесская впадина									
MB-9	D <sub>3</sub> <sup>zv</sup>	0.16	2.65	2.81	0.06	427	363	48	0.73
MB-19		0.01	0.05	0.06	0.16	417	31	250	0.16
MB-20	D <sub>3</sub> <sup>lb-opt-pl</sup>	0.04	0.77	0.81	0.04	426	248	65	0.31
MB-21		0.03	0.35	0.38	0.07	417	159	132	0.22
MB-1		1.05	17.71	18.76	0.06	417	609	18	2.91
MB-2		2.34	40.84	43.18	0.05	421	594	16	6.87
MB-3	D <sub>3</sub> <sup>fm</sup>	4.43	43.15	48.15	0.09	427	592	6	7.39
MB-10		1.90	29.50	31.40	0.06	425	581	7	5.08
MB-11		1.23	18.61	19.84	0.06	425	556	18	3.35
MB-12	D <sub>3</sub> <sup>vr-ev-liv</sup>	2.04	31.28	33.32	0.06	422	595	16	5.26
MB-13*		5.39	92.13	97.52	0.06	414	601	11	15.33
MB-14*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	12.79	177.76	190.55	0.07	417	676	7	26.31
MB-15*		1.49	17.25	18.74	0.08	418	512	19	3.37
MB-16*		0.44	7.20	7.64	0.06	413	526	33	1.37
MB-4*		8.33	94.64	102.97	0.08	419	619	6	15.3
MB-5*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	6.33	40.38	46.71	0.14	418	629	7	6.42
MB-6*		3.96	61.95	65.91	0.06	415	624	11	9.93
MB-17		1.46	14.07	15.53	0.09	423	529	20	2.66
MB-7		0.04	0.31	0.35	0.11	419	41	29	0.75
MB-8	D <sub>3</sub> <sup>tim</sup>	0.01	0.07	0.08	0.14	425	39	172	0.18
MB-22		0.39	10.77	11.16	0.03	417	494	39	2.18
MB-23	D <sub>2</sub> <sup>ard</sup>	0.05	0.28	0.33	0.15	424	90	103	0.31
MB-24		0.03	0.19	0.22	0.14	426	76	180	0.25
MB-18	D <sub>2</sub> <sup>vb</sup>	0.02	0.96	0.98	0.02	435	200	42	0.48
Северо-Татарский свод									
СТС-1*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	2.66	64.91	67.57	0.04	416	534	4	12.20
СТС-4*		0.18	5.20	5.38	0.03	421	338	52	1.54
СТС-5*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	0.10	0.41	0.51	0.19	428	111	138	0.37
СТС-6		0.02	0.47	0.49	0.03	422	147	81	0.32

*Примечание.* Здесь и в таблицах 5.7, 5.8, 5.9, 6.1 образцы расположены в соответствии со стратиграфической схемой залегания отложений Восточно-Европейской платформы. S<sub>1</sub> – свободные углеводороды; S<sub>2</sub> – углеводороды, выделившиеся в процессе пиролиза; PI – индекс продуктивности; T<sub>max</sub> – максимальная температура пика S<sub>2</sub>; ТОС – содержание органического углерода.

Органическое вещество отложений воробьевского, ардатовского горизонтов живетского яруса и тиманского горизонта франского яруса попало в группу III типа. Данные породы характеризуются низкими значениями водородного индекса (39–200 мгУВ/гТОС) и генерационного потенциала (0.08–0.98 мгУВ/Г<sub>обп</sub>), а также достаточно высокой степенью окисленности вещества (до 180 мгСО<sub>2</sub>/гТОС) (табл. 5.6). Органическое вещество образцов лебедянско-оптуховско-плавского и заволжского горизонтов фаменского яруса на диаграмме Эспиталье относится к измененному веществу со средними значениями (рис. 5.8 и табл. 5.6).

Табл. 5.7. Результаты хроматографического исследования углеводородов пород

Образец	Геологический возраст	С, %	Нс, %	Нс/С	Pr/Ph	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>
Мелекесская впадина							
МВ-9	D <sub>3</sub> <sup>zv</sup>	40.0	42.5	1.06	0.9	2.0	2.0
МВ-20	D <sub>3</sub> <sup>lb-opt-pl</sup>	42.2	32.2	0.95	0.5	2.0	1.1
МВ-2	D <sub>3</sub> <sup>fm</sup>	33.0	30.8	0.93	1.2	4.1	4.1
МВ-12	D <sub>3</sub> <sup>vr-ev-liv</sup>	32.9	27.0	0.82	0.9	5.4	5.5
МВ-13*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	39.7	32.2	0.81	0.7	4.4	4.0
МВ-14*		34.0	28.8	0.85	0.5	4.8	6.5
МВ-15*		35.5	37.1	1.04	0.8	3.9	3.2
МВ-16*		38.5	28.5	0.74	1.0	3.9	2.4
МВ-4*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	42.5	35.8	0.82	0.4	1.0	2.1
МВ-5*		38.6	36.8	0.95	0.3	2.0	3.9
МВ-6*		34.3	31.1	0.91	0.8	4.9	5.2
МВ-17	D <sub>3</sub> <sup>tim</sup>	34.4	31.6	0.92	0.6	3.7	4.1
МВ-7		42.3	41.1	0.97	1.3	0.8	1.0
МВ-22		31.4	32.6	1.04	0.6	3.5	3.9
МВ-18	D <sub>2</sub> <sup>vb</sup>	43.0	46.0	1.06	1.3	0.6	0.6
Северо-Татарский свод							
СТС-1*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	36.1	32.7	0.91	0.9	2.2	2.3
СТС-4*		42.7	38.6	0.90	0.6	1.0	1.0
СТС-2*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	41.0	29.3	0.72	0.4	1.4	3.4
СТС-3*		42.6	40.4	0.95	0.2	1.2	2.9
СТС-6		43.3	36.8	0.85	0.6	0.8	0.6

Некоторое разнообразие условий седиментации и диагенеза отложений девона также выражается в незначительном отличии данных хроматографического анализа (табл. 5.7). Отсутствие отчетливо выраженной четности ( $Nч/Ч=0.74-1.06\%$ ) может указывать на влияние континентальной растительности (Парпарова и др., 1984; Баженова и Баженова, 2008). Незначительное превалирование пристана над фитаном для некоторых образцов, вероятно, связано с чередованием трансгрессивных и регрессивных движений (Ларочкина, 2008), что приводило к окислению и плохой сохранности вещества. В целом, хроматографические данные основной массы углеводородов пород близки и указывают на восстановительные условия осадкообразования и преимущественно морской источник, что согласуется с ранее полученными результатами (Гордадзе и Тихомиров, 2007).

Битумоиды, экстрагированные из органического вещества разновозрастных отложений девона, относятся к единому генетическому типу. Изотопно-фракционные кривые битумоидов пород близки между собой (рис. 5.9 и табл. 5.8). Кривые практически воспроизводят серповидную форму, характерную, как было сказано выше, для сапропелевого типа органического вещества. Как и в случае с большинством исследованных нефтей, нарушают типичную картину асфальтены, утяжеление которых связано с присутствием небольшой примеси гумусовых и аквагумусовых веществ. Для некоторых образцов битумоидов пород (МВ-7, МВ-9, МВ-15\*, МВ-20, СТС-5\*) обнаружена утрата изотопно легких низкомолекулярных фрагментов и обогащение ими смол и асфальтенов. Такие отклонения, как было отмечено ранее, возникают в результате вторичных процессов – термальное влияние, биodeградация (Галимов, 1986). Изотопный составы углерода битумоида и керогена пород девона в целом близки (табл. 5.8). Данная особенность является характерной чертой сапропелевого вещества (Галимов, 1986), и соответствует немногочисленным данным, полученным для отложений Татарстана (Фрик и др., 2010).

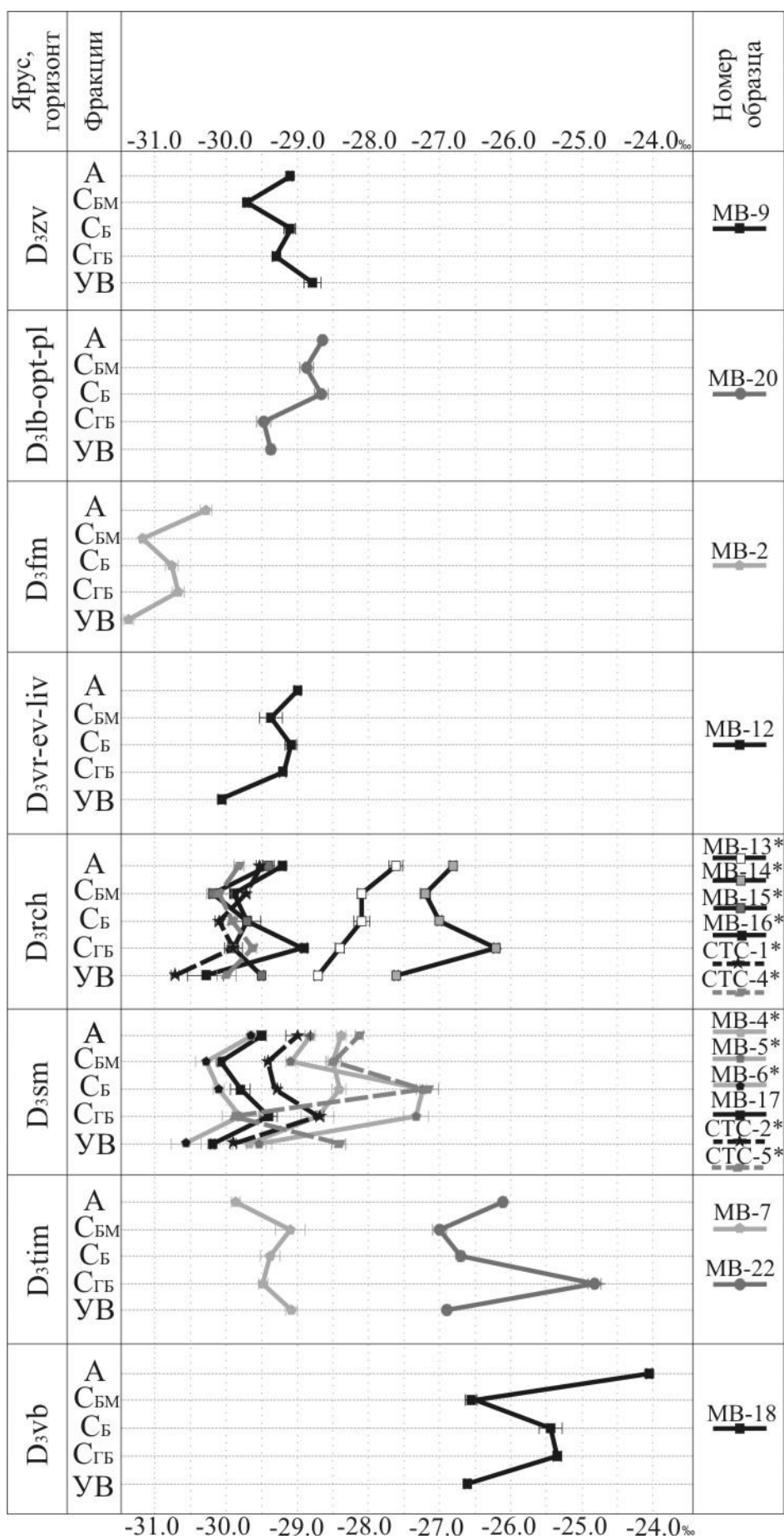


Рис. 5.9. Изотопно-фракционные кривые битумоидов пород девона

Примечание. Скважины:  $\diamond$  – №33,  $\square$  – №34,  $\circ$  – №1001,  $\star$  – 1500,  $\square$  – 20010.

Табл. 5.8. Изотопный состав углерода органического вещества пород девона, их битумоидов и фракций

Образец	Геологический возраст	$\delta^{13}\bar{C}_{\text{Сорг}}$ , ‰	$\sigma_{\text{Сорг}}$ , ‰	$\delta^{13}\bar{C}_{\text{бит}}$ , ‰	$\sigma_{\text{бит}}$ , ‰	Фракции, ‰										$\delta^{13}\bar{C}_{\text{выч}}$ , ‰
						УВ		СГБ		СБ		СБМ		А		
						$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	$\delta^{13}\bar{C}$	$\sigma$	
Мелекеская впадина																
МВ-9	D <sub>3</sub> <sup>zv</sup>	-28.8	0.09	-29.3	0.09	-28.8	0.13	-29.3	0.06	-29.1	0.09	-29.7	0.04	-29.1	0.03	-29.2
МВ-20	D <sub>3</sub> <sup>lb-opt-pl</sup>	-28.3	0.06	-29.1	0.09	-29.4	0.05	-29.5	0.11	-28.7	0.09	-28.9	0.09	-28.7	0.04	-28.9
МВ-2	D <sub>3</sub> <sup>fm</sup>	-29.9	0.07	-30.7	0.04	-31.4	0.08	-30.7	0.09	-30.8	0.09	-31.2	0.03	-30.3	0.08	-30.7
МВ-12	D <sub>3</sub> <sup>vr-ev-liv</sup>	-29.4	0.03	-29.5	0.03	-30.1	0.05	-29.2	0.05	-29.1	0.09	-29.4	0.17	-29.0	0.04	-29.3
МВ-13*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	-27.5	0.04	-27.6	0.07	-28.7	0.04	-28.4	0.03	-28.1	0.11	-28.1	0.05	-27.6	0.09	-27.9
МВ-14*		-26.4	0.09	-26.8	0.09	-27.6	0.03	-26.2	0.04	-27.0	0.03	-27.2	0.08	-26.8	0.04	-26.9
МВ-15*		-29.2	0.07	-29.5	0.08	-29.5	0.03	-29.9	0.13	-29.7	0.05	-30.2	0.05	-29.4	0.08	-29.6
МВ-16*		-28.9	0.08	-29.5	0.05	-30.3	0.25	-28.9	0.03	-29.7	0.20	-29.9	0.05	-29.2	0.05	-29.5
МВ-4*		-28.8	0.06	-28.8	0.04	-29.6	0.24	-28.7	0.24	-28.4	0.10	-28.5	0.09	-28.4	0.06	-28.8
МВ-5*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	-28.5	0.10	-28.5	0.05	-29.7	0.18	-27.3	0.18	-27.2	0.05	-29.1	0.07	-28.8	0.07	-28.7
МВ-6*		-30.2	0.14	-30.2	0.05	-30.2	0.20	-29.8	0.24	-30.1	0.09	-30.3	0.16	-29.7	0.05	-30.0
МВ-17		-29.7	0.04	-29.9	0.09	-30.2	0.03	-29.4	0.12	-29.8	0.15	-30.1	0.05	-29.5	0.07	-29.9
МВ-7	D <sub>3</sub> <sup>tim</sup>	-29.2	0.12	-29.2	0.09	-29.1	0.09	-29.5	0.07	-29.4	0.15	-29.1	0.24	-29.7	0.07	-29.4
МВ-22		-26.8	0.06	-26.9	0.17	-27.7	0.04	-26.1	0.10	-26.7	0.05	-27.1	0.10	-26.1	0.05	-26.7
МВ-18	D <sub>2</sub> <sup>vb</sup>	и.о.	и.о.	-24.7	0.05	-26.5	0.04	-25.2	0.06	-25.4	0.18	-26.4	0.09	-23.9	0.04	-24.9
Северо-Татарский свод																
СТС-1*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	-28.8	0.03	-30.2	0.03	-30.7	0.05	-29.9	0.08	-30.1	0.05	-29.7	0.05	-29.5	0.05	-29.8
СТС-4*		-28.8	0.17	-29.7	0.03	-30.0	0.12	-29.6	0.05	-29.9	0.05	-30.1	0.17	-29.8	0.08	-29.8
СТС-2*		-29.1	0.06	-29.1	0.03	-29.9	0.03	-28.7	0.05	-29.3	0.05	-29.4	0.04	-29.0	0.19	-29.2
СТС-3*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	-28.3	0.07	-29.0	0.24	-29.4	0.10	-28.3	0.05	-28.5	0.05	-29.2	0.19	-29.1	0.05	-29.0
СТС-5*		-27.5	0.14	-28.2	0.07	-28.4	0.10	-29.9	0.03	-27.3	0.15	-28.5	0.10	-28.2	0.05	-28.4
СТС-6		-26.8	0.09	-27.2	0.04	-28.4	0.03	-26.3	0.13	-27.7	0.08	-27.5	0.02	-27.1	0.05	-27.3

*Примечание.* Здесь и далее  $\delta^{13}\bar{C}_{\text{Сорг}}$  – среднее арифметическое значение изотопного состава углерода органического вещества породы. Данные о распределении фракций битумоидов пород представлены в табл. 5.9.



Табл. 5.9. Фракционный состав битумоидов пород девона

Образец	Геологический возраст	Фракции, масс. %				
		УВ	С <sub>ГБ</sub>	С <sub>Б</sub>	С <sub>БМ</sub>	А
Мелекесская впадина						
МВ-9	D <sub>3</sub> <sup>zv</sup>	22.8	9.2	5.1	30.4	32.5
МВ-20	D <sub>3</sub> <sup>lb-opt-pl</sup>	11.6	5.9	5.5	22.7	54.3
МВ-2	D <sub>3</sub> <sup>fm</sup>	12.4	7.7	6.3	27.5	46.1
МВ-12	D <sub>3</sub> <sup>vr-ev-liv</sup>	13.2	8.5	3.6	16.5	58.2
МВ-4*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	10.6	17.3	5.9	23.9	42.9
МВ-5*		11.7	11.4	5.7	24.0	47.2
МВ-6*		12.6	19.3	8.5	23.3	36.3
МВ-17		13.3	7.8	8.7	28.6	41.6
МВ-13*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	11.8	8.5	7.3	19.5	52.9
МВ-14*	D <sub>3</sub> <sup>tim</sup>	13.3	12.1	3.7	17.3	53.6
МВ-15*		10.4	5.0	8.7	17.5	58.4
МВ-16*		10.1	8.8	7.0	22.2	51.9
МВ-7		14.7	10.1	4.6	23.8	46.8
МВ-22	D <sub>2</sub> <sup>vb</sup>	15.3	8.4	5.0	23.5	47.8
МВ-18		16.5	5.7	7.1	18.9	51.8
Северо-Татарский свод						
СТС-1*	D <sub>3</sub> <sup>rch</sup>	10.9	7.8	7.6	21.3	52.4
СТС-4*		8.5	5.5	7.3	15.4	63.3
СТС-2*	D <sub>3</sub> <sup>sm</sup>	14.8	13.7	7.7	27.5	36.3
СТС-3*		9.2	10.4	9.0	26.8	44.6
СТС-5*		16.8	14.0	7.7	20.4	41.1
СТС-6		12.2	2.3	4.9	25.0	55.6

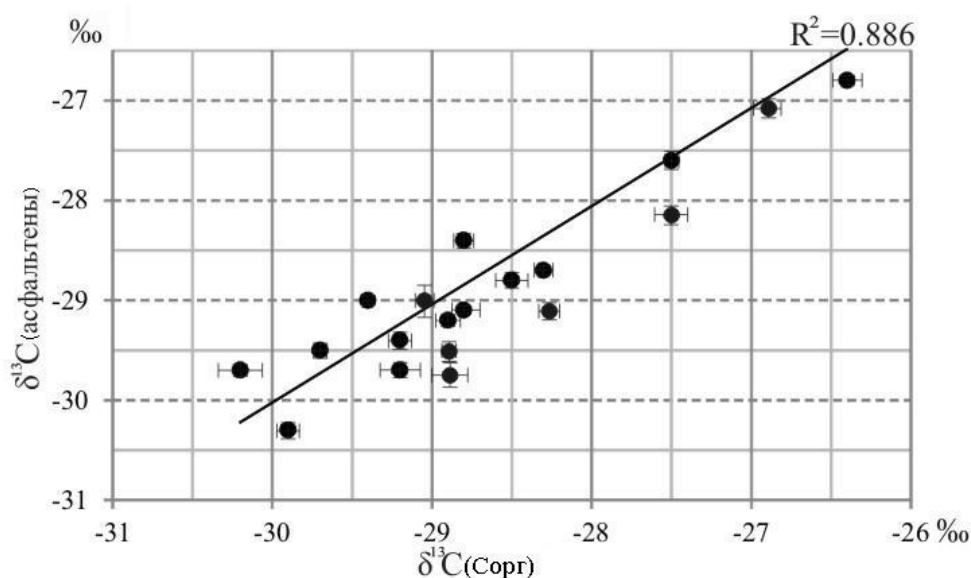


Рис. 5.10. Зависимость значений изотопного состава углерода асфальтенов битумоидов и органического вещества вмещающих пород

Достаточно высокий коэффициент корреляции изотопных составов асфальтенов и органического вещества пород равный 0.89 (рис. 5.10), указывает на сингенетичность изученных битумоидов органическому веществу вмещающих отложений.

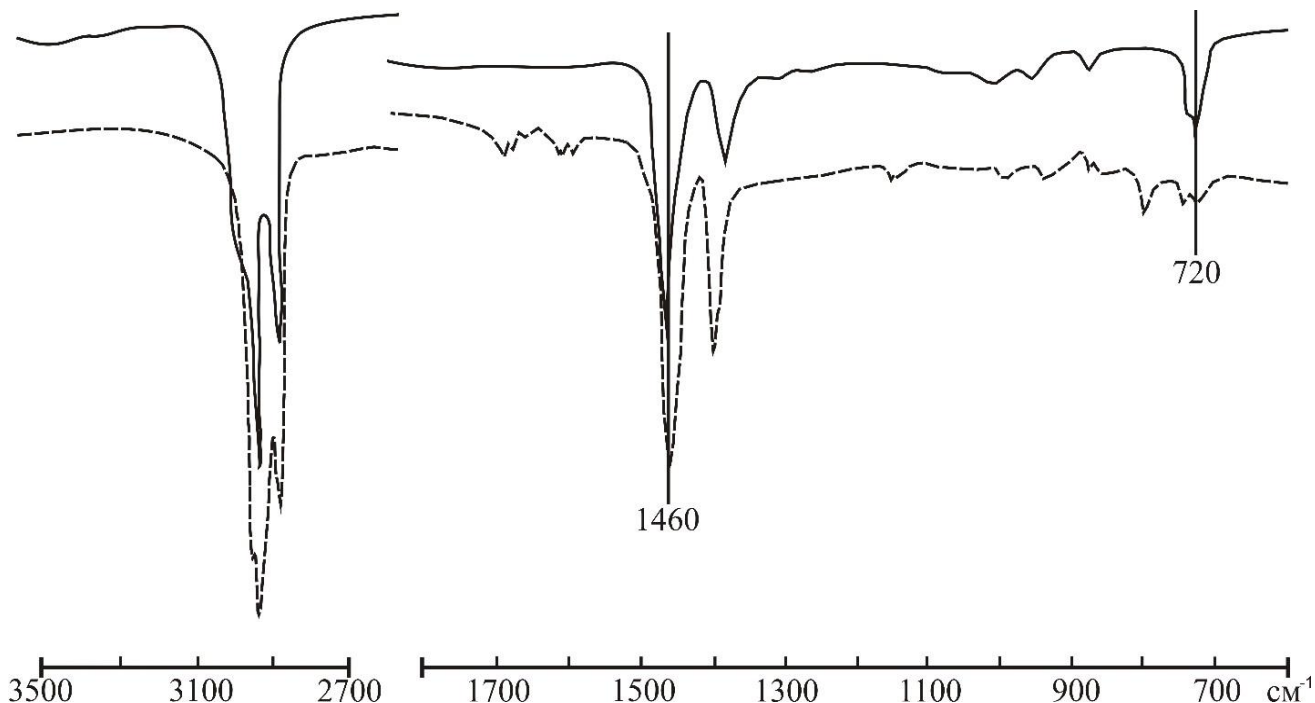




Рис. 5.11. Инфракрасные спектры гексановых фракций

*Примечание.*  – сапропелит, исследованный в работе Л.А. Кодиной и М.П. Богачевой (1991),  – образец МВ-16\*.

Обнаруженное незначительное отличие битумодов пород Татарстана от чистых сапропелей подтвердилось также в результате проведенного под руководством Л.А. Кодиной изучения инфракрасных спектров. Спектры битумоидов доманикоидов Татарстана и их фракций так же, как и сапропелиты голоценовых осадков Черного моря, исследованные в работе Л.А. Кодиной и М.П. Богачевой (1991), демонстрируют ярко выраженный алифатический характер вещества (рис. 5.11). На примере малополярных гексановых фракций доминируют полосы метильных и метиленовых групп, в том числе и в составе длинных алифатических цепочек (области 2920-2860, 1460, 1370, 720  $\text{см}^{-1}$ ). Однако спектры гексановой фракции битумоидов доманикоидов Татарстана имеют дополнительные полосы поглощения в интервалах 1700, 1650-1590 и 1150  $\text{см}^{-1}$ . Данные полосы вероятнее всего

относятся к кислотным группам алифатических кислот (область  $1700\text{ см}^{-1}$ ), а также аминогруппам (области  $1650\text{-}1590$ ,  $1150\text{ см}^{-1}$ ) (Беллами, 1963). На присутствие значительного количества аминогрупп указывают также широкие полосы поглощения, характерные для гексановых фракций битумоидов доманикоидов Татарстана, обнаруженные в интервале  $900\text{-}650\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, повышенное содержание высокоэлектроотрицательных атомов азота и кислорода в битумоидах пород Татарстана в отличие от сапропелитов, как мы полагаем, связано с примесью гумусовых и аквагумусовых веществ.

Существенно, что в рамках проведенного исследования обнаружена достаточно низкая степень зрелости органического вещества пород девона как Мелекесской впадины, так и Северо-Татарского свода. Значения температуры максимального выхода продуктов пиролиза варьируют в диапазоне  $413\text{-}435^\circ\text{C}$ , что указывает на стадию протокатагенеза по классификации Н.Б. Вассоевича (1986) (Espitalie et al., 1985). Недостаточная степень зрелости органического вещества пород девона подтверждается также данными хроматографического анализа (высокие отношения  $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ ,  $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ ) (табл. 5.7) и значениями продуктивного индекса по данным пиролиза (до 0.16) (табл. 5.6), указывающими на низкую степень выработанности керогена исследованных пород.

В результате проведенных изотопно-геохимических исследований обнаружено, что битумоиды разновозрастных отложений девона как Мелекесской впадины, так и Северо-Татарского свода относятся к единому генетическому типу. Органическое вещество исследованных пород образовалось в восстановительных условиях из сапропелевого органического вещества с небольшими примесями гумусового и аквагумусового. Выявлено, что наиболее высокими нефтегенерационными свойствами обладают отложения средне- и верхнефранского яруса и фаменский ярус (доманикоиды) Мелекесской впадины. Однако обнаруженная недостаточная

степень катагенетической зрелости органического вещества данных пород не позволяет предполагать их нефтематеринскую роль.

### **5.3. Кора выветривания и кристаллический фундамент**






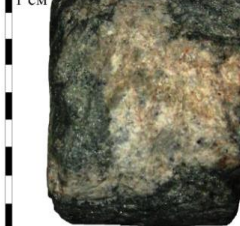
Одним из важных этапов настоящей работы стали петрографическое и изотопно-геохимическое исследования пород коры выветривания и кристаллического фундамента и их углеродистого вещества. Исследование предпринято с целью выявления природы углеродистого вещества архей-протерозойского комплекса и понимания процессов нефтеобразования Татарстана. Изотопно-фракционное изучение сложного геологического объекта проведено впервые (Камалева и др., 2013).

Исследованные скважины вскрывают метаморфический комплекс, представленный гранитоидами и гранитогнейсами, принадлежащими по составу темноцветных минералов к биотит-амфиболовым разновидностям (табл. 5.10). По результатам рентгенографического анализа основными породообразующими минералами гранитогнейсов и гранитоидов являются кислые плагиоклазы, кварц, биотит и рибекит, в качестве примесных – хлорит, микроклин и пирит (рис. 5.12 а).








Полученные результаты петрографических исследований пород архей-протерозойского комплекса показывают, что гранитогнейсы и гранитоиды претерпели различные преобразования. В одних случаях это обусловлено воздействием наложенных гипергенных факторов, в других – гидротермально-метасоматическими процессами (Королев и др., 2012).

В кровельной части пород архей-протерозойского комплекса, на границе с осадочным чехлом, обусловленная наложенными гипергенными процессами, достаточно широко развита зона древних кор выветривания (табл. 5.10). Фактически здесь все плотные биотит-амфиболовые гранитогнейсы и гранитоиды преобразованы местами в слабо сцементированные, рыхлые породы.




Табл. 5.10. Краткая характеристика пород архей-протерозойского комплекса, содержание и изотопный состав их углеродистого вещества

Образец	Средняя глубина отбора образца, м	Краткое литологическое описание	Характеристика зоны	$\bar{C}_{орг}, \%$	$\delta^{13}C_{орг}, \text{‰}$	$\sigma_{Сорг.}, \text{‰}$	Фотография
1	2	3	4	5	6	7	8
Мелекесская впадина							
Скважина № 33							
КФ-1	2314.5	Амфибол-биотитовые гнейсотоналиты	Однородная, аномалий нет	0.026	-26.9	0.17	
КФ-2	2318.0			0.019	-27.4	0.13	
Скважина № 34							
КВ-1	2192.4	Гранат-биотитовые гнейсотоналиты	Однородная, аномалий нет	0.042	-27.4	0.05	
КВ-2	2193.5			0.052	-27.8	0.11	
КВ-3	2194.0			0.045	-28.3	0.05	
КФ-3	2386.5	Пироксен-амфибол-биотитовые кварцевые гнейсодиориты	НизкоградIENTная, проницаемая	0.037	-26.4	0.04	

## Продолжение табл. 5.10

1	2	3	4	5	6	7	8
Северо-Татарский свод Скважина № 20010							
КФ-4	1657.5	Тонко- грубополосча- тые мигматиты	Низкоградиент- ная, проницаемая	0.018	-27.8	0.07	
КФ-5	1660.7		Высокоградиент- ная	0.021	-27.7	0.19	
КФ-6	1781.5	Теневые мигматиты	Низкоградиент- ная, проницаемая	0.016	-28.8	0.18	
КФ-7	1895.0	Тонко- грубополосча- тые мигматиты	Однородная, аномалий нет	0.017	-28.6	0.18	
КФ-8	1916.5	Теневые мигматиты		0.017	-28.7	0.20	
КФ-9	2315.0	Тонко- грубополосча- тые мигматиты	Низкоградиент- ная, проницаемая	0.015	-28.2	0.16	
Скважина № 671							
КВ-4	1609.2	Переотложен- ная кора выветривания гранито- гнейсов кристалличес- кого фундамента	Разуплотненная	0.036	-28.9	0.07	

Окончание табл. 5.10

1	2	3	4	5	6	7	8
Скважина № 673							
КВ-5	1675.0			1.225	-28.8	0.11	
КВ-6	1677.3	Переотложенная кора выветривания гранито-гнейсов кристаллического фундамента	Разуплотненная	0.028	-28.9	0.06	
КВ-7	1679.5			0.032	-28.8	0.13	

*Примечание.* Данные о характеристике зон получены из отчетов (Баратов, 2003 а, б, г).

Согласно результатам рентгенографического анализа, в породах зоны дезинтеграции преобладающим минералом является каолинит, помимо него в заметных количествах присутствуют кварц, микроклин, кальцит и доломит (рис. 5.12 б).

Гидротермально-метасоматические процессы в кристаллическом фундаменте связаны с воздействием эндогенных флюидов как локального, так и регионального характера. Первые выразились в развитии фонового калиево-кремниевого метасоматоза. Его проявления фиксируются в виде серицитизации плагиоклазов, регенерации микроклиновых зерен и окварцевании гранитоидов и гранито-гнейсов. Вторые вызваны внедрением гидротермальных растворов по ослабленным зонам региональных разломов. В процессе своего развития гидротермальные системы формировали наложенную аутигенную минерализацию. Флюиды, с изменяющимися в процессе восходящей миграции физико-химическими параметрами, сформировали в гранито-гнейсах своеобразную минералогическую

зональность. Снизу-вверх по разрезу последовательно сменяют друг друга кварц-мусковитовая → кальцит-хлоритовая → кварц-гематитовая зоны (рис. 5.13).

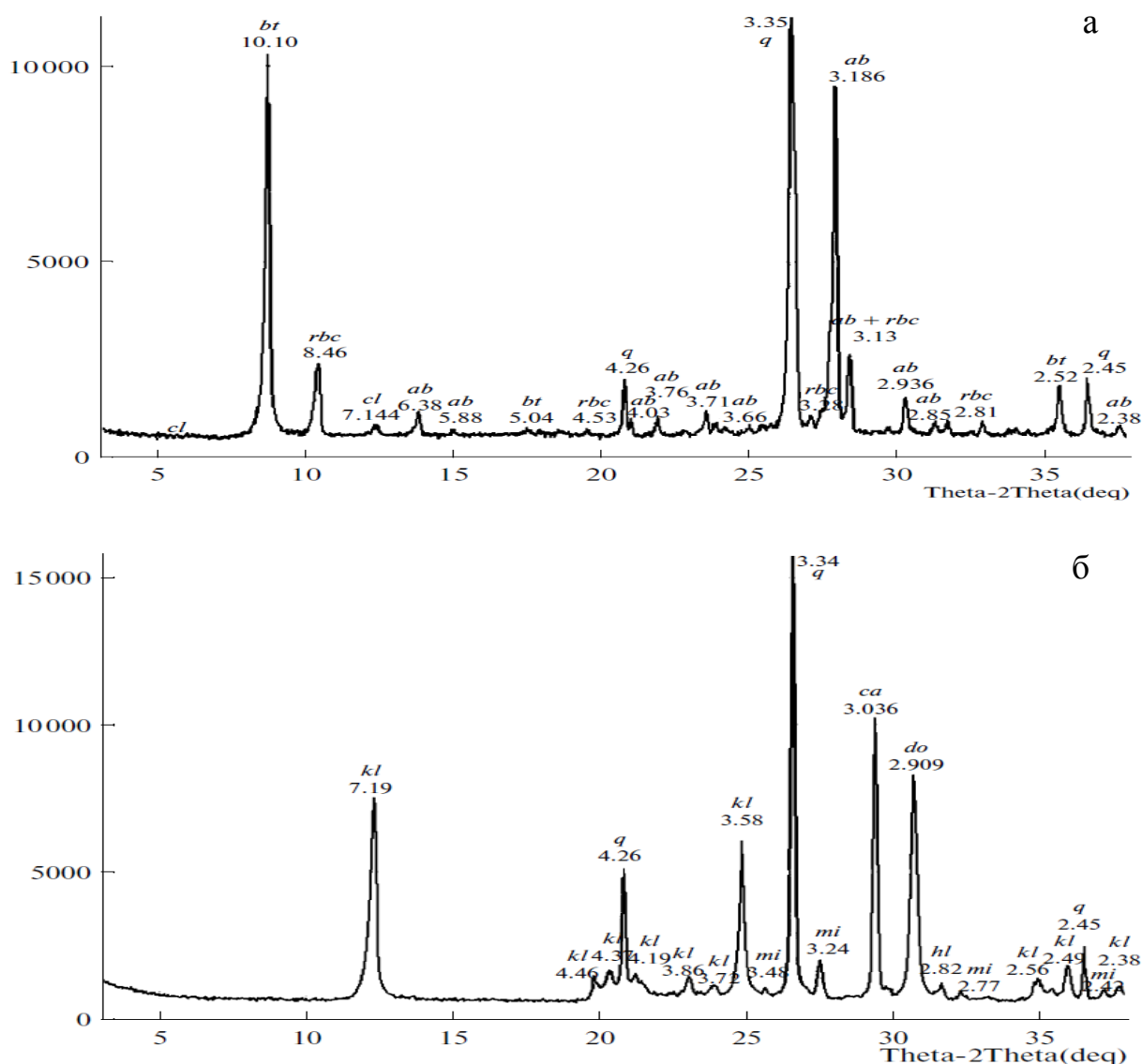
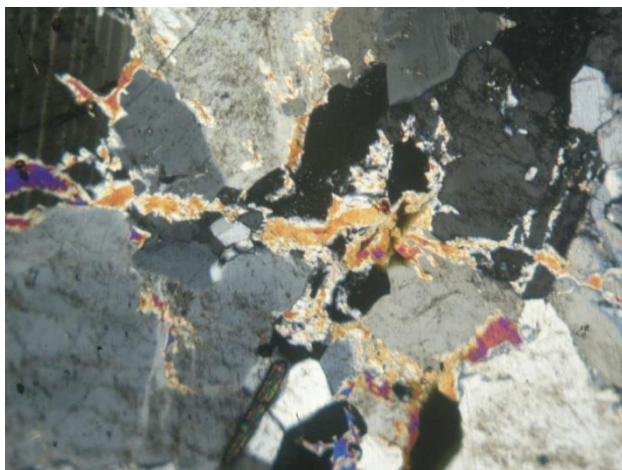


Рис. 5.12. Рентгенографический спектр: а – исходная неизменная порода архей-протерозойского комплекса, б – образец коры выветривания

*Примечание.* Буквенные обозначения минералов: *cl* – хлорит; *bt* – биотит; *rbc* – рибекит; *ab* – альбит; *q* – кварц; *kl* – каолинит; *ca* – кальцит; *do* – доломит; *mi* – микроклин; *hl* – галит.





а



б

Рис. 5.13. Гидротермальная зональность: а – кварц-мусковитовая, б – кварц-гематитовая

По данным петрографического исследования пород архей-протерозойского комплекса не обнаружено следов миграции нефтеподобного вещества ни в виде включений в минералах или примазок по трещинам, ни каких иных следов скопления нефтеподобных флюидов в зонах разуплотнения. Хотя в работе «Глубинные исследования докембрия востока Русской платформы» (1980) утверждается, что в результате проведенных петрографических исследований установлено присутствие битуминозного вещества в трещинах поздней генерации пород кристаллического фундамента Татарстана на глубинах до 2.3 км.

В кристаллическом фундаменте с помощью термометрии в комплексе с геофизическими исследованиями выделены интервалы с неоднородными значениями температуры (повышенными и пониженными) (табл. 5.10). На основании этого рядом авторов (Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности, 1996; Хайретдинов, 2002; Плотникова, 2004) было выдвинуто предположение, что по данным интервалам осуществляется миграция abiогенных углеводородов в осадочный чехол. Для определения содержания общего органического углерода образцы пород кристаллического фундамента как из зон с однородными, так и неоднородными значениями температуры, а также из разуплотненных интервалов коры выветривания исследовали на CHNS/O-анализаторе. В

целом, все образцы характеризуются незначительным содержанием углерода вне зависимости от геотермической зоны отбора и степени разуплотнения (табл. 5.10). Различия зон несущественны в пределах точности измерения прибора. Среднее значение, полученное для образцов пород фундамента, составляет 0.02%. Для образцов коры выветривания содержание углеродистого вещества немного выше и составляет 0.04%. Исключением является образец КВ-5 со значением общего углерода равным 1.225%, что вероятно связано с загрязнением образца на одном из этапов отбора или хранения керна.

По имеющимся в настоящее время немногочисленным опубликованным данным содержание углеродистого вещества в породах кристаллического фундамента Татарстана незначительно и в основном не превышает 0.1%. Тем не менее, по данным Г.П. Каюковой и др. (2009), есть скважины, расположенные на территории Южно-Татарского свода, содержание углерода в породах фундамента которых колеблется в интервале 0.1-0.8%.

Проведенное пиролитическим методом исследование нескольких образцов пород коры выветривания и кристаллического фундамента подтвердило их крайне низкий нефтегенерационный потенциал (табл. 5.11). Причем содержание углеводородов, образовавшихся в ходе пиролиза углеродистого вещества, уменьшается с глубиной и в образце КФ-9, отобранном на глубине 752 м от кровли кристаллического фундамента, составляет 0.01 мгУВ/г<sub>обр.</sub>. Содержание углеводородов в образце коры выветривания КВ-7 немного выше, чем в образцах фундамента, и составляет 0.06 мгУВ/г<sub>обр.</sub>. Полученные данные подтверждают обнаруженное несколько повышенное содержание органического вещества в породах коры выветривания относительно кристаллического фундамента. Значения температуры максимального выхода продуктов пиролиза варьируют в диапазоне 297-509°C. Достаточно широкий разброс температурных значений может быть вызван крайне малым содержанием органического вещества в

исследованных породах. При этом обнаруженная тенденция повышения температурных значений относительно данных, полученных для осадочных образцов пород, указывает на более высокую степень катагенетической преобразованности, а также частичную графитизацию углеродистого вещества пород фундамента. Следы графитизированного вещества обнаружены в породах фундамента сверхглубокой скважины Новоелховской №20009 по данным работы «Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности» (1996).

Табл. 5.11. Результаты пиролитического исследования пород коры выветривания и кристаллического фундамента

Образец	S <sub>1</sub> , мгУВ/ Г <sub>обр</sub>	S <sub>2</sub> , мгУВ/ Г <sub>обр</sub>	S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> , мгУВ/ Г <sub>обр</sub>	PI	T <sub>max</sub> , °C	HI, мгУВ/ гТОС	OI, мгСО <sub>2</sub> / гТОС	ТОС, вес. %
КВ-7	0.01	0.05	0.06	0.17	440	120	586	0.03
КФ-3	0.01	0.04	0.05	0.21	506	200	350	0.02
КФ-4	0.01	0.03	0.04	0.25	509	150	850	0.02
КФ-5	0.01	0.04	0.05	0.20	422	400	600	0.01
КФ-7	0.01	0.03	0.04	0.25	485	300	500	0.01
КФ-9	0.01	0.00	0.01	0.98	297	0	700	0.01

В исследованных породах архей-протерозойского комплекса выявлена достаточно высокая степень окисленности органического вещества. Вариация кислородного индекса 350–850 мгСО<sub>2</sub>/гТОС рассматривается в качестве воздействия окислительной среды при активном гидродинамическом режиме (Эспиталье и др., 1994). Значения водородного индекса исследованных пород также достаточно высоки (120–400 мгУВ/гТОС), за исключением образца КФ-9, в котором органическое вещество практически полностью отсутствует.

Для более детального изучения органического вещества выделены экстракты из трех образцов архей-протерозойского комплекса. Образец КВ-7 отобран из сильно разуплотненного интервала пород коры выветривания; образец КФ-4 – из низкоградиентной проницаемой зоны пород

кристаллического фундамента с незначительной глубины от его кровли; образец КФ-9 – с максимальной глубины проходки скважины (2315 м).

Табл. 5.12. Содержание экстрагированного вещества и результаты хроматографического исследования пород архей-протерозойского комплекса

Образец	Содержание				
	экстрагированного вещества в породе, %	Нч/Ч	Pr/Ph	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>
КВ-7	0.006	0.90	0.3	0.7	0.9
КФ-4	0.005	0.90	0.9	1.0	0.9
КФ-9	0.004	0.94	0.6	1.2	0.7

Из представленной таблицы 5.12 видно, что содержание растворимой фракции в исследованных породах крайне низкое и составляет в среднем 0.005%. При этом количество извлекаемых веществ с глубиной уменьшается.

Во время экстракции образцов растворитель приобрел ярко-желтый цвет, указывающий на присутствие трехвалентного железа в породах. По материалам проведенных гидрохимических исследований отобранных пластовых проб воды параметрических скважин №33, 34, 20010 отмечено высокое содержание трехвалентного железа до 300 мг/дм<sup>3</sup> (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Это обусловлено наличием в разрезе осадочной толщи нижнефранского яруса Волго-Уральского региона пластов, содержащих железные руды (Страхов и др., 1955). Экстракт из коры выветривания кроме того содержал густые белые хлопья, что, по нашему мнению, связано с присутствием в породах заметного количества примесного минерала – галита (Королев и др., 2012).

Масс-спектрометрический анализ изотопного состава углерода вещества исследуемых образцов коры выветривания и кристаллического фундамента показал (табл. 5.10), что в состав пород входит углерод, величины которого варьируют в пределах -28.9÷-26.4‰.

Табл. 5.13. Изотопный состав, массовый процент углерода, экстрагированного вещества пород коры выветривания и кристаллического фундамента и их фракций

Образец	$\delta^{13}\bar{C}_{\text{бит}},$ ‰	$\sigma_{\text{бит}},$ ‰	Фракции															$\delta^{13}C_{\text{выч}},$ ‰
			УВ			СГБ			СБ			СБМ			А			
			$\delta^{13}\bar{C},$ ‰	$\sigma, \text{‰}$	масс. %	$\delta^{13}\bar{C},$ ‰	$\sigma, \text{‰}$	масс. %	$\delta^{13}\bar{C},$ ‰	$\sigma, \text{‰}$	масс. %	$\delta^{13}\bar{C},$ ‰	$\sigma, \text{‰}$	масс. %	$\delta^{13}\bar{C},$ ‰	$\sigma, \text{‰}$	масс. %	
КВ-7	-29.0	0.09	-29.9	0.19	24.0	-29.2	0.14	12.5	-29.0	0.20	10.0	-29.2	0.04	32.5	-30.0	0.11	21.0	-29.4
КФ-4	-29.8	0.15	-29.6	0.02	29.5	-30.9	0.08	12.4	-28.9	0.03	12.3	-29.0	0.05	30.7	-29.7	0.09	15.1	-29.5
КФ-6	-28.4	0.09	-27.9	0.07	47.6	-28.2	0.13	8.4	-27.9	0.05	6.6	-28.4	0.06	27.3	-29.1	0.10	10.1	-28.2

Подвижный компонент углеродистого вещества образцов извлекался экстракцией растворителем из пород в незначительном количестве (10–15%), что указывает на достаточно высокую степень метаморфизации вещества пород архей-протерозойского комплекса (Родионова и Максимов, 1981). При этом его содержание в дебитуменизированных породах архей-протерозойского комплекса оставалось достаточно высоким, заметно обогащаясь тяжелым изотопом углерода. Изотопный сдвиг относительно исходных пород составлял + 0.7‰.

Значения изотопного состава углерода экстрагируемого вещества исследуемых образцов варьируют в интервале  $-29.8 \div -28.4$ ‰ (табл. 5.13), близком к значениям изотопного состава углерода битумоидов пород осадочного чехла Волго-Уральского региона.

В составе разделенных на фракции подвижных компонентов образцов коры выветривания и кристаллического фундамента по соотношению фракций преобладают неполярные соединения (табл. 5.13). На долю высокомолекулярной фракции – асфальтенов, приходится 10.1–21.0 масс.%, в отличие от отложений осадочной толщи, в которых величина асфальтеновой фракции достигает в среднем 48.4 масс.% (табл. 5.9). Такое распределение фракций в углеродистом веществе пород коры выветривания и кристаллического фундамента позволяет предполагать их эмиграционную природу.

Обнаружено различие состава и изотопной характеристики углеродистого вещества коры выветривания и собственно кристаллического фундамента.

Серповидная форма изотопно-фракционной кривой экстрагированного вещества образца КВ-7 (рис. 5.14), характерная для сапропелевого вещества, схожа с базовой формой кривых образцов осадочной толщи Волго-Урала.

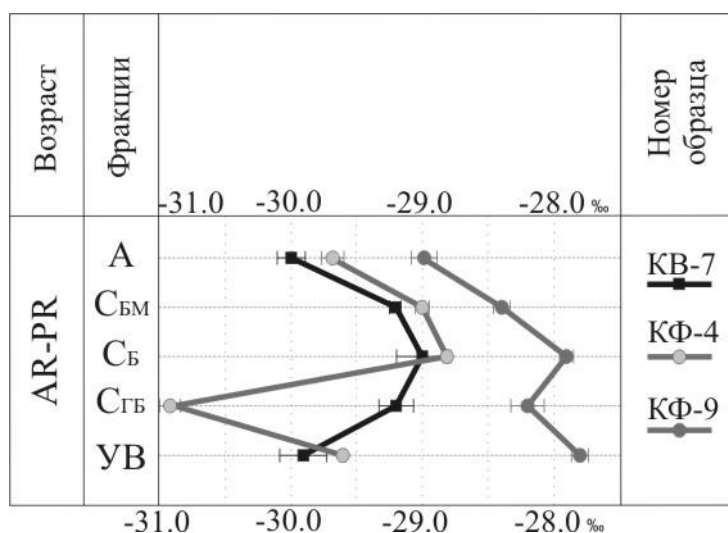


Рис. 5.14. Изотопно-фракционные кривые экстрагированного вещества пород коры выветривания и кристаллического фундамента

Примечание. Образцы: □ – кора выветривания, ○ – кристаллический фундамент.

На хроматограмме гексанового экстракта образца КВ-7, представленной на рисунке 5.15 а, обнаружено присутствие изопреноидов и *n*-алканов ряда C<sub>16</sub>-C<sub>31</sub>, а также низкое значение отношения пристана к фитану (табл. 5.11). В ряду *n*-алканов во всем диапазоне преобладают четные гомологи, особенно в среднемoleкулярной области, с максимумами *n*C<sub>18</sub> и *n*C<sub>20</sub>.

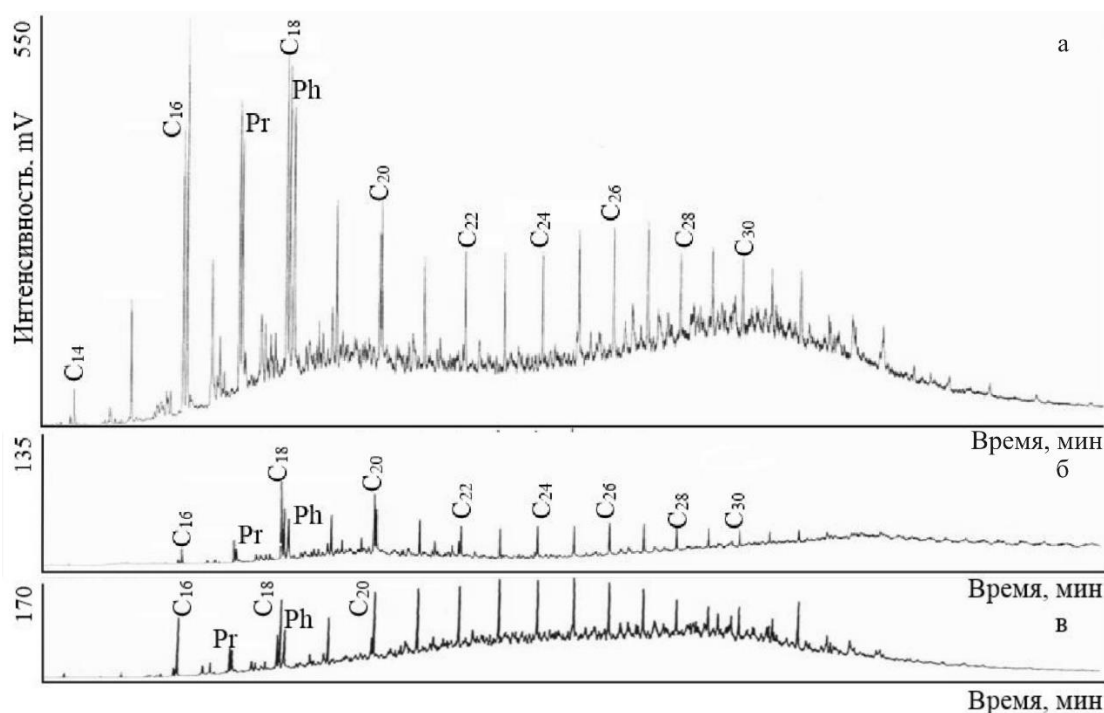


Рис. 5.15. Хроматограммы образцов архей-протерозойского комплекса:  
а - КВ-7, б - КФ-4, в - КФ-9

Поскольку кора выветривания является промежуточным горизонтом между осадочной толщей и кристаллическим фундаментом, проведен хроматографический анализ гексановых экстрактов образцов фундамента, представленный на рисунке 5.15 б, в. Для углеводородов пород кристаллического фундамента обнаружены следы термального воздействия, проявляющиеся в уменьшении пиков высококипящих *n*-алканов и изопреноидов (Петров, 1984).

Изотопно-фракционные кривые экстрагированного вещества образцов кристаллического фундамента, представленные на рисунке 5.14, характеризуются утратой изотопно легких низкомолекулярных фрагментов и обогащением легких изотопов смол и особенно асфальтенов. Выявленная особенность в распределении изотопов углерода по фракциям возникла вследствие достаточно высокой степени термального воздействия. Подобный характер термального воздействия на форму изотопно-фракционной кривой обнаружен в работе Э.М. Галимова и Б. Симоне (Galimov and Simoneit, 1982). Проявление гидротермальной деятельности в исследуемых интервалах фундамента подтверждено результатами проведенного минералого-петрографического исследования (Королев и др., 2012).

В результате впервые проведенного изотопно-геохимического исследования пород коры выветривания и кристаллического фундамента выявлено крайне низкое содержание углеродистого вещества, уменьшающееся с глубиной. Определена миграционная природа вещества данных пород. Обнаружено, что углеродистое вещество исследованных пород подверглось достаточно высокой степени термального воздействия, особенно ярко проявившегося для углеродистых компонентов фундамента.

Сопоставлению и обсуждению полученных результатов посвящена следующая глава.



## Глава 6.

### ПРИРОДА НЕФТИ ТАТАРСТАНА

#### **6.1. Сравнительный анализ изотопных отношений углерода фракций нефтей и битумоидов пород**

Для выявления возможных генетических связей разных форм органического углерода и определения, таким образом, источников нефти Татарстана полученные изотопные отношения углерода определенных фракций нефтей и битумоидов пород соотносились с помощью предложенного в работе М.Г. Фрик (1984) способа сопоставления изотопных кривых. Вычисленная этим способом количественная оценка сходства форм изотопно-фракционных кривых нефтей и битумоидов пород представлена на рисунках 6.1, 6.2 и 6.3 и в таблице 6.1.

Изображенные на рисунках точки представляют собой зависимость значений коэффициента сходства форм изотопно-фракционных кривых нефтей и битумоидов пород для всего исследованного разреза. Данные точки названы корреляционными точками. Корреляционные точки соединены поочередно отрезками, не несущими физического смысла, однако позволяющие мгновенно проследить изменения значений коэффициента сходства для конкретных нефтей в каждом исследуемом интервале. Корреляционные точки образцов нефтей, отобранных из разновозрастных залежей и «аномальных» скважин, отмечены на разных рисунках. Такое разделение выполнено для сохранения возможности сопоставления полученных закономерностей распределения значений коэффициента сходства разных нефтей и определения степени их сходства. Образцы нефтей отложений девонских залежей представлены на рисунке 6.1, каменноугольных – 6.2 и «аномальных» скважин – 6.3. Для удобства восприятия рисунков корреляционные точки были построены не для всех исследованных образцов нефтей, а только для тех, формы изотопно-фракционных кривых которых характеризуются некоторыми различиями.

Количественная оценка сходства форм изотопно-фракционных кривых всех исследованных нефтей и битумоидов пород представлена в таблице 6.1.

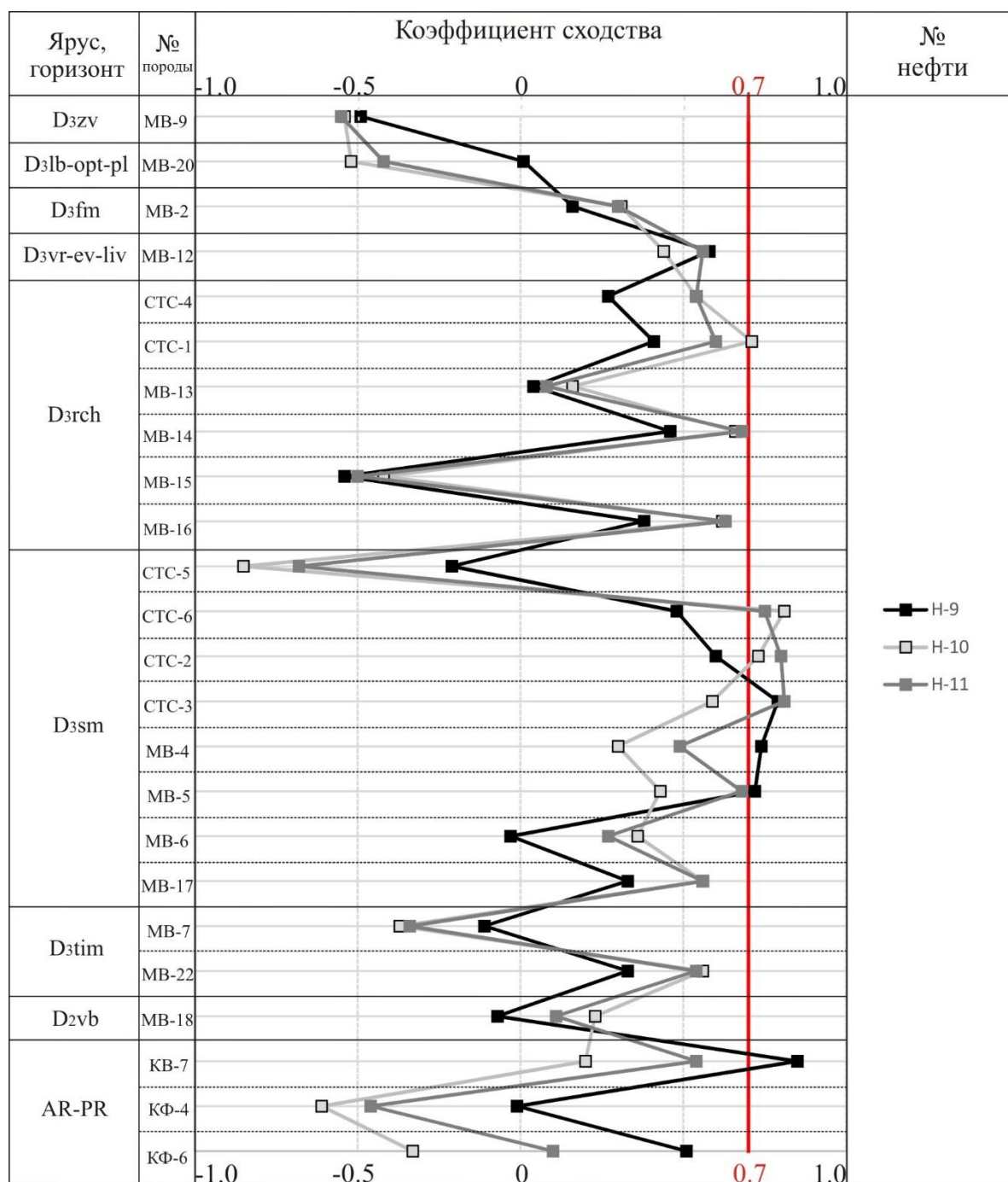


Рис. 6.1. Зависимость значений коэффициента сходства форм изотопно-фракционных кривых нефтей девонских залежей и битумоидов пород

*Примечание.* Здесь и далее красным выделена пограничная линия, соответствующая величине коэффициента сходства 0.7, значения равные или большие которой указывают на сходство изотопно-фракционных кривых.

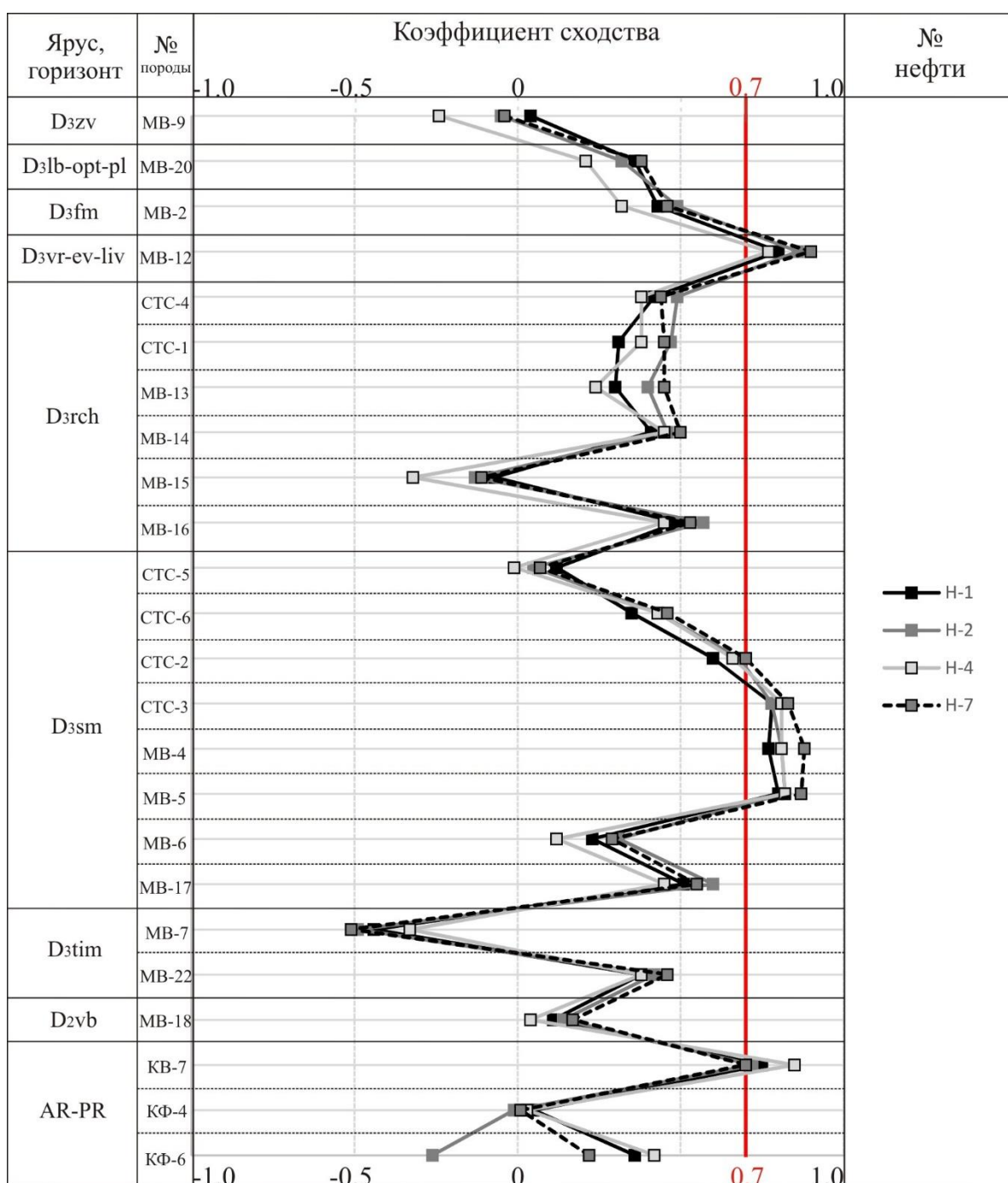


Рис. 6.2. Зависимость значений коэффициента сходства форм изотопно-фракционных кривых нефтей каменноугольных залежей и битумоидов пород

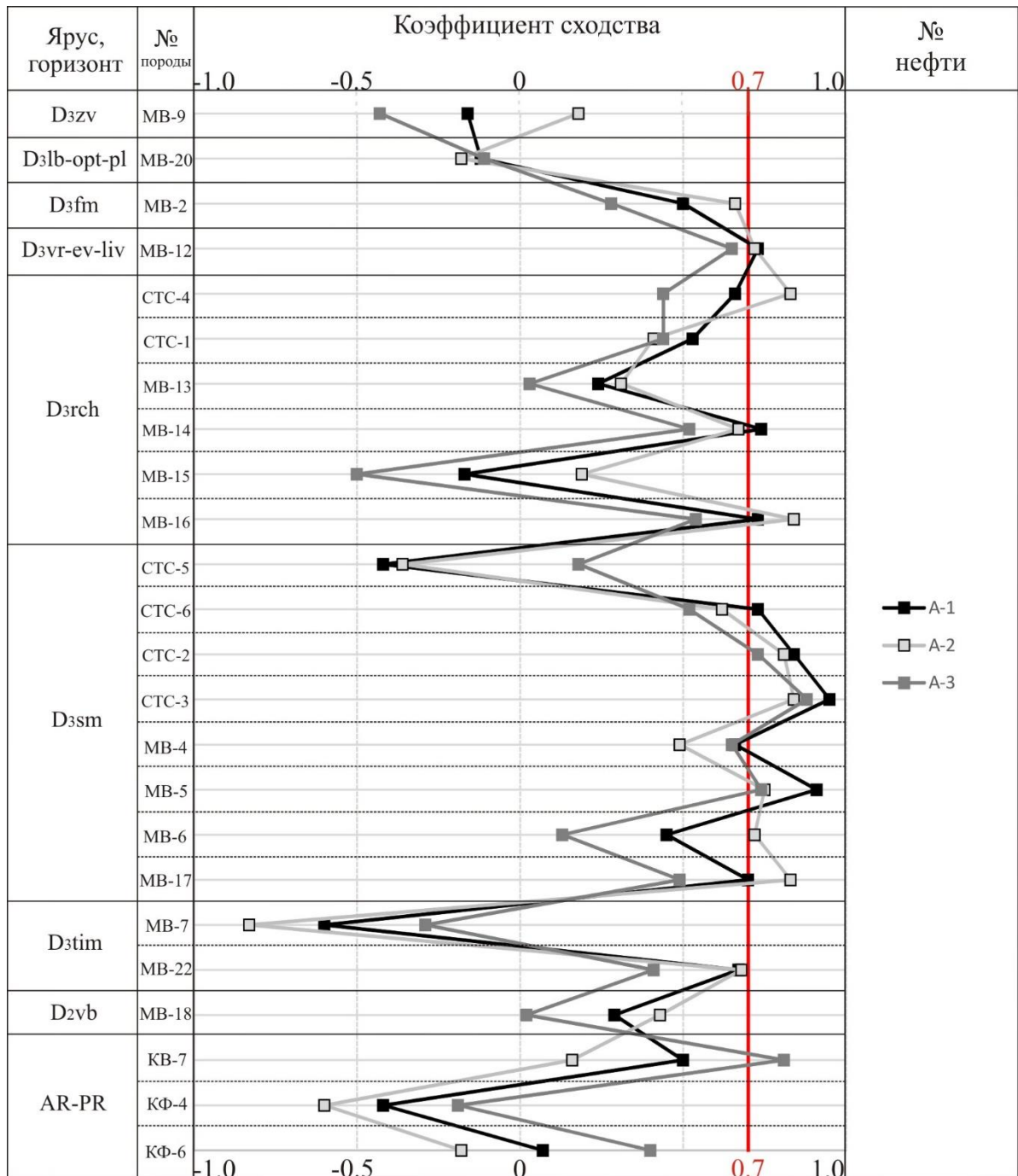


Рис. 6.3. Зависимость значений коэффициента сходства форм изотопно-фракционных кривых нефтей из «аномальных» скважин и битумоидов пород

Табл. 6.1. Количественная оценка сходства форм изотопно-фракционных кривых нефтей и битумоидов пород

		Возраст	$C_2^{ver}$	$C_2^b$	$C_1^{mal-up}$	$C_1^{bb}$	$C_1^{tul}$	$C_1^t$	$D_3^{ps-tim}$	$D_3^{tim}$	$D_3^{rch}$	$D_3^{ps-tim}$	$D_3^{ps}$		
		Нефть	Н-1	Н-2	Н-3	Н-4	Н-5	Н-6	Н-7	Н-8	Н-9	Н-10	Н-11	А-1	А-2
Возраст	Порода														
$D_3^{zv}$	МВ-9	0.04	-0.05	0.04	-0.24	0.04	-0.45	-0.04	0.00	-0.49	-0.54	-0.55	-0.16	0.18	-0.43
$D_3^{lb-opt-pl}$	МВ-20	0.36	0.32	<b>0.77</b>	0.21	<b>0.77</b>	0.30	0.38	0.25	0.01	-0.52	-0.42	-0.12	-0.18	-0.11
$D_3^{fm}$	МВ-2	0.43	0.49	0.04	0.32	0.04	0.10	0.46	0.55	0.16	0.31	0.30	0.50	0.66	0.28
$D_3^{vr-ev-liv}$	МВ-12	<b>0.80</b>	<b>0.86</b>	0.50	<b>0.77</b>	0.50	0.66	<b>0.90</b>	<b>0.92</b>	0.58	0.44	0.56	<b>0.73</b>	<b>0.72</b>	0.65
$D_3^{rch}$	СТС-4	0.42	0.49	-0.15	0.38	-0.15	0.11	0.44	0.59	0.27	0.54	0.54	0.66	<b>0.83</b>	0.44
	СТС-1	0.31	0.47	0.11	0.38	0.11	0.44	0.45	0.50	0.41	<b>0.71</b>	0.60	0.53	0.41	0.44
	МВ-13	0.30	0.40	0.40	0.24	0.40	0.25	0.45	0.48	0.04	0.16	0.08	0.24	0.31	0.03
	МВ-14	0.41	0.46	0.07	0.45	0.07	0.32	0.50	0.58	0.46	0.66	0.68	<b>0.74</b>	0.67	0.52
	МВ-15	-0.07	-0.13	-0.09	-0.32	-0.09	-0.52	-0.11	-0.04	-0.54	-0.42	-0.50	-0.17	0.19	-0.50
	МВ-16	0.49	0.57	-0.09	0.45	-0.09	0.22	0.53	0.66	0.38	0.62	0.63	<b>0.73</b>	<b>0.84</b>	0.54
$D_3^{sm}$	СТС-5	0.12	0.05	0.54	-0.01	0.54	0.04	0.07	-0.05	-0.21	-0.85	-0.68	-0.42	-0.36	0.18
	СТС-6	0.35	0.43	0.02	0.43	0.21	0.35	0.46	0.55	0.48	<b>0.81</b>	<b>0.75</b>	<b>0.73</b>	0.62	0.52
	СТС-2	0.60	0.68	0.12	0.66	0.12	0.50	<b>0.70</b>	<b>0.80</b>	0.60	<b>0.73</b>	<b>0.80</b>	<b>0.84</b>	<b>0.81</b>	<b>0.73</b>
	СТС-3	<b>0.78</b>	<b>0.78</b>	0.36	<b>0.81</b>	0.36	0.62	<b>0.83</b>	<b>0.89</b>	<b>0.79</b>	0.59	<b>0.81</b>	<b>0.95</b>	<b>0.84</b>	<b>0.88</b>
	МВ-4	<b>0.77</b>	<b>0.81</b>	<b>0.76</b>	<b>0.81</b>	0.79	<b>0.82</b>	<b>0.88</b>	<b>0.83</b>	<b>0.74</b>	0.30	0.49	0.66	0.49	0.65
	МВ-5	<b>0.80</b>	<b>0.82</b>	0.53	<b>0.82</b>	0.54	0.67	<b>0.87</b>	<b>0.91</b>	<b>0.72</b>	0.43	0.68	<b>0.91</b>	<b>0.75</b>	<b>0.74</b>
	МВ-6	0.23	0.31	-0.21	0.12	-0.21	-0.14	0.29	0.44	-0.03	0.36	0.27	0.45	<b>0.72</b>	0.13
	МВ-17	0.51	0.60	-0.04	0.45	-0.04	0.22	0.55	0.67	0.33	0.56	0.56	<b>0.70</b>	<b>0.83</b>	0.49
$D_3^{tim}$	МВ-7	-0.44	-0.49	0.05	-0.33	0.05	-0.04	-0.51	-0.63	-0.11	-0.37	-0.34	-0.60	-0.83	-0.29
	МВ-22	0.38	0.42	0.04	0.38	0.04	0.22	0.46	0.55	0.33	0.56	0.54	0.67	0.68	0.41
$D_2^{vb}$	МВ-18	0.11	0.14	-0.06	0.04	-0.06	-0.09	0.17	0.25	-0.07	0.23	0.11	0.29	0.43	0.02
AR-PR	КВ-7	<b>0.75</b>	<b>0.72</b>	0.68	<b>0.85</b>	0.68	<b>0.92</b>	<b>0.70</b>	0.59	<b>0.85</b>	0.20	0.54	0.50	0.16	<b>0.81</b>
	КФ-4	0.05	-0.01	0.61	0.03	0.60	0.23	0.01	-0.17	-0.01	-0.61	-0.46	-0.42	-0.60	-0.19
	КФ-6	0.36	-0.26	0.46	0.42	0.46	0.44	0.22	0.20	0.51	-0.33	0.10	0.07	-0.18	0.40

Примечание. Здесь и в таблице 6.2. полужирным курсивным шрифтом с затемнением отмечены значения коэффициента сходства более 0.7.

На рисунках 6.1-6.3 выделяются корреляционные точки, характеризующиеся высокими положительными (более 0.7) и низкими отрицательными (до -0.85) значениями коэффициента сходства. Примеры корреляций изотопно-фракционных кривых образцов битумоидов пород и нефтей при высоких положительных значениях коэффициента сходства, а также отсутствие корреляций в случае низких или отрицательных значений коэффициента сходства представлены на рисунке 6.4 а, б. Приведенные в качестве примеров сопоставления изотопно-фракционные кривые нефтей и битумоидов пород демонстрируют высокую точность и удобство использованного в работе способа сопоставления изотопных кривых. Так как появляется возможность установления сходства или различия сравниваемых объектов и, соответственно, определения их природы на основании только одного параметра – коэффициента сходства.

Для большинства корреляционных точек по всему исследуемому разрезу обнаруживается определенная закономерность, которая проявляется в наличие нескольких четко выделяющихся интервалов (рис. 6.1-6.3 и табл. 6.1). Данные интервалы характеризуются низкими порой крайне отрицательными и высокими положительными значениями коэффициента сходства вне зависимости от глубины залегания залежей исследуемых нефтей, их стратиграфического возраста или «аномальности» скважин. Низкие и крайне отрицательные значения коэффициента сходства нефтей отмечены для отложений заволжского, речицкого (МВ-15) и тиманского (МВ-7) горизонтов. Высокие положительные значения характерны для большинства образцов пород воронежско-евлановско-ливенского, семилукского горизонтов верхнего девона и образца коры выветривания (КВ-7). Выявленная закономерность подтверждает обнаруженное ранее в работе по многим изотопно-геохимическим параметрам сходство типичных нефтей разновозрастных залежей Татарстана и образцов из «аномальных» скважин. В формальном виде сравнение изотопно-фракционных кривых нефтей представлено в таблице 6.2. Как видно из таблицы 6.2 большинство

нефтей обнаруживает достаточно высокие значения коэффициента сходства. Полученные данные указывают на единый источник углеводородов для исследованных нефтей и, следовательно, отсутствие оснований для предположения иного (абиогенного) источника для нефтей из «аномальных» скважин.

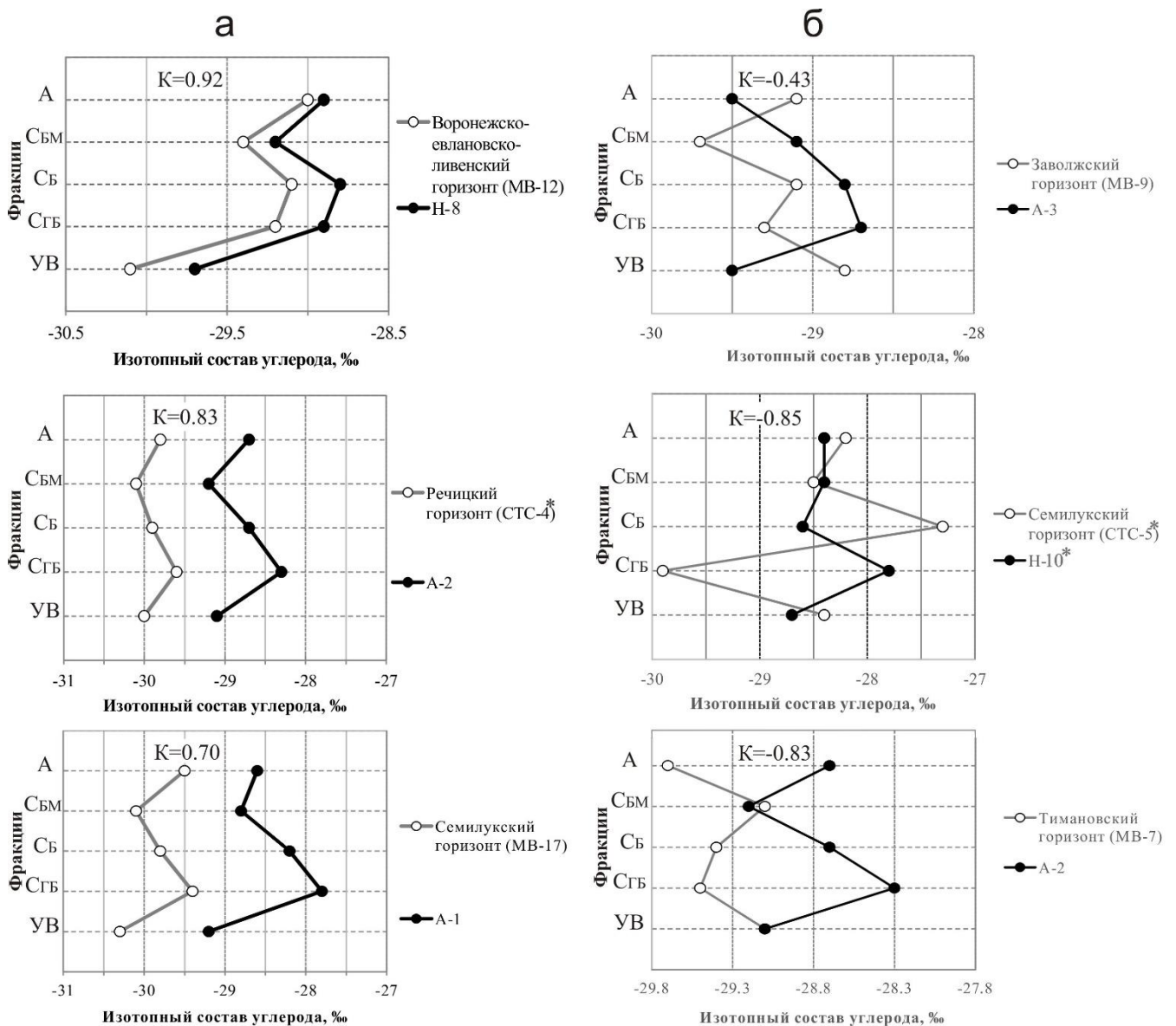


Рис. 6.4. Сопоставление изотопно-фракционных кривых нефтей и битумоидов пород осадочного чехла: а – высокие значения коэффициента сходства, б – низкие

Примечание. Здесь и далее ○ – порода, ● – нефть.

Табл. 6.2. Количественная оценка сходства форм изотопно-фракционных кривых нефтей

Ярус, горизонт →	$C_2^{ver}$	$C_2^b$			$C_1^{mal-up}$		$C_1^{bb}$		$C_1^{tul}$	$C_1^t$	$D_3^{ps-tim}$	$D_3^{tim}$	$D_3^{rch}$	$D_3^{ps-tim}$	$D_3^{ps}$	
↓	Нефть	Н-1	Н-2	Н-3	Н-4	Н-5	Н-6	Н-7	Н-8	Н-9	Н-10	Н-11	А-1	А-2	А-3	
$C_2^{ver}$	Н-1	1.00	<b>0.95</b>	<b>0.92</b>	<b>0.73</b>	<b>0.71</b>	<b>0.90</b>	<b>0.71</b>	<b>0.88</b>	<b>0.80</b>	0.18	0.48	<b>0.71</b>	0.57	<b>0.77</b>	
$C_2^b$	Н-2	<b>0.95</b>	1.00	<b>0.93</b>	<b>0.73</b>	<b>0.70</b>	<b>0.90</b>	0.68	<b>0.91</b>	<b>0.82</b>	0.28	0.52	<b>0.72</b>	0.58	<b>0.77</b>	
	Н-3	<b>0.92</b>	<b>0.93</b>	1.00	<b>0.77</b>	<b>0.75</b>	<b>0.93</b>	<b>0.75</b>	<b>0.97</b>	<b>0.82</b>	0.30	0.55	<b>0.76</b>	0.61	<b>0.80</b>	
$C_1^{mal-up}$	Н-4	<b>0.73</b>	<b>0.73</b>	<b>0.77</b>	1.00	0.57	<b>0.87</b>	0.58	<b>0.72</b>	<b>0.85</b>	0.47	<b>0.78</b>	<b>0.74</b>	0.40	<b>0.93</b>	
$C_1^{bb}$	Н-5	<b>0.71</b>	<b>0.70</b>	<b>0.75</b>	0.57	1.00	<b>0.71</b>	<b>0.99</b>	0.61	<b>0.78</b>	-0.17	0.13	0.30	0.03	0.49	
	Н-6	<b>0.90</b>	<b>0.90</b>	<b>0.93</b>	<b>0.87</b>	<b>0.71</b>	1.00	<b>0.70</b>	<b>0.89</b>	<b>0.90</b>	0.31	0.63	<b>0.74</b>	0.53	<b>0.90</b>	
$C_1^{tul}$	Н-7	<b>0.71</b>	0.68	<b>0.75</b>	0.58	<b>0.99</b>	<b>0.70</b>	1.00	0.62	<b>0.77</b>	-0.17	0.13	0.31	0.03	0.49	
$C_1^t$	Н-8	<b>0.88</b>	<b>0.91</b>	<b>0.97</b>	<b>0.72</b>	0.61	<b>0.89</b>	0.62	1.00	<b>0.73</b>	0.39	0.62	<b>0.84</b>	<b>0.75</b>	<b>0.80</b>	
$D_3^{ps-tim}$	Н-9	<b>0.80</b>	<b>0.82</b>	<b>0.82</b>	<b>0.85</b>	<b>0.78</b>	<b>0.90</b>	<b>0.77</b>	<b>0.73</b>	1.00	0.28	0.56	0.56	0.23	<b>0.80</b>	
$D_3^{tim}$	Н-10	0.18	0.28	0.30	0.47	-0.17	0.31	-0.17	0.39	0.28	1.00	<b>0.84</b>	0.66	0.52	0.52	
$D_3^{rch}$	Н-11	0.48	0.52	0.55	<b>0.78</b>	0.13	0.63	0.13	0.62	0.56	<b>0.84</b>	1.00	<b>0.86</b>	0.61	<b>0.81</b>	
$D_3^{ps-tim}$	А-1	<b>0.71</b>	<b>0.72</b>	<b>0.76</b>	<b>0.74</b>	0.30	<b>0.74</b>	0.31	<b>0.84</b>	0.56	0.66	<b>0.86</b>	1.00	<b>0.83</b>	<b>0.81</b>	
$D_3^{ps}$	А-2	0.57	0.58	0.61	0.40	0.03	0.53	0.03	<b>0.75</b>	0.23	0.52	0.61	<b>0.83</b>	1.00	0.55	
	А-3	<b>0.77</b>	<b>0.77</b>	<b>0.80</b>	<b>0.93</b>	0.49	<b>0.90</b>	0.49	<b>0.80</b>	<b>0.80</b>	0.52	<b>0.81</b>	<b>0.81</b>	0.55	1.00	



Интервалы, характеризующиеся высокими положительными значениями коэффициента сходства в пределах осадочного чехла, обнаружены для битумоидов пород воронежско-евлановско-ливенского и семилукского горизонтов верхнего девона (рис. 6.1-6.3, табл. 6.1). Для некоторых битумоидов пород речицкого горизонта и ряда нефтей также обнаружены значения коэффициента сходства более 0.7. Примеры сопоставления форм изотопно-фракционных кривых битумоидов пород вышеперечисленных горизонтов и исследованных нефтей представлены на рисунке 6.4 а. Помимо сходства изотопно-фракционных характеристик битумоиды пород и нефти характеризуются близкими значениями хроматографического исследования, полученными ранее в работе. Для исследованных объектов характерна генерация морским органическим веществом, накопление и диагенез которого происходили в восстановительной обстановке.

Сходство изотопно-фракционных характеристик нефтей сразу с несколькими битумоидами разновозрастных пород обусловлено генетическим родством органического вещества данных отложений, что подтверждается полученными для них высокими значениями коэффициента сходства (рис. 6.5). С этим выводом согласуются выявленные для пород ранее в работе близкие изотопно-фракционные и геохимические характеристики органического вещества.

Высокие значения коэффициента корреляции исследованных объектов в совокупности с близкими значениями хроматографического анализа указывают на наличие генетической связи битумоидов пород воронежско-евлановско-ливенского, семилукского, речицкого горизонтов осадочной толщи Татарстана и исследованных нефтей.

Однако выявленная по результатам пиролиза (табл. 5.6) низкая степень зрелости органического вещества пород девона ряда скважин, расположенных в пределах Мелекесской впадины и Северо-Татарского свода

на территории Татарстана, не позволяет рассматривать их в качестве нефтематеринских.

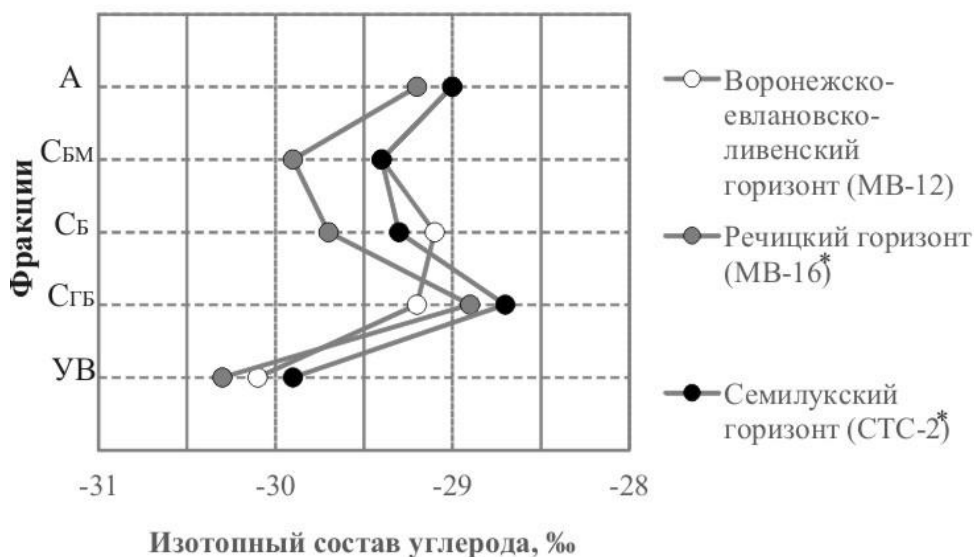


Рис. 6.5. Сопоставление изотопно-фракционных кривых битумоидов  
возможно нефтематеринских пород девона

*Примечание.* Значения коэффициентов сходства:  $K_{\text{МВ-12-МВ-16}^*}=0.74$ ,  $K_{\text{МВ-12-СТС-2}^*}=0.84$ ,  $K_{\text{СТС-2}^*\text{-МВ-16}^*}=0.90$ .

То, что образование нефтей происходило из более катагенетически зрелого органического вещества подтверждается полученным для них изотопно более тяжелым составом углерода фракций, чем для битумоидов исследованных пород (рис. 6.4 а). Хотя по мере нефтеобразования оставшееся в породе органическое вещество должно обогащаться более тяжелым изотопом углерода в отличие от образованных из него нефтей (Галимов, 1973, 1981).

В то же время обнаруженное ранее сходство изотопно-геохимических характеристик органического вещества пород девона на территории Татарстана с таковыми для нефтей позволяет предполагать нефтематеринскую роль их более катагенетически зрелых аналогов.

Как было отмечено ранее, большинство исследованных нефтей характеризуется достаточно высокими значениями коэффициента сходства с экстрагированным веществом породы коры выветривания (до 0.92) (рис. 6.1-6.3 и табл. 6.1). Сходство обусловлено близостью форм их изотопно-

фракционных кривых (рис. 6.6 а), поскольку для вещества коры выветривания также как для некоторых нефтей обнаружена серповидная форма кривой, характерная сапропелевому веществу. Для битумоида коры выветривания выявлено также подобие форм и результатов хроматографического анализа с исследованными нефтями (табл. 5.12).

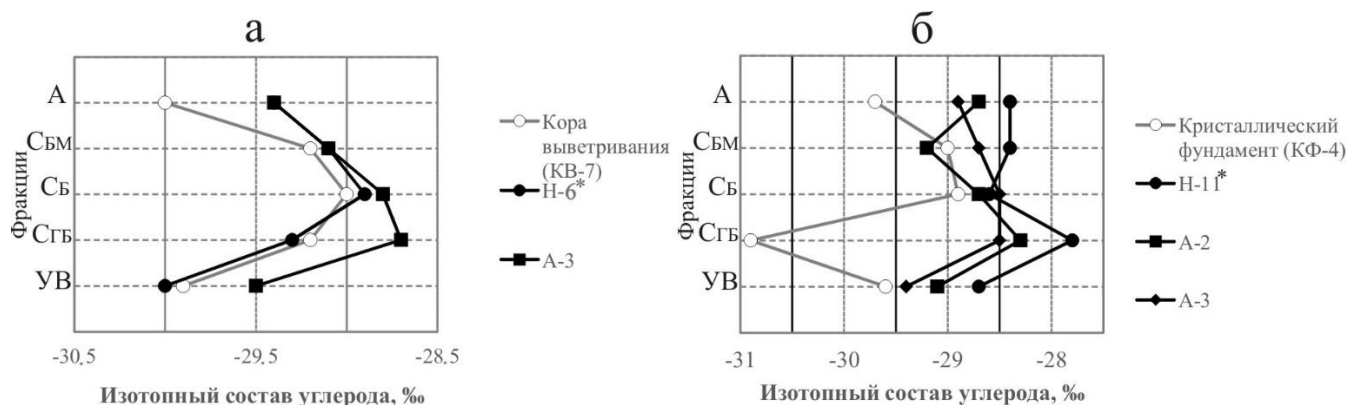


Рис. 6.6. Сопоставление изотопно-фракционных кривых нефтей и экстрагированного вещества пород архей-протерозойского комплекса:

а – кора выветривания, б – кристаллический фундамент

*Примечание.* Значения коэффициентов сходства:  $K_{КВ-7-Н-6^*}=0.92$ ,  $K_{КВ-7-А-3}=0.81$ ,  $K_{КФ-4-Н-11^*}=-0.46$ ,  $K_{КФ-4-А-2}=-0.60$ ,  $K_{КФ-4-А-3}=-0.19$ .

Существенно, что для углеродистого вещества пород кристаллического фундамента, залегающих ниже по разрезу, вне зависимости от глубины отбора не обнаружено корреляций с исследованными нефтями (рис. 6.1-6.3 и табл. 6.1). Величина коэффициента сходства для них варьирует в интервале  $-0.61 \div 0.61$ , со средним значением 0.07. Выявленное отличие форм изотопно-фракционных кривых экстрагируемых компонентов фундамента и нефтей (рис. 6.6 б) обусловлено обнаруженными ранее в работе для углеродистого вещества фундамента по результатам изотопно-геохимического исследования следов термального воздействия.

Отсутствие в исследованных нефтях следов вторичных преобразований характерных для углеводородов фундамента в совокупности с полученными ранее в работе данными о миграционном характере вещества архей-протерозойского комплекса, его крайне низком и уменьшающемся с

глубиной содержания позволило сделать предположение о миграции нафтидов сверху вниз. Вероятно, углеводороды просачивались в сильно разуплотненные породы коры выветривания, а следом и в кристаллический фундамент из нефтенасыщенных осадочных отложений. Обратное, по нашему мнению, вряд ли возможно. Иначе в коре выветривания должны были иметь место настолько сильные процессы преобразования вещества, приводящие к кардинальному изменению изотопно-фракционных кривых, чтобы оно меняло свою форму от той, которая соответствует экстрактам фундамента к той, которую мы наблюдаем для нефтей.

Таким образом, углеродистое вещество коры выветривания и кристаллического фундамента является продуктом порой значительного термального преобразования осадочных нафтидов, но не может быть первично по отношению к ним.

Проведенный сравнительный анализ изотопных отношений углерода фракций нефтей и битумоидов пород осадочного чехла, коры выветривания и кристаллического фундамента позволил получить представление о природе вещества исследуемых объектов. Подтверждено обнаруженное ранее в работе сходство обычных нефтей друг с другом, а также с образцами из «аномальных» скважин, что указывает на отсутствие оснований для предположения иного (абиогенного) источника для нефтей из «аномальных» скважин. Выявлено отсутствие в нефтях следов термального воздействия, характерных для углеродистого вещества пород архей-протерозойского комплекса. На основании чего сделано предположение, что вещество данных пород является продуктом термального изменения осадочных нафтидов и не может быть первичным по отношению к ним. Обнаружена низкая зрелость органического вещества доманикоидов исследованных скважин в пределах Мелекесской впадины и Северо-Татарского свода, не позволяющая рассматривать эти породы в качестве нефтематеринских. Однако выявленное сходство изотопно-фракционных характеристик битумоидов доманикоидов с

такowymi для нефтей позволяет предполагать нефтематеринскую роль их более катагенетически зрелых аналогов.

## **6.2. Источники нефти и процессы формирования месторождений Татарстана**

Большая часть территории Татарстана характеризуется достаточно низкой степенью катагенетической зрелости органического вещества пород доманикоидов (рис. 6.7), что соответствует их небольшой глубине залегания до 2 км и в крайне редких случаях до 2.5 км. Так в работе В.В. Ананьева (2010), исследовавшего доманикоиды Северо-Татарского свода, отмечена градация катагенеза органического вещества пород ПК<sub>3</sub>, что согласуется с данными, полученными в настоящей работе. Достаточно низкие значения катагенетической зрелости доманикоидов (ПК<sub>3</sub>) установлены И.И. Аммосовым (1971) при изучении отражательной способности витринита в пределах Южно-Татарского свода. Аналогичные данные получены пиролитическим методом на приборе Rock-Eval Г.П. Каюковой и др. (2009).

В пределах северной и центральной частей Мелекесской впадины Татарстана в работах Н.С. Гатиятуллина и др. (2005), В.В. Ананьева (2010) методом объемного термического экстрагирования и пиролиза на автоматизированном SR анализаторе установлена стадия катагенеза доманикоидов ПК<sub>3</sub>, соответствующая результатам, полученным в настоящей работе. Зрелость органического вещества доманикоидов Мелекесской впадины Татарстана исследовалась также методом электронного парамагнитного резонанса Р.Р. Хасановым и А.А. Галеевым (2008). Интенсивность сигнала углеводородного радикала растительного ряда после нагрева образца при 350°C увеличивалась не более, чем в два раза, то есть не достигало максимума радикалообразования. Полученные данные указывают на недостаточно высокую степень зрелости углистого вещества доманикоидов.

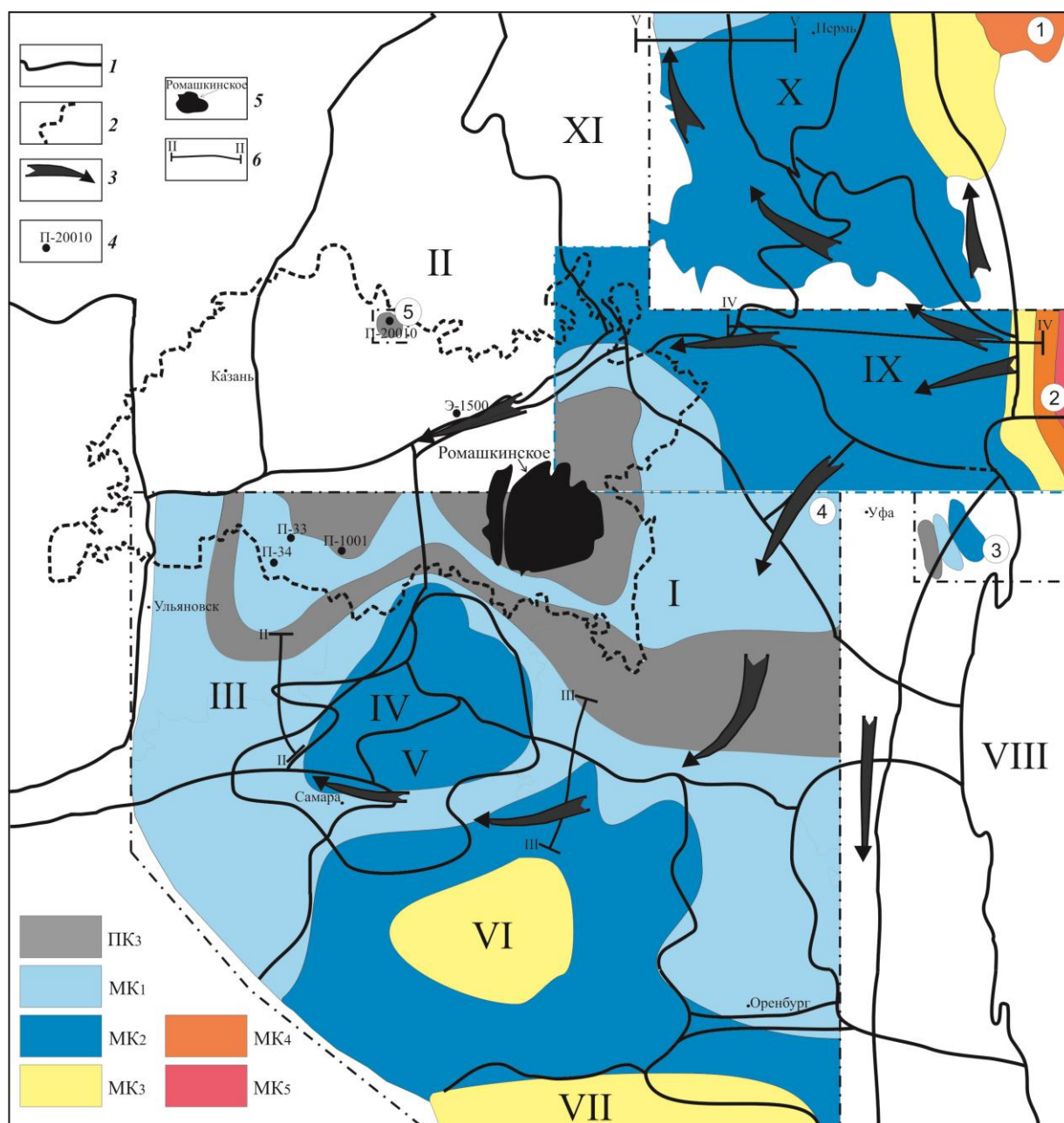


Рис. 6.7. Зональность катагенеза доманикоидов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и движение подземных вод нижнего (докунгурского) комплекса

*Условные обозначения.* 1 – границы тектонических элементов I порядка, 2 – административные границы Татарстана, 3 – направление движения подземных вод, 4 – исследованные в работе скважины, 5 – крупные месторождения Татарстана, 6 – линии геологических профилей, ПК<sub>3</sub> – градации катагенеза.

На карте римскими цифрами обозначены: I – Южно-Татарский свод, II – Северо-Татарский свод, III – Мелекесская впадина, IV – Сокская седловина, V – Радаевская палеовпадина, VI – Бузулукская впадина, VII – Прикаспийская синеклиза, VIII – Уральская складчатая система, IX – Башкирский свод, X – Пермский свод, XI – Верхнекамская впадина. Цифрами в кружках 1–5 отмечены блоки, данные о катагенетической зрелости доманикоидов которых получены из следующих литературных источников: 1 – Т.В. Карасева (1996); 2 – И.И. Аммосов (1971); 3 – Ю.И. Галушкин и др. (2004); 4 – И.И. Аммосов (1971), Е.С. Ларская (1983), Н.С. Гатиятуллин и др. (2005); М.В. Дахнова (2007); В.В. Ананьев (2010); Г.П. Каюкова и др. (2009); 5 – В.В. Ананьев (2010). Данные о направлении движения подземных вод Волго-Уральской нефтегазоносной области получены из работы А.И. Силина-Бекчурина (1949).

Только в пределах южной наиболее погруженной на территории Татарстана части Мелекесской впадины (рис. 3.3) по данным В.В. Ананьева (2010) наблюдается небольшое увеличение катагенетической степени зрелости органического вещества доманикоидов Татарстана, достигающее значения  $МК_1$  (рис. 6.7). Вышеуказанный автор дифференцировал породы из тех же параметрических скважин Мелекесской впадины, которые исследованы в данной работе. Полученные им значения температуры максимального выхода углеводородных продуктов нескольких образцов доманикоидов центральной части Мелекесской впадины (скважины №33, 34) достигают  $443^{\circ}\text{C}$  с вариацией среднего значения в диапазоне  $432\text{-}435^{\circ}\text{C}$ , что соответствует окончанию стадии  $ПК_3$  – началу  $МК_1$ . Полученные данные несколько отличаются от результатов настоящей работы. Имеющиеся результаты позволили В.В. Ананьеву предположить, что доманикоиды наиболее погруженной на территории Татарстана центральной части Мелекесской впадины вошли в зону «нефтяного окна». Такое же предположение высказано в работе М.В. Дахновой (2007) на основании построенной по технологии Н.К. Фортунатовой седиментационной модели средне-верхнефранской формации Мелекесской впадины.

Небольшие отличия в значениях температуры максимального выхода продуктов пиролиза доманикоидов центральной части Мелекесской впадины, полученные в настоящей работе и представленные в статье В.В. Ананьева (2010), по нашему мнению, могли быть вызваны разными причинами. Во-первых, пиролитические исследования, проводимые в данной работе, выполнялись на пиролизаторе типа Rock-Eval 6, тогда как в вышеуказанной работе – на автоматизированном SR анализаторе. Во-вторых, В.В. Ананьев проводил исследование значительно раньше и, соответственно, имел возможность выбора наиболее выразительных интервалов проходки кернового материала данных скважин.

Таким образом, практически на всей территории Татарстана обнаружена степень зрелости органического вещества доманикоидов  $ПК_3$ .

Это указывает на то, что данные отложения не могли быть непосредственно нефтематеринскими для нефтей республики. В то же время установленное увеличение степени зрелости органического вещества доманикоидов в наиболее погруженной на территории Татарстана центральной части Мелекесской впадины с градацией катагенеза, достигающей стадии МК<sub>1</sub>, позволяет предполагать, что источниками исследованных нефтей могли быть доманикоиды, залегающие в более глубоко погруженных отложениях примыкающих депрессий соседних территорий, в том числе и в Мелекесской впадине.

Данные о степени зрелости органического вещества доманикоидов в пределах примыкающих к Татарстану депрессий, расположенных на территориях Ульяновской, Самарской и Оренбургской областей, заимствованы из работ И.И. Аммосова (1971) и Е.С. Ларской (1983). Определение степени преобразованности органического вещества проводилось И.И. Аммосовым с помощью отражательной способности витринита. Е.С. Ларская сопоставляла значения максимальных палеотемператур, палеоглубин и данных о составе органического вещества со шкалой катагенеза.

Обнаружено, что практически вся территория Мелекесской впадины характеризуется невысокими значениями катагенетической зрелости органического вещества доманикоидов (рис. 6.7). Только в направлении ее крайней юго-восточной части, а также в пределах Сокской седловины и Радаевской палеовпадины катагенез пород достигает стадии МК<sub>2</sub>, что обусловлено наблюдаемым здесь погружением отложений доманикоидной формации на глубины до 3 км (рис. 6.8).

По направлению к прибортовой зоне Прикаспийской синеклизы и центральной части Бузулукской впадины катагенез органического вещества доманикоидов достигает стадии МК<sub>3</sub>. Именно в этом направлении установлено погружение осадочного чехла на глубины 3 и более км (рис.6.9).



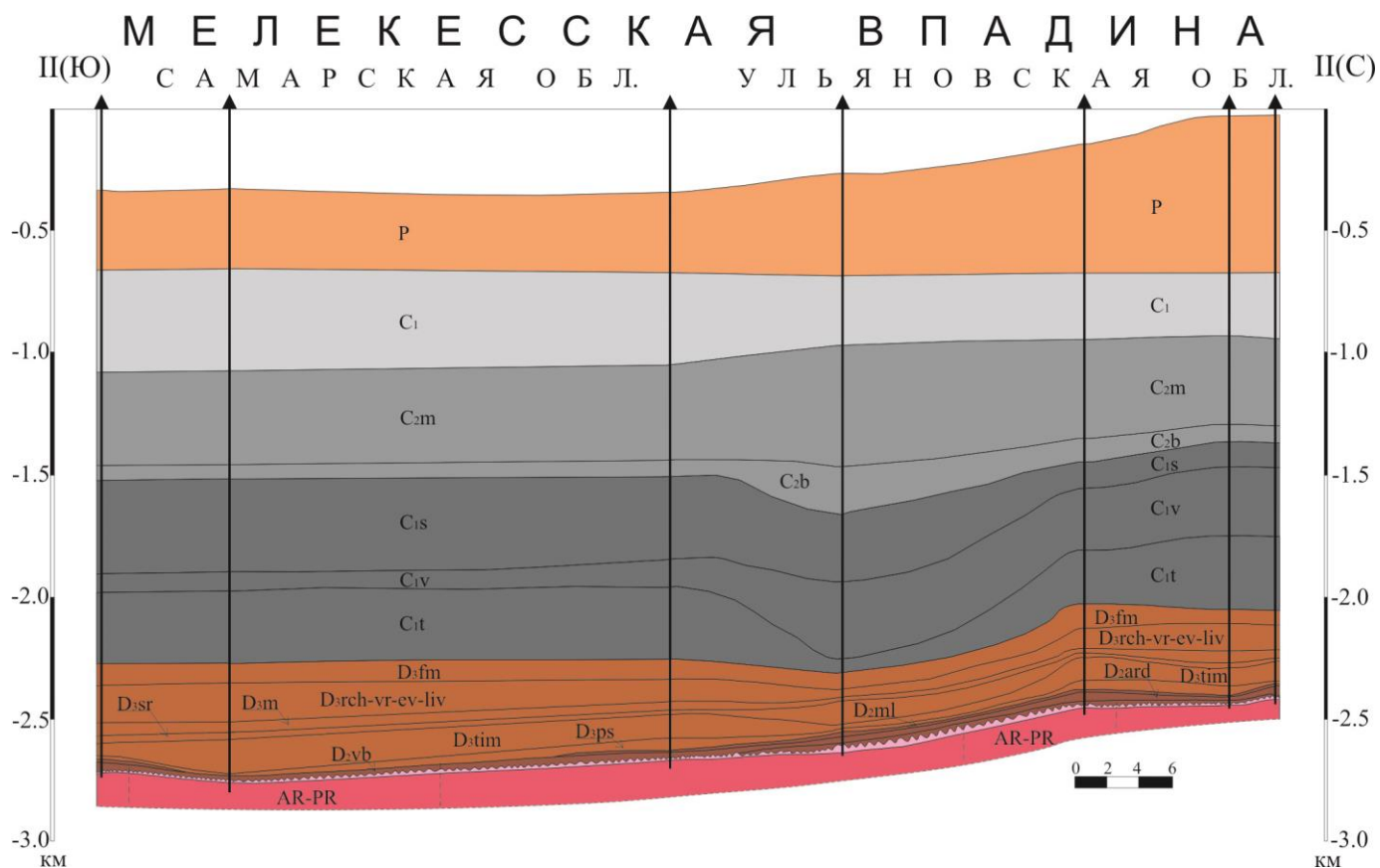


Рис. 6.8. Геологический профиль осевой части Мелекесской впадины по линии II-II (по данным О.В. Кочубенко и Т.М. Сметанниковой (2002))

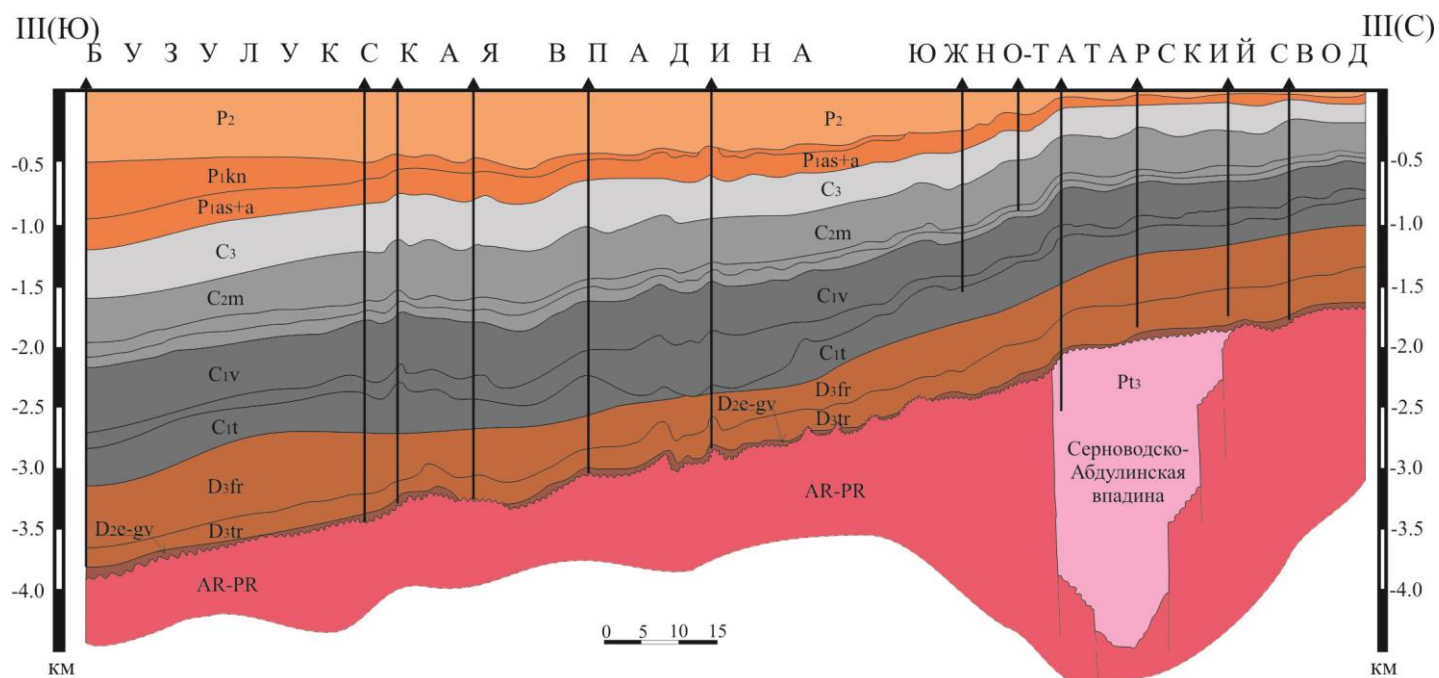


Рис. 6.9. Схематический геологический профиль склоновой части Южно-Татарского свода и северной части Бузулукской впадины по линии III-III (выкопировка из работы И.И. Аммосова (1971))

Значительное повышение стадии катагенеза органического вещества доманикоидов на территории Волго-Уральской нефтегазоносной области обнаружено с приближением к Уральскому складчатому поясу (рис. 6.7). Изучение катагенетической зрелости пород данного региона проводили в разное время И.И. Аммосов (1971), Т.В. Карасева (1996), Ю.И. Галушкин и др. (2004) и др. Т.В. Карасева применяла для этого метод суммарного импульса тепла (метод-СИТ), Ю.И. Галушкин – пакет моделирования ГАЛО.

При приближении к Уральскому прогибу на сравнительно небольшой территории происходит существенное сокращение зональности катагенеза (рис. 6.7) и увеличение глубины погружения осадочных пород (рис. 6.10). Максимальная величина значений катагенетической зрелости органического вещества доманикоидов достигает МК<sub>5</sub> (Аммосов, 1971).

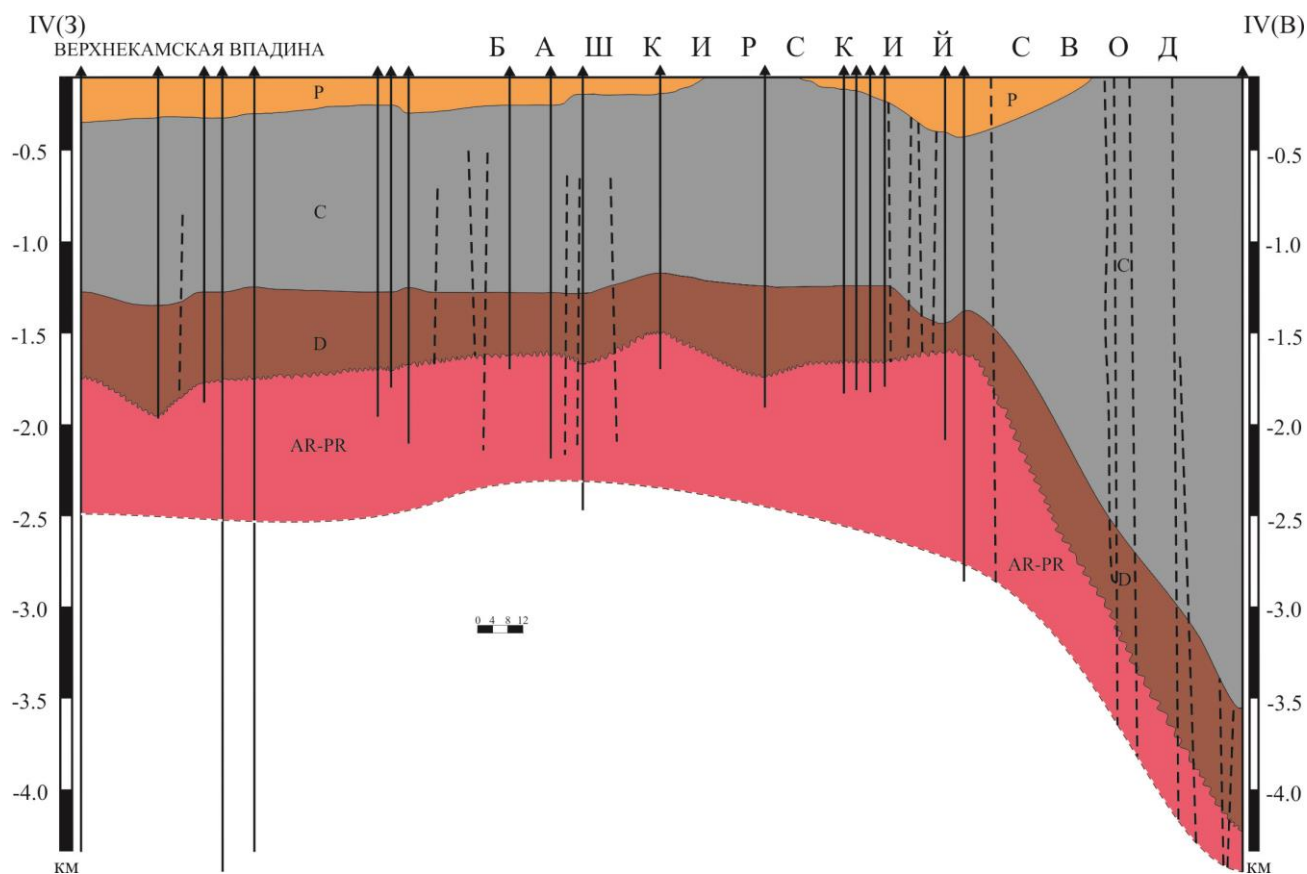


Рис. 6.10. Геологический профиль от Предуральского прогиба до Верхнекамской впадины через Башкирский свод по линии IV-IV (по данным Т.С. Ардашева (2001))

В пределах платформенной части (территория Башкирии и Пермского края), где глубина залегания домикоидов не превышает 2.5 км (рис. 6.11), стадия катагенеза органического вещества варьирует в диапазоне МК<sub>1</sub>-МК<sub>2</sub>.

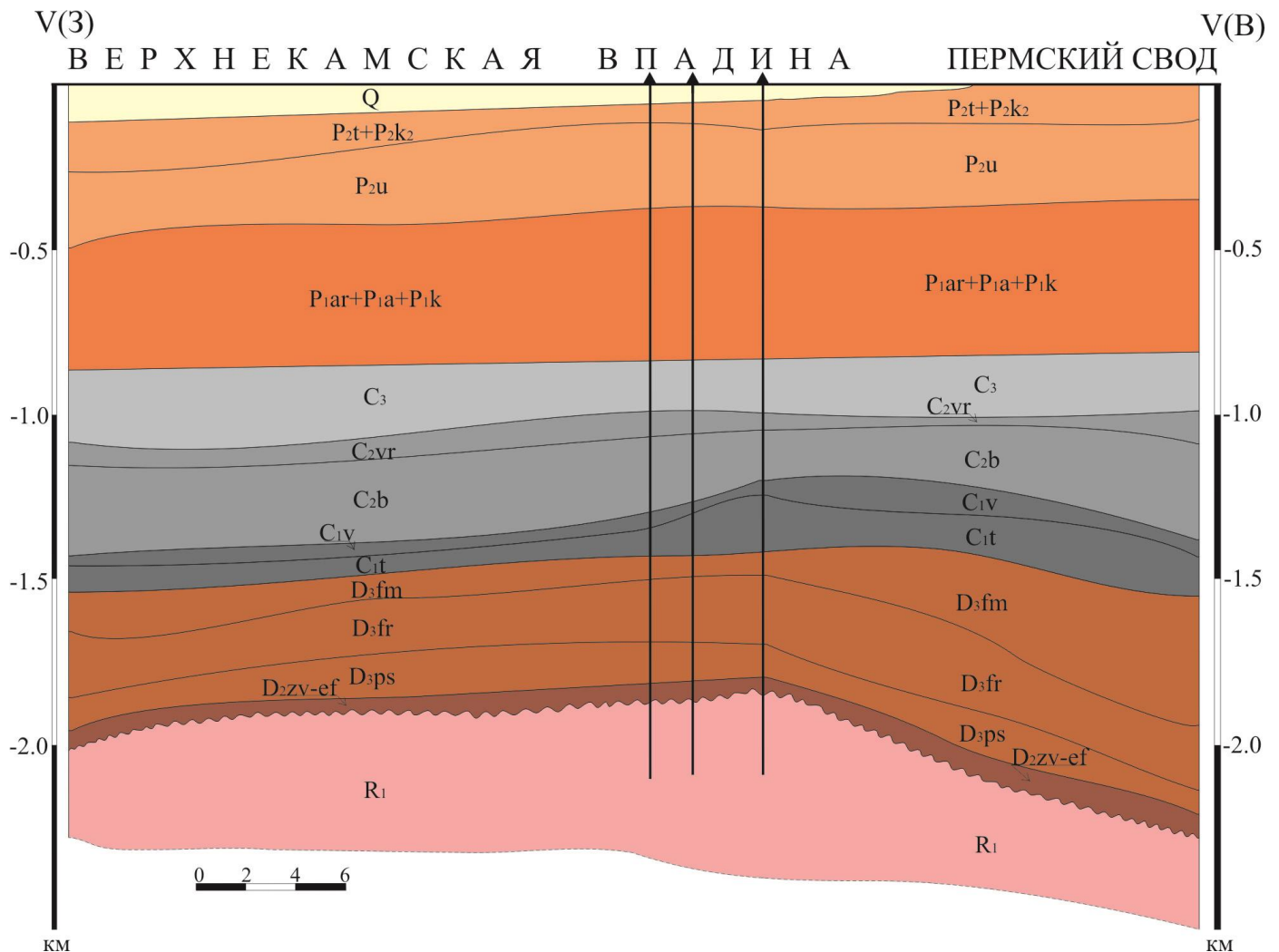


Рис. 6.11. Геологический профиль Верхнекамской впадины и Пермского свода по линии V-V (по данным Ю.М. Александрова (2005))

Таким образом, степень катагенетической зрелости органического вещества домикоидов примыкающих к Татарстану территорий выше, чем в пределах самого Татарстана. Определенные для них значения катагенеза приходятся на главную фазу нефтеобразования. Наибольшие значения катагенеза обнаружены в породах, расположенных в направлении Бузулукской впадины и Предуральяского прогиба.

Интенсивная генерация углеводородов в этих условиях должна была привести к первичной миграции нефти в коллекторы и последующему их перемещению вверх по региональному подъему пластов подземными водами.

Направление движения подземных вод нижнего водоносного комплекса Волго-Уральской нефтегазоносной области подробно изложено в работе А.И. Силина-Бекчурина (1949). Подземные воды Волго-Урала движутся от передовых хребтов Урала, выступающих в качестве областей питания, к областям стока, в качестве которых рассматривают северные и южные части Предуралья, краевого прогиба, Ветлужский прогиб на севере и Прикаспийскую синеклизу на юге (рис. 6.7). Остальная часть территории – область циркуляции подземных вод, движение в которой происходит по отдельным секторам, ограниченными зонами застоя или структурными барьерами. Основным структурным барьером, оказывающим значительное влияние на движение подземных вод, является центральная наиболее приподнятая часть Урало-Волжского свода – Татарский свод (особенно его южная часть). Как видно из представленной схемы 6.7, подземные воды, движущиеся от зоны питания к зонам стока, обходят этот барьер и частично переливаются через него. В связи с этим происходит образование трех основных направлений движения: первое – северное, уходящее с территории Башкирского свода в сторону Ветлужского прогиба, второе – центральное, проходящее через наиболее опущенные части барьера, и третье – южное, проходящее вдоль Прикаспийской синеклизы.

По данным А.И. Силина-Бекчурина (1949) скорость движения подземных вод нижнего водоносного комплекса в пределах Южно-Татарского свода (район Туймазы-Бугуруслан) составляет в среднем  $5.3 \cdot 10^{-4}$  см/сут, что соответствует 0.2 см/г. Естественно, что величина скорости фильтрации неодинакова и зависит от многих параметров, в том числе от показателей вязкости и плотности подземных вод, обусловленных их химическим составом, а также от неоднородности вмещающих пород. Если принять за время вступления в главную фазу нефтеобразования катагенетически зрелых доманикоидов отметку триасового периода (приблизительно 235 млн лет), полученную в работах Ю.И. Галушкина и др. (2004) и М.В. Дахновой (2007), то расстояние, которое способны преодолеть

свободные углеводороды, перемещаемые подземными водами со скоростью фильтрации 0.2 см/г., составляет приблизительно 470 км. Несколько меньшие масштабы (до 150 км) латеральной миграции углеводородов на территории Урало-Поволжья выделены на основании геохимических признаков В.А. Чахмахчевым (1983).

Полученные данные позволяют предполагать, что формирование нефтяных месторождений Татарстана могло осуществляться центральным направлением движения подземных вод в результате перемещения углеводородов доманикоидов, расположенных в пределах погруженной части Уральского прогиба. Поскольку Татарский свод в пределах Волго-Уральской нефегазаносной области является одним из наиболее приподнятых структур, логично предположить, что именно в его пределах сосредоточены наиболее благоприятные условия для аккумуляции мигрирующих углеводородов. Вероятно, важную роль в формировании месторождений Татарстана также играло южное направление движения подземных вод вдоль северной части Бузулукской впадины и сопредельных участков, характеризующихся степенью катагенеза МК<sub>2</sub>.

Подтверждает наше предположение сравнительное изучение углеводородов-биомаркеров в нефтях и органическом веществе пород Татарстана, Оренбургской и Самарской областей, проведенное Г.Н. Гордадзе и В.И. Тихомировым (2005). В результате исследования обнаружена близость значений целого ряда геохимических показателей данных объектов. Нефти наддоманиковых пластов Татарстана, Оренбургской и Самарской областей, к которым авторы причисляют также порой нефти, примыкающих к семилукскому горизонту снизу горизонтов тиманско-пашийских терригенных толщ, относят к единому типу. Данный тип характеризуется средней термической зрелостью. Г.Н. Гордадзе и В.И. Тихомиров предполагают, что наддоманиковый тип нефтей образован из отложений семилукского и речицкого горизонтов, так называемых доманикоидов, с которыми они обнаруживают высокую степень сходства.

Таким образом, природа нефтей Татарстана находит объяснение в рамках осадочно-миграционной теории нефтегазообразования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование с использованием комплексных геохимических методов, включая изотопно-молекулярный метод диагностики источника нефтидов, позволило сопоставить возможные генетические связи разных форм органического углерода как в пределах осадочного чехла, так и в породах коры выветривания и кристаллического фундамента для определения источника нефтей месторождений Татарстана.

На основании экспериментальных данных установлено, что нефти Татарстана относятся преимущественно к единому генетическому типу. Этот тип характеризуется определенной формой изотопно-фракционной кривой, присущей сапропелевому органическому веществу, накопление которого происходило в восстановительной обстановке. Во многих случаях наблюдаем отклонение от типично серповидной формы изотопно-фракционной кривой, которое проявляется в некотором обогащении углерода асфальтенов тяжелым изотопом. Вероятнее всего это связано с примесью гумусовых и аквагумусовых компонентов. Тем не менее, на основе полученных данных можно утверждать, что исследованные нефти имеют своим источником общий нефтематеринский источник.

Впервые проведено изотопно-фракционное исследование нефтей из «аномальных» скважин Миннибаевской площади Ромашкинского месторождения. Установлено, что нефти из «аномальных» скважин близки по изотопно-геохимическим характеристикам как между собой, так и с обычными нефтями Татарстана. Это указывает на единый источник углеводородов для исследованных нефтей и вместе с тем на отсутствие оснований для предположения абиогенного подтока в «аномальные» скважины.

Впервые получены изотопно-фракционные характеристики углеродистого вещества пород коры выветривания и кристаллического фундамента. Обнаружено, что вещество пород архей-протерозойского комплекса подверглось достаточно высокой степени термального

воздействия. Следы вторичных воздействий нашли отражение в характере распределения изотопного состава углерода экстракта фундамента по фракциям и развитию в составе пород наложенной аутигенной минерализации. Отсутствие в нефтях Татарстана следов вторичных преобразований и крайне низкое, уменьшающееся с глубиной содержание углеродистого вещества пород архей-протерозойского комплекса позволяют предполагать, что вещество коры выветривания и кристаллического фундамента является продуктом термального изменения осадочных нефтидов.

Для исследованных битумоидов пород девона Мелекесской впадины и Северо-Татарского свода обнаружен тот же генетический тип, что и для большинства нефтей Татарстана, а именно сапропелевое органическое вещество с незначительной примесью гумусовой и аквагумусовой составляющих. При этом наибольшие значения коэффициента сходства с исследованными нефтями установлены для битумоидов семилукского, речицкого, воронежско-евлановско-ливенского горизонтов, то есть так называемых доманикоидов. Данные породы в пределах Мелекесской впадины характеризуются высокими значениями нефтегенерационного потенциала. Однако обнаруженная недостаточная степень зрелости органического вещества пород исследованных скважин Мелекесской впадины на территории Татарстана не позволяет рассматривать данные отложения в качестве нефтематеринских для нефтей республики.

Органическое вещество доманикоидов, залегающих в более глубоко погруженных отложениях примыкающих к Татарстану территорий, имеют более высокую степень катагенетической преобразованности. Направление и скорость движения подземных вод нижнего водонасыщенного комплекса Волго-Урала в совокупности с установленным временем вступления в главную фазу нефтеобразования катагенетически зрелых доманикоидов позволяют предполагать, что формирование месторождений нефти Татарстана происходило в результате миграции углеводородов из глубоко



погруженных доманикоидов Предуральского прогиба, а также Бузулукской впадины и прилегающих к ним территорий.

В перспективе планируется проведение детальных изотопно-геохимических исследований нефтей и битумоидов доманикоидов, в пределах потенциально нефтематеринских территорий, выделенных в работе.

***В работе защищаются следующие основные положения:***

1. Нефти Татарстана относятся к сходному генетическому типу, вероятно, образованному на разных этапах нефтегенерации из сапропелевого органического вещества с незначительной примесью гумусовой и аквагумусовой составляющих в восстановительных условиях.

2. Изотопно-геохимические характеристики нефти из «аномальных» скважин Миннибаевской площади Ромашкинского месторождения близки между собой и с обычными нефтями, в связи с чем отсутствуют основания для предположения абиогенного источника углеводородов.

3. Углеродистое вещество пород коры выветривания и кристаллического фундамента несет следы термального воздействия. Исследованное вещество может являться продуктом термального разложения осадочных нафтидов.

4. Основная масса битумоидов пород девонского возраста Мелекесской впадины и Северо-Татарского свода (доманикоиды) относится к тому же генетическому типу, что и исследованные нефти. Выявленная низкая степень катагенетической зрелости органического вещества не позволяет рассматривать доманикоиды в пределах Татарстана в качестве нефтематеринских.

5. Выдвинуто предположение о формировании месторождений Татарстана в результате миграции углеводородов из наиболее погруженных и катагенетически зрелых доманикоидных отложений Предуральского прогиба, Бузулукской впадины и прилегающих к ним территорий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Ю.М. Отчет «Региональные сейсмические исследования геологического строения западной части Пермской области с целью выявления нефтегазоперспективных зон». – Пермь, 2005. – 131 с.
1. Аммосов И.И. Отчет «Сопоставление стадий катагенеза и нефтегазоносности осадочных пород на примерах отдельных нефтегазоносных районов Европейской части СССР». – М., 1971. – 232 с.
2. Ананьев В.В. Качественная оценка нефтематеринского потенциала семилукско-речицких отложений в пределах Татарстана // Георесурсы. – 2010. – №3(35). – С. 30-33.
3. Ардашев Т.С. Отчет «Комплексные геофизические работы по объекту «Региональный профиль через Башкирский свод». Сейсморазведка МОГТ-2D, гравиразведка, магниторазведка». – Уфа, 2001. – 148 с.
4. Баженова О.К., Баженова Т.К. Происхождение нефти – фундаментальная проблема геологии (современное состояние проблемы) // Литология и полезные ископаемые. – 2008. – №5. – С. 541-552.
5. Балашов Б.П., Мухамадиев Р.С., Могилатов В.С., Андреев Д.С. и др. Оконтуривание залежей углеводородов с использованием зондирований вертикальными токами // Геофизика. – 2011.– №1. – С. 61-66.
6. Баратов А.Р. Отчет «Бурение двух параметрических скважин в центральной зоне Усть-Черемшанского прогиба (скважина №33 Алькеевская)». – Казань, 2003 а. – 221 с.
7. Баратов А.Р. Отчет «Бурение двух параметрических скважин в центральной зоне Усть-Черемшанского прогиба (скважина №34 Кузнечихинская)». – Казань, 2003 б. – 331 с.
8. Баратов А.Р. Отчет «Бурение двух параметрических скважин на Трудолюбовском и Новоелховском участках (скважина №1001 Трудолюбовская)». – Казань, 2003 в. – 210 с.
9. Баратов А.Р. Отчет «Бурение опорно-параметрической скважины на Кукморском выступе Северо-Татарского свода (скважина № 20010-

Кукморская, проектная глубина 2500 м, проектный горизонт архей-протерозой)». – Казань, 2003 г. – 175 с.

10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 591 с.

11. Белоконь Т.В., Горбачев В.И., Балашова М.М. Строение и нефтегазоносность рефейско-вендских отложений востока Русской платформы. – Пермь: ИПК «Звезда», 2001. – 108 с.

12. Богачева М.П., Галимов Э.М. Внутримолекулярное распределение изотопов углерода в хлорофилле и гемине // Геохимия. – 1979. – №8. – С. 1166-1172.

13. Богородская Л.И., Голышева С.И., Конторович А.Э. Распределение стабильных изотопов углерода в органическом веществе различной генетической природы // Тезисы докладов VIII Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. – М.: ГЕОХИ, 1980. – С. 29-32.

14. Брод И.О., Еременко Н.А. Основы геологии нефти и газа / Под ред. М.М. Чарыгина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1953. – 400 с.

15. Валеев Р.Н. Авлакогены Восточно-Европейской платформы. – М.: Недра, 1978. – 152 с.

16. Вассоевич Н.Б. Избранные труды. Геохимия органического вещества и происхождение нефти / Отв. ред. В.Е. Хаин. – М.: Наука, 1986. – 368 с.

17. Виноградов А.П., Вдовыкин Г.П. Высокомолекулярное органическое вещество углистых хондритов // Геохимия. – 1964. – №9. – С. 843-848.

18. Виноградов А.П., Галимов Э.М., Кодина Л.А., Генералова В.Н. Внутримолекулярное распределение изотопов углерода как критерий биологического или небιологического происхождения органических соединений // Геохимия. – 1976. – №7. – С. 1068-1074.

19. Ву В.Х., Серебренникова О.В., Савиных Ю.В., Стахина Л.Д. Геохимические характеристики нефтей и рассеянного органического

вещества пород фундамента месторождения Белый Тигр (Вьетнам) // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №4. – URL: <http://www.science-education.ru/pdf/2012/4/125.pdf>

20. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов. – М.: Недра, 1968. – 226 с.

21. Галимов Э.М. О связи коэффициента разделения изотопов с константами равновесия реакций изотопного обмена углерода в углеводородных системах // Журнал физической химии. – 1971. – №45. – С. 1187-1191.

22. Галимов Э.М. Метод изотопических связей. Применение в биохимии и геохимии // Тезисы докладов IV Всесоюз. Симпоз. по применению стабильных изотопов в геохимии. – М.: ГЕОХИ. – 1972. – С. 3-5.

23. Галимов Э.М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. – М.: Недра, 1973. – 384 с.

24. Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. – М.: Наука, 1981. – 247 с.

25. Галимов Э.М. Принцип аддитивности в изотопной термодинамике // Геохимия. – 1982. – №6. – С. 767-783.

26. Галимов Э.М. Изотопный метод выявления нефтематеринских отложений на примере месторождений ряда регионов СССР // Известия АН СССР. – 1986. – №4. – С. 3-21.

27. Галимов Э.М. Природа глобальных вариаций изотопного состава углерода в биосфере // Геохимия. – 1999. – №8. – С. 787-803.

28. Галимов Э.М., Петерсилье И.А. Об изотопном составе углерода углеводородных газов и CO<sub>2</sub>, содержащихся в щелочных изверженных породах Хибинского, Ловозерского, Иллимауссакского массивов // Доклады АН СССР. – 1967. – Т.176. – №4. – С. 914-917.

29. Галимов Э.М., Кодина Л.А. Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах дна Мирового океана – М.: Наука, 1982. – 228 с.
30. Галимов Э.М., Фрик М.Г. Изотопный метод диагностики нефтематеринских отложений // Геохимия. – 1985. – №10. – С. 1474-1484.
31. Галимов Э.М., Поляков В.Б. О термодинамически упорядоченном распределении изотопов углерода в биогенных геохимических объектах // Геохимия. – 1990. – №9. – С. 1232-1240.
32. Галушкин Ю.И., Яковлев Г.Е., Куприн В.Ф. Эволюция катагенеза и реализация углеводородного потенциала органического вещества рифейских и вендских отложений Западного Башкортостана: численные оценки // Геохимия. – 2004. – №1. – С. 82-93.
33. Гатиятуллин Н.С., Тарасов Е.А., Ананьев В.В. Оценка перспектив нефтегазоносности палеозойских отложений Мелекесской впадины // Разведка и охрана недр. – 2005. – №2-3. – С. 39-43.
34. Геологическое строение СССР / Под ред. Н.А. Беляевского и др. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по геологии и охране недр, 1958. – Т.2. – 331 с.
35. Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника / Под ред. Б.В. Бурова. – М.: ГЕОС, 2003. – 402 с.
36. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2-х частях. Ч.1.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 582 с.
37. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. – Л.: Недра, 1971. – 140 с.
38. Глубинные исследования докембрия востока Русской платформы / Под ред. Р.Х. Муслимова. – Казань: Татарское книжное изд-во, 1980. – 176 с.

39. Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ-биомаркерам) // Геохимия. – 2005. – №11. – С. 1208-1223
40. Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана // Нефтехимия. – 2007. – Т.47. – №6. – С. 422-431.
41. Горюнова Л.Ф. Особенности строения и оценка перспектив нефтегазоносности верхнедевонско - нижнекаменноугольного нефтегазоносного комплекса Мелекесской впадины: дисс. канд. геол.-минерал. наук. – М., 2009. – 150 с.
42. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Егоркин А.В., Плотникова И.Н. и др. Согласованность геофизических, геохимических и флюидодинамических данных как аргументация глубинности углеводородообразующих систем // Георесурсы. – 2002. – №4(12). – С. 33-37.
43. Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти // ДАН. – 2009. – Т.425. – №2. – С. 223-227.
44. Губкин М.И. Учение о нефти / Отв. ред. А.А. Трофимук, М.И. Варенцов. – 3-е изд. – М.: Наука, 1975. – 384 с.
45. Дахнова М.В. Применение геохимических методов исследований при поисках, разведке и разработке месторождений углеводородов // Геология нефти и газа. – 2007. – №2. – С. 81-89.
46. Добрянский А.Ф. Химия нефти. – Л.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1961. – 224 с.
47. Доленко Г.Н. Происхождение нефти и газа и нефтегазоаккумуляция в земной коре. – Киев: Наукова думка, 1986. – 136 с.
48. Донцов В.В., Лукин А.Е. Об эндогенных факторах формирования нефтяных залежей в кристаллическом фундаменте Кылулонгской впадины на шельфе южного Вьетнама // ДАН. – 2006. – Т.407. – №1. – С. 64-67.
49. Еременко Н.А. Геология нефти и газа. – М.: Недра, 1968. – 385 с.

50. Зайдельсон М.И., Суровиков Е.Я., Казьмин Л.Л., Вайнбаум С.Я. и др. Особенности генерации, миграции и аккумуляции УВ доманикоидных формаций // Геология нефти и газа. – 1990. – №6. – С. 3-10.

51. Камалеева А.И., Кодина Л.А., Власова Л.Н., Галимов Э.М. Исследование органического углерода в породах кристаллического фундамента и коры выветривания Татарстана // Геохимия. – 2013. – №1. – С. 16-26.

52. Камалеева А.И., Кодина Л.А., Власова Л.Н., Богачева М.П., Галимов Э.М. «Аномальные» нефти Татарстана: генетические корреляции, возможное происхождение // Доклады Академии наук. – 2014. – Т.458. – №2. – С. 201-205.

53. Карасева Т.В. Отчет «Составление карт по катагенезу ОВ пород основных генерационных зон». – Пермь, 1996. – 124 с.

54. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Лукьянова Р.Г., Шарипова Н.С. Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана. – М.: ГЕОС, 2009. – 487 с.

55. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Плотникова И.Н. Геохимические аспекты исследования процесса восполнения нефтяных залежей // Георесурсы. – 2012. – №5(47). – С. 37-40.

56. Киселева Ю.А., Можегова С.В. Генетические группы нефтей центральных районов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и их генерационные источники // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – Т.7. – №3. – URL: [http://www.ngtp.ru/rub/1/36\\_2012.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/1/36_2012.pdf)

57. Кодина Л.А., Галимов Э.М. Формирование изотопного состава углерода органического вещества «гумусового» и «сапропелевого» типов в морских отложениях // Геохимия. – 1984. – №11. – С. 1742-1754.

58. Кодина Л.А., Богачева М.П. Изотопно-геохимическое исследование вещества голоценовых осадков Черного моря в связи с вопросом о природе сапропеля // Геохимия. – 1991. – №9. – С. 1284-1294.

59. Кодина Л.А., Власова Л.Н., Кузнецова Л.В., Базилевская О.А. Использование метода фракционирования изотопов для выявления источников залегания и корреляции нефть – нефть на примере кремнистых пород восточного Сахалина // Геохимия. – 1989. – №6. – С. 807-815.

60. Кодина Л.А., Кузнецова О.В., Плотникова И.Н., Пронин Н.В. и др. Изотопно-геохимическое исследование органического вещества карбонатных пород верхнего девона Татарского Свода в связи с проблемой их нефтеносности // Тезисы докладов XIX Симпозиума по геохимии изотопов им. академика А.П. Виноградова. – М.: Акварель, 2010. – С. 158-159.

61. Королев Э.А., Камалеева А.И., Плотникова И.Н. Минералогические индикаторы флюидодинамической активности кристаллического фундамента нефтегазоносной области // Геохимия. – 2012. – №11. – С. 1070-1080.

62. Косачев И.П., Романов Г.В., Плотникова И.Н., Петрова Л.М. Битумопроявления пород кристаллического фундамента Татарстана по данным скважин 20020 Бавлинской и 20009 Новоелховской // Перспективы нефтегазоносности кристаллического фундамента на территории Татарстана и Волго-Камского региона. – Казань: Новое знание, 1998. – С. 58-62.

63. Кочубенко О.В. и Сметанникова Т.М. Отчет «Комплексный анализ и обобщение результатов ГРП на землях Мелекесской впадины в пределах Ульяновской и Самарской областей с целью выявления территорий перспективных на поиски нефти и газа». – Самара, 2002. – 281 с.

64. Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности / Под ред. Р.Х. Муслимова, Т.А. Лапинской. – Казань: Дента, 1996. – 487 с.

65. Кузнецов С.С. Геология СССР. – М.: Высшая школа, 1968. – 439 с.



66. Ларочкина И.А. Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории Республики Татарстан. – Казань: ООО «ПФ«Гарт», 2008. – 210 с.
67. Ларская Е.С. Диагностика и методы изучения нефтегазоматеринских толщ. – М.: Недра, 1983. – 200 с.
68. Ломоносов М.В. О слоях земных и другие работы по геологии / С предислов. и пояснен. проф. Г.Г. Леммлейна. – М.-Л.: Госгеолиздат, 1949. – 212 с.
69. Лопатин Н.В., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. – М.: Наука, 1987. – 144 с.
70. Макаревич В.Н., Искрицкая Н.И., Богословский С.А. Ресурсный потенциал тяжелых нефтей Российской Федерации: перспективы освоения // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т.5. – №2. – URL: [http://www.ngtp.ru/rub/6/29\\_2010.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/6/29_2010.pdf)
71. Меландер Л., Сондерс У. Скорости реакций изотопных молекул. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 344 с.
72. Менделеев Д.И. Сочинения. Нефть. Т.Х. – Л.-М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 832 с.
73. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. – М.: Наука, 1971. – 576 с.
74. Муслимов Р.Х. Черное золото не иссякнет и через 100 лет // Независимая газета. – 2007. – №30 (3996). – URL: [www.ng.ru](http://www.ng.ru)
75. Муслимов Р.Х. Новые геологические идеи – основа поступательного развития минерально-сырьевой базы углеводородов в XXI столетии в старых нефтедобывающих районах России // Георесурсы. – 2012. – №5(47). – С. 3-6.
76. Муслимов Р.Х., Трофимов В.А. Бурение специальных параметрических скважин на прогнозируемые нефтеподводящие каналы – оптимальный путь получения доказательств наличия современной подпитки

нефтяных месторождений глубинными углеводородными флюидами // Георесурсы. – 2012. – №5(47). – С. 41-44.

77. Муслимов Р.Х., Глумов И.Ф., Плотникова И.Н., Трофимов В.А. и др. Нефтяные и газовые месторождения – саморазвивающиеся и постоянно возобновляемые объекты // Геология нефти и газа (спецвыпуск). – 2004. – С. 43-49.

78. Немченко-Ровенская А.С., Севастьянов В.С., Коробейник Г.С., Немченко Т.Н. Генезис девонской нефти крупнейших и уникальных нефтяных месторождений Республики Татарстан // Геология нефти и газа. – 2012. – №2. – С. 84-88.

79. Неручев С.Г., Смирнов С.В. Оценка потенциальных ресурсов углеводородов на основе моделирования процессов их генерации и формирования месторождений нефти и газа // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2007. – Т.2. – №13. – URL: <http://www.ngtp.ru/rub/1/013.pdf>

80. Нефтегазоносность Республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений / Под ред. проф. Р.Х. Муслимова. – Казань: Фэн, 2007. – Т.1. – 316 с.

81. Нефтегазоносность Республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений / Под ред. проф. Р.Х. Муслимова. – Казань: Фэн, 2007. – Т.2. – 524 с.

82. Парпарова Г.М., Неручев С.Г., Гинзбург А.И., Жукова А.В. и др. Исходный материал и фациально-геохимические условия формирования вещественно-петрографического состава органического вещества разновозрастных доманикоидных отложений // Геохимия. – 1984. – №12. – С. 1882-1895.

83. Петров Ал.А. Химия алканов. – М.: Наука, 1974. – 243 с.

84. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 264 с.

85. Петров Ал.А. Биометки и геохимические условия образования нефтей России // Геология нефти и газа. – 1994. – №6. – С. 13-18.

86. Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексеева Т.А., Верховская З.И. О составе и природе углеводородов на участках современной серпентинизации в океане // Геохимия. – 2004. – №10. – С. 1106-1112.
87. Плотников Н.А. К вопросу о нефтегазоносности кристаллического фундамента на территории Татарстана // Георесурсы. – 2002. – №4(12). – С. 29-32.
88. Плотникова И.Н. Анализ результатов испытаний перспективных объектов в породах кристаллического фундамента // Георесурсы. – 2000. – №3(4). – С. 19-23.
89. Плотникова И.Н. Геолого-геофизические и геохимические предпосылки перспектив нефтегазоносности кристаллического фундамента Татарстана. – С.-П.: Недра, 2004. – 172 с.
90. Поляков В.Б., Галимов Э.М. О теоретической оценке катагенетической преобразованности органического вещества // Геохимия. – 1992. – №1. – С.110-122.
91. Родионова К.Ф., Максимов С.П. Геохимия органического вещества и нефтематеринские породы фанерозоя. – М.: Недра, 1981. – 367 с.
92. Севастьянов В.С. Масс-спектрометрия изотопных отношений: приборы, методики, применение. В кн. «Изотопная масс-спектрометрия легких газообразующих элементов» / Под ред. В.С. Севастьянова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 240 с.
93. Серебренникова О.В., Ву В.Х., Савиных Ю.В., Красноярова Н.А. Генезис нефтей месторождения Белый Тигр (Вьетнам) по данным о составе насыщенных ациклических углеводородов // Извест. ТПУ. – 2012. – Т.320. – №1. – С. 134-137.
94. Силин-Бекчурин А.И. Формирование подземных вод северо-востока Русской платформы и западного склона Урала. – М.: Изд-во АН СССР, 1949. – 159 с.

95. Ситдикова Л.М. Особенности флюидного режима кристаллического фундамента Татарского свода // Георесурсы. – 2007. – №3(22). – С. 26-28.
96. Соколов В.А. Очерки генезиса нефти. – М.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1948. – 460 с.
97. Страхов Н.М., Родионова К.Ф., Залманзон Э.С. К геохимии нефтеносных отложений (нижнефранские породы Второго Баку) // К геохимии и литологии палеозойских осадочных пород. – М.: Тр. Ин-та геол. Наук АН СССР, 1955. – Серия Геологическая. – Вып.155. – № 66. – С. 3-115.
98. Тиссо Б., Вельте. Д. Образование и распространение нефти: Пер. с англ. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
99. Трофимов В.А. Глубинные сейсмические исследования МОГТ нефтегазоносных территорий. Серия «Академические чтения». Вып.55. – М.: МАКС Пресс, 2008. – 32 с.
100. Трофимов В.А., Королев Э.А., Хузин И.А. Что такое нефтеподводящие каналы? // Материалы Всеросс. конф. с международ. участ. «Дегазация Земли: Геотектоника, геодинамика, геофлюиды, нефть и газ, углеводороды и жизнь». – М.: ГЕОС, 2010. – С. 577-579.
101. Фрид А.М., Банникова Л.А. Влияние термического и окислительного воздействия на изотопный состав углерода фракций органического вещества (по экспериментальным данным) // Геохимия. – 1990. – №6. – С. 771-782.
102. Фрик М.Г. Геохимия углеводородов нефти в связи с перспективами нефтеносности Прикамья: дисс. канд. геол.-минерал. наук. – М., 1984. – 380 с.
103. Фрик М.Г., Васянина Д.И., Кузнецова О.В. Изотопно-геохимические характеристики зон аккумуляции нефти (на примере нефтегазоносных территорий России) // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2010. – №11. – С. 37-50.

104. Хайретдинов Р.Ш. О выделении коллекторов в разрезах кристаллического фундамента сверхглубоких скважин // Георесурсы. – 2002. – №4(12). – С. 8-10.

105. Хайрутдинов Ф.Н., Абля Э.А. Корреляция состава углеводородов докембрийского и палеозойского органического вещества, битумоидов пород кристаллического фундамента и палеозойских нефтей Южно-Татарского свода и прилегающих территорий // Материалы VI Межд. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. К созданию общей теории нефтегазоносности недр». Кн.1. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 278-281.

106. Хасанов Р.Р., Галеев А.А. Эволюция сингенетического органического вещества в палеозойских отложениях центральной части Волго-Уральской антеклизы // Ученые записки КГУ (Естественные науки). – 2008. – Т.150. – Кн.3. – С. 152-161.

107. Хисамов Р.С., Гатиятуллин Н.С., Тарасов Е.А., Войтович С.Е. и др. Геологоразведочные работы в Республике Татарстан: ретроспектива и перспективы // Георесурсы. – 2011. – №1(37). – С. 27-32.

108. Христофорова Н.Н. Тепловой режим литосферы в зонах нефтегазонакопления на примере Волго-Уральского и Предкавказского регионов: автореф. дисс. докт. геол-минерал. наук. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2002. – 34 с.

109. Чахмахчев В.А. Геохимия процесса миграции углеводородных систем. – М.: Недра, 1983. – 231 с.

110. Чахмахчев В.А., Виноградова Т.Л. Геохимические показатели фациально-генетических типов исходного органического вещества // Геохимия. – 2003. – №5. – С. 554-560.

111. Чебаненко И.И., Краюшкин В.А., Ключко В.П., Евдощук Н.И. и др. Нефть и газ в докембрии Днепровско-Донецкого авлакогена // Геология нефти и газа. – 2004. – №2. – С. 27-36.

112. Шадкинское поднятие: [Электронный ресурс] // Научно-техническая компания ЗаВет-ГЕО. URL: <http://www.geozvt.ru/primery-provedennyx-rabot/neft/tatarstan-rossiya/>

113. Шехтман В.Ш., Диланян Р.А. Введение в рентгеновскую кристаллографию / ИФТТ РАН, Подмосковский филиал МГУ им. М.В. Ломоносова. Черноголовка – Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2002. – 144 с.

114. Шустер В.А., Левянт В.Б., Элланский М.М. Нефтегазоносность фундамента (проблемы поиска и разведки месторождений углеводородов). – М.: Изд-во Техника ТУМА ГРУПП, 2003. – 176 с.

115. Эспиталье Дж., Дроует С., Маркуис Ф. Оценка нефтеносности с помощью прибора Rock-Eval с компьютером // Геология нефти и газа. – 1994. – №1. – С. 24-44.

116. Югова Н.Н., Удоратин В.В. Тектоническое строение Казанско-Кажимского прогиба // Матер. XXXVI Тектонического совещания – М.: ГЕОС, 2003. – Т.2. – С. 323-325.

117. Alexander R., Kagi R., Noble R. Identification of the Bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum // Journal of the Chemical Society. Chemical Communications. – 1983. – V. 5. – P. 226-228.

118. Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Gratzner R., Lücke A. et al. Parameters determining the carbon isotopic composition of coal and fossil wood in the Early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria) // Organic Geochemistry. – 2002. – V. 33. – P. 1001-1024.

119. Beeskow B., Treloar P.J., Rankin A.H., Vennemann T.W. et al. A reassessment of models for hydrocarbon generation in the khibiny nepheline syenite complex, Kola peninsula, Russia // Lithos. – 2006. – V. 91. – P. 1-18.

120. Bigeleisen J., Mayer M.G. Calculations of equilibrium constants for isotope exchange reactions // Journal of Chemical Physics. – 1947. – V. 15. – P. 257-261.

121. Bigeleisen J., Hom R.C., Ishida T. Isotope chemistry and molecular structure: Carbon and oxygen isotope chemistry // *Journal of Chemical Physics*. – 1976. – V. 64. – P. 3303-3310.
122. Bojesen-Koefoed J.A., Nytoft H.P., Dau N.T. Petroleum composition in the Cuu Long Basin (Mekong Basin) offshore southern Vietnam // *Marine and Petroleum Geology*. – 2009. – V. 26. – P. 899-908.
123. Bray E.E., Evan E.D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1961. – V. 22. – P. 2-15.
124. Chicarely M.I., Aquino Neto F.R., Albrecht P.A. Occurrence of four stereoisomeric tricyclic terpane series in immature Brazilian shales // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1988. – V. 52. – P. 1955-1959.
125. Chung H.M., Sheri S.W., Grizzle P.L. Carbon isotope geochemistry of Paleozoic oils from Big Hon Basin // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1981. – V. 45. – P. 1803-1815.
126. Cronin J.R., Cooper G.W., Pizzarello S. Characteristics and formation of amino acids and hydroxy acids of the Murchison meteorite // *Advances in space research*. – 1995. – V. 15(3). – P. 91-97.
127. Des Marais D.J., Donchim J.H., Nehring N.L., Truesdell A.H. Molecular carbon isotopic evidence for the origin of geothermal hydrocarbons // *Nature*. – 1981. – V. 292. – P. 826-828.
128. Dias R.F., Freeman K.H., Franks S.G. Gas chromatography-pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry: a new method for investigating intramolecular isotopic variation in low molecular weight organic acid // *Organic Geochemistry*. – 2002. – V. 33. – P. 161-168.
129. Espitalie J., Deroo G., Marquis F. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications // *Oil and Gas science and Technology*. – 1985. – V. 41. – №1. – P. 73-89.

130. Franks S.G., Dias R.F., Freeman K.H., Boles J.R. et al. Carbon isotopic composition of organic acids in oil field waters, San Joaquin Basin, CA, USA // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – V. 65. – P. 1301-1310.

131. Galimov E.M. Sources and mechanisms of formation of gaseous hydrocarbons in sedimentary rocks // *Chemical Geology*. – 1988. – V. 71. – P. 77-95.

132. Galimov E.M. Fractionation of Carbon Isotopes on the Way from Living to Fossil Organic Matter // *Stable Isotopes in the Biosphere* / Eds.: E. Wada. – Japan: Kyoto Univ. Press, 1995. – P. 133-170.

133. Galimov E.M. Isotope organic geochemistry // *Organic Geochemistry*. – 2006. – V. 37. – P. 1200-1260.

134. Galimov E.M., Simoneit B.R.T. Geochemistry of interstitial gases in sedimentary deposits of the Gulf of California // *Initial Reports of Deep Sea Drilling Project* / Eds.: J.R. Curran, D.G. Moore et al. – Washington: US Government Printing Office. – 1982. – P. 781-788.

135. Gelpi V., Schneide H., Mann J., Oro J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae // *Phytochemistry*. – 1970. – V. 9. – H. 603-612.

136. Hayes J.M., Freeman K.H., Popp B.N., Hoham C.H. Compound-specific isotopic analyses: A novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes // *Organic Geochemistry*. – 1990. – V. 16. – P. 1115-1128.

137. Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry*. – 6<sup>th</sup> edit. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. – 285 p.

138. Holm N.G., Charlou J.L. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge // *Earth and planetary science letters*. – 2001. – V. 191 (1-2). – P. 1-8.

139. Hunkeler D., Andersen N., Aravena R., Bernasconi S.M. et al. Hydrogen and carbon isotope fractionation during aerobic biodegradation of benzene // *Environmental Science and Technology*. – 2001. – V. 35. – P. 3462-3467.



140. James A.T. Correlation of natural gas by use of carbon isotopic distribution between hydrocarbon components // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. – 1983. – V. 67. – P. 1176-1191.

141. Jia W., Wang Q., Peng P., Xiao Z. et al. Isotopic compositions and biomarker in crude oils from the Tarim Basin: oil maturity and oil mixing // Organic Geochemistry. – 2013. – V. 57. – P. 95-106.

142. Konn C., Charlou J.L., Donval J.P., Holm N.G. et al. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents // Chemical Geology. – 2009. – V. 258. – P. 299-314.

143. Kotarba M.J., Wieclaw D., Koltun Y.V., Marynowski L. et al. Organic geochemical study and genetic correlation of natural gas, oil and Menilite source rocks in the area between San and Stryi rivers (Polish and Ukrainian Carpathians) // Organic Geochemistry. – 2007. – V. 38. – P. 1431-1456.

144. Kvenvolden K.A., Squires P.M. Carbon isotopic composition of crude oils from Ellenburger Group (Lower Ordovician), Permian Basin, West Texas and Eastern New Mexico // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. – 1967. – V. 51. – P. 1293-1303.

145. Lafargue E., Espitalie J., Marquis F., Pillot D. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production and in soil contamination studies // In Revue de l'Institut Français du Pétrole. – 1998. – V. 53. – №4. – P. 421-437.

146. Lorenz R.D., Mitchell K.L., Kirk R.L., Hayes A.G. et al. Titan's inventory of organic surface materials // Geophysical research letter. – 2008. – V. 35. – URL: [http://yly-mac.gps.caltech.edu/Titan/titan%20new/titan\\_surface/Lorenz\\_Titan\\_Surface\\_GRL08.pdf](http://yly-mac.gps.caltech.edu/Titan/titan%20new/titan_surface/Lorenz_Titan_Surface_GRL08.pdf)

147. Mackenzie A.S., Lamb N.A., Maxwell J.R. Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments // Nature. – 1982. – V. 295. – P. 223-226.

148. Matyasik I., Steczko A., Philp P.R. Biodegradation and migrational fractionation of oils from the Eastern Carpathians, Poland // *Organic Geochemistry*. – 2000. – V. 31. – P. 1509-1523.

149. McCaffrey M.A., Moldowan J.M., Lipton P.A. et al. Paleoenvironmental implications of novel C<sub>30</sub> steranes in Precambrian to Cenozoic age petroleum and bitumen // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1994. – V. 58. – P. 529-532.

150. Melander L. *Isotope Effects on Reaction Rates*. – New York: Ronald Press, 1960. – 112 p.

151. Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 1985. – V. 69. – P. 1255-1268.

152. Nguyen T., Derenne T.T., Largeau C., Bardoux G. et al. Diagenetic effects on specific carbon isotope composition of plant *n*-alkanes // *Organic Geochemistry*. – 2004. – V. 35. – P. 317-329.

153. Odden W., Patience R.L., van Graas G.W. Application of light hydrocarbons (C<sub>4</sub>-C<sub>13</sub>) to oil/source rocks correlations: a study of the light hydrocarbon compositions of source rocks and test fluids offshore Mid-Norway // *Organic Geochemistry*. – 1998. – V. 28. – P. 823-847.

154. Odden W., Barth T., Talbot M.R. Compound-specific carbon isotope analysis of natural and artificially generated hydrocarbons in source rocks and petroleum fluids from offshore Mid-Norway // *Organic Geochemistry*. – 2002. – V. 33. – P. 47-65.

155. O'Neil J.R. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation // *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy 16* / Eds.: J.W. Valley, N.P. Taylor, J.R. O'Neil – Mineralogy Society of America, Book Grafers Inc., 1986. – P. 1-40.

156. Peters K.E., Clifford C.W., Moldowan J.M. The biomarker guide. Second edition. V. 2. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and Earth history. – Cambridge University Press, 2007. – 700 p.
157. Petersen H.I., Nytoft H.P., Nielsen L.H. Characterisation of oil and potential source rocks in the northeastern Song Hong Basin, Vietnam: indications of lacustrine-coal sourced petroleum // *Organic Geochemistry*. – 2004. – V. 35. – P. 493-515.
158. Plotnicova I.N. Nonconventional hydrocarbon targets in the crystalline basement, and the problem of the recent replenishment of hydrocarbon reserves // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2005. – V. 89. – P. 335-338.
159. Potter J., Salvi S., Longstaffe F.J. Abiogenic hydrocarbon isotopic signatures in granitic rocks: Identifying pathways of formation // *Lithos*. – 2013. – V. 182-183. – P. 114-124.
160. Qusay A., Detlev L., Ralf L. Geochemistry, origin and correlation of crude oils in Lower Cretaceous sedimentary sequence of the sothern Mesopotamian Basin, southern Iraq // *Organic geochemistry*. – 2012. – V. 46. – P. 113-126.
161. Rooney M.A., Vuletich A.K., Griffith C.E. Compound-specific isotope analysis as a tool for characterizing mixed oils: an example from West of Shetlands area // *Organic geochemistry*. – 1998. – V. 29. – P. 241-254.
162. Sacke D., Radke J., Gleixner G. Hydrogen isotope ratios of recent lacustrine sedimentary *n*-alkanes record, modern climate variability // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2004. – V. 52. – P. 853.
163. Scalan R.S., Smith J.E. An improved measure of the odd-to-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1970. – V. 34. – P. 611-620.
164. Sephton M.A. Organic compounds in carbonaceous meteorites // *Natural Product Reports*. – 2002. – V. 19. – P. 292-311.

165. Sherwood Lollar B., Lacrampe-Couloume G., Slater G.F., Ward J. et al. Unravelling abiogenic and biogenic sources of methane in the Earth's deep subsurface // *Chemical Geology*. – 2006. – V. 226. – P. 328-339.
166. Silverman S., Epstein S. Carbon isotopic composition of petroleum and other sedimentary organic materials // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 1958. – V. 42. – P. 998.
167. Stahl W.J. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration // *Chemical Geology*. – 1977. – V. 20. – P. 121-149.
168. Stahl W.J. Source rock-crude oil correlation by isotopic type-curves // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1978. – V. 42. – P. 1573-1577.
169. Stout S.A., Uher A.D., McCarffy K., Emsbo-Mattingly S. Chemical fingerprint of hydrocarbons // *Introduction to environmental forensics* / Eds.: B.L. Murphy, R.D. Morrison. – London: Academic Press, 2002. – P. 135-260.
170. Tocque E., Behar F., Budzinski H., Lorant F. Carbon isotopic balance of kerogen pyrolysis effluents in a closed system // *Organic Geochemistry*. – 2005. – V. 36. – P. 893-905.
171. Ulmishek G.F. Petroleum geology and resources of the Dnieper-Donets basin, Ukraine and Russia // *U.S. Geological Survey Bulletin* (2201-E). – 2001. – URL: <http://geology.cr.usgs.gov/pub/bulletins/b2201-e>
172. Urey H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances // *Journal of the Chemical Society*. – 1947. – V. 1. – P. 562-581.
173. Welte D.H. Petroleum exploration and organic geochemistry // *Journal of Geochemical Exploration*. – 1972. – V. 1. – P. 117-136.
174. Williams J.A. Characterization of oil types in Williams Basin // *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 1974. – V. 58. – P. 1243-1252.
175. Yu S., Pan C., Wang J., Jin X. et al. Correlation of crude oils and oil components from reservoirs and source rocks using carbon isotope compositions of individual n-alkanes in the Tazhong and Tabei Uplift of the Tarim Basin, China // *Organic Geochemistry*. – 2012. – V. 52. – P. 67-80.

176. Zhang J. Debate over the origin of petroleum: A reply to Wan Lancheng's paper // Petroleum exploration and development. – 2008. – V. 35. – №1. – P. 124-128.

177. Zhu J., Hao F., Zou H., Cai X. et al. Jurassic oils in the central Sichuan basin, southwest China: Unusual biomarker distribution and possible origin // Organic Geochemistry. – 2007. – V. 38. – P. 1884-1894.