

УДК 553.982.061.3

DOI 10.31087/0016-7894-2019-5-73-82

Преобразование глубинных abiогенных флюидов в нефтяное вещество

© 2019 г. | М.А. Лурье

Научно-исследовательский институт нефте- и углехимического синтеза федерального государственного бюджетного общеобразовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», Иркутск, Россия; miklur@rambler.ru

Поступила 29.05.2019 г.

Принята к печати 07.06.2019 г.

Ключевые слова: *генезис abiогенной нефти; состав глубинных флюидов; ключевые реакции нефтеобразования.*

Сопоставлены различные аспекты теоретического обоснования концепции глубинного abiогенного образования нефти. Исходя из представления о том, что глубинные высокотемпературные флюиды являются природной каталитической системой, содержащей такие активные в процессах полимеризации и поликонденсации углеводородов компоненты, как сера и металлы, следует, что протекающие в этой смеси процессы могут приводить к образованию нефтяного вещества, включающего наряду с углеводородами, сераорганические и металлосодержащие структуры. Характер эволюции такой каталитической системы вполне соответствует показателям реальных нефтей. Результаты исследования изотопии серы и углерода нефтей и их фракций не противоречат положению об образовании нефтяного вещества в процессе эволюции глубинного флюида. Установлено, что отнесение некоторых углеводородов нефти только к структурам, имеющим биологическое происхождение, не правомерно. Использование термодинамических моделей подтверждает возможность нахождения нефтяного вещества на различных глубинах. Вместе с тем необходимо учитывать, что химические процессы в геосферах протекают в неравновесном режиме, а нефтяной флюид является открытой системой, удаленной от термодинамического равновесия. Вовлечение в нефтегенез глубинных метана, обладающего сильным парниковым эффектом, серы и металлов, характеризующихся токсическим воздействием на биосистемы, способствует созданию экологических условий, благоприятных для жизнедеятельности.

Для цитирования: Лурье М.А. Преобразование глубинных abiогенных флюидов в нефтяное вещество // Геология нефти и газа. – 2019. – № 5. – С. 73–82. DOI: 10.31087/0016-7894-2019-5-73-82.

Transformation of deep-lying abiogenic fluids to petroleum substance

© 2019 | M.A. Lur'e

Research Institute of Oil and Coal Chemical Synthesis of Irkutsk State University, Irkutsk, Russia; miklur@rambler.ru

Received 29.05.2019

Accepted for publication 07.06.2019

Key words: *genesis of abiogenic oil; composition of deep fluids; key reactions of oil formation.*

Different aspects of the concept of deep abiogenic oil generation are compared. Based on the idea that deep-lying high-temperature fluids are a natural catalytic system containing the active components such as sulphur and metals in the processes of hydrocarbons polymerization and polycondensation, it follows that the processes in this mixture can result in formation of an petroleum substance containing, along with hydrocarbons, organic sulphur and metal-containing structures. The pattern of this catalytic system is quite consistent with the real oils' parameters. The results of study of oil sulphur and carbon isotopy and their fractions do not contradict the vision of oil substance formation in the process of deep fluid evolution. It is revealed that classification of certain petroleum hydrocarbons only as structures having biological origin is improper. Application of thermodynamic models confirms the possibility of petroleum substance existence at different depths. At the same time, it should be taken into account that chemical processes in geospheres occur in non-equilibrium mode, and petroleum fluid is an open system remote from the thermodynamic equilibrium. Therefore, for a more comprehensive study of oil genesis, it will be reasonable to use the concept of synergetics — a universal interdisciplinary field of science explaining formation and self-organization of systems that are not in thermodynamic equilibrium. It is revealed that the possibility of synergetic processes (cooperative influence of sulphur and metals on hydrocarbons) in the deep-lying fluid causes fractality (self-similarity) of petroleum systems at different spatial levels. Involvement of deep methane having a strong greenhouse effect, sulphur, and metals characterized by toxic effects on biosystems, in oil genesis contributes to occurrence of environmental conditions favourable for life. Thus, oil not only provides for people's resource and energy needs, but oil genesis also appears to have an environmental function.

For citation: Lur'e M.A. Transformation of deep-lying abiogenic fluids to petroleum oil substance. *Geologiya nefi i gaza*. 2019;(5):73–82. DOI: 10.31087/0016-7894-2019-5-73-82.

В последние десятилетия активно развиваются представления об abiогенном образовании нефти в процессе эволюции глубинных высокотемпературных флюидов. Для дальнейшего развития этой

концепции главным вопросом становится выявление всех нефтеобразующих компонентов глубинных флюидов, механизма ключевых химических реакций, приводящих к образованию всего комплекса со-

DISCUSSIONS

единений, составляющих нефтяное вещество, а также исследование возможностей и характера взаимодействия нефтяного флюида с окружающими породами и их влияния на нефтегенез.

Д.И. Менделеев в качестве реакций, приводящих к образованию глубинных флюидов УВ, рассматривал взаимодействие карбидов металлов с водой. Однако современные исследования показали, что карбиды существуют только в виде мельчайших, редко встречающихся и рассеянных в породах выделений. К возможным источникам нефтяных УВ в течение многих лет относили оксиды углерода и водород, которые образуют различные УВ в результате протекания реакций Фишера – Тропша на поверхности каталитически активных пород [1]. Между тем имеется целый ряд причин, препятствующих осуществлению этого процесса в геологических условиях в масштабах, необходимых для нефтеобразования [2]. Одним из главных препятствий является образование на каталитически активных породах высококонденсированных УВ и углеродистых структур (кокс, сажа, графит и др.), блокирующих и дезактивирующих поверхность пород-катализаторов [2]. Помимо этого, сера (H_2S , S_0), входящая в состав глубинных флюидов [3], также должна необратимо отравлять катализаторы процесса Фишера – Тропша. Кроме того, следует добавить, что водород и оксиды углерода, способные оставаться в исходном виде, в сырых нефтях не обнаруживаются. За пределами рассмотрения остается также вопрос о том, каким образом в нефтях появляются различные гетерокомпоненты, прежде всего сераорганические соединения, присутствующие в некоторых нефтях в достаточно больших количествах, а также микроэлементы (металлы). Другой вариант механизма абиогенного образования УВ нефти основан на предположении об их синтезе при взаимодействии карбонатов пород, воды и восстановленных форм железа в высокотемпературных условиях. В этом случае продуктами процессов оказались лишь смеси, сходные по составу с УВ-частью природного газа (71–96 % метана, остальное — его гомологи C_2 – C_3) [4]. Вопрос об образовании высокомолекулярных УВ и гетерокомпонентов в рамках данных гипотез остается нерешаемым.

Попадание серы в сформировавшееся нефтяное вещество в результате сульфатредукции из контактирующих с нефтью сульфатсодержащих вод в силу ряда причин, как показано в работе [5], маловероятно. Ванадий, преобладающий среди металлов в большинстве нефтей, также не был привнесен извне в нефть [6], представляющую собой геологически обособленный объект, а Н.С. Хаджиев и др. [7] обнаружили, что в подавляющем большинстве месторождений нефти взаимосвязь между их металлоносностью и металлосодержанием вмещающих пород и природных водных потоков не обнаруживается.

Важным выводом, вытекающим из анализа приведенных гипотез образования нефтяных УВ, может быть утверждение о том, что необходимые для нефтегенеза полимеризационные преобразования УВ на каталитически активных твердых телах маловероятны, так как этот процесс должен сопровождаться их дезактивацией вследствие покрытия поверхности углеродистыми структурами и блокированием активных центров. В техногенных процессах при преобразовании УВ и нефтяных фракций на твердых катализаторах проводят регенерацию закоксованных катализаторов или их замену. К тому же остается неизвестным, обладают ли твердые породы, с которыми контактируют глубинные флюиды при своем движении, необходимыми для полимеризации УВ-свойствами. Таким образом, синтез компонентов нефти происходит, очевидно, в газовой или газожидкостной среде.

Исходя из изложенного, следует считать, что исходным материалом для образования УВ глубинной нефти является CH_4 , который в больших количествах имеется в глубинных флюидах [3]. Г.И. Войтов [8], в частности, установил, что именно восстановленная форма углерода из зон тектонических разломов всегда преобладает над окисленными, а углерод в высокотемпературных областях Земли находится в форме CH_4 , содержание которого абсолютно преобладает над концентрацией окисленного углерода, при этом количество CH_4 на 2–3 порядка выше, чем CO . Правомерность вывода о том, что именно CH_4 является исходным материалом для образования нефти, подтверждена результатами исследования огромного числа образцов нефтей (1500) с помощью методов математического моделирования [9], которое показало, что, поскольку для состава нефтяных систем характерна незавершенность нефтеобразующих процессов с сохранением остатков исходного сырья, таковым оказался CH_4 , всегда присутствующий в нефти в растворенном состоянии и в виде попутного нефтяного газа, а CO и H_2 отсутствуют. Заключение о том, что сырьем для образования нефти является CH_4 , сделано также при исследовании нефтеобразования с использованием закономерностей изменения энтропии и динамики изменения объема информации УВ-систем [10], а генерация нефтяных УВ есть результат каталитического преобразования CH_4 . Такой же вывод содержится в работе [11], где, кроме того, представлена схема образования CH_4 в мантии Земли в результате взаимодействия валентных диполей «кристалла» атома углерода с четырьмя атомами водорода.

Учитывая, что в исходном материале отношение H/C равно 4, а в нефтях — ≈ 2 , необходимо считать, что нефтеобразование является дегидрогенизационным (окислительным) процессом. Избыточный водород, выделившийся из CH_4 при нефтеобразовании в процессе восхождения флюида и перехода его в зону

окислительной обстановки, очевидно, образует H_2O . С точки зрения сторонников биогенной концепции, предшественником нефти является кероген, в котором $H/C \approx 1$. Таким образом, достижение этого показателя значения до 2 при преобразовании керогена в нефть возможно лишь при выделении углерода в виде коксовых отложений в количестве 500–700 г/кг нефти [12], в то время как никто, нигде и никогда не обнаруживал таких отложений ни в нефтематеринских, ни во вмещающих, ни в транзитных породах. Наличие в нефтях метана и отсутствие в них каких-либо количеств керогена [9, 13] подтверждает правильность вывода о том, что именно CH_4 служит исходным материалом для образования нефтяного вещества. Из этого следует, что нефтегенез имеет окислительный характер и является частью общего окислительного преобразования вещества глубинных восходящих потоков.

В рамках противостояния концепций био- и абиогенного происхождения нефти спорным вопросом является отнесение некоторых ее УВ к биомаркерам или к продуктам абиогенного происхождения. Опираясь на целый ряд фактов, в частности на способность обитающих в нефти микроорганизмов (особенно анаэробных — термофильных) использовать ее для питания и продуцирования УВ, а также на неправомерность обоснования биосинтеза нефти на основе ее оптических свойств, в работе [5] показано, что наличие так называемых биомаркеров в нефтях не является доказательством их биосферного происхождения. Почти все биомаркеры могут быть следствием жизнедеятельности микроорганизмов, обитающих в нефтях, являющихся хорошей питательной средой. В дополнение к этому следует добавить, что биомаркеры образуются в различных условиях абиогенным путем, а в работе [14] экспериментально установлено, что присутствие некоторых биомаркеров в нефтях является следствием их миграции через осадочные породы. Исследование изотопного состава углерода нефтей, их фракций и индивидуальных нефтяных УВ подтвердило возможность глубинного абиогенного нефтегенеза [15].

Одним из направлений развития концепции абиогенного глубинного нефтеобразования является теоретическое и экспериментальное подтверждение возможности его реализации на основе термодинамических исследований. Так, Ю.И. Пиковским показано, что тяжелые УВ образуются при высоких температурах и давлениях, при которых молекулы CH_4 становятся менее устойчивыми, и в таких условиях должны быть стабильны все связи в УВ, входящих в состав нефтей [16]. Подтверждением этого являются выводы, полученные с использованием расчетов термодинамических моделей системы С–Н методом констант равновесия, также свидетельствующих об устойчивости тяжелых УВ в верхней мантии Земли, а вычисленные равновесные групповые составы

УВ-систем для глубин ниже 60 км (в пределах верхней мантии) показывают, что в значительных количествах могут присутствовать все типы УВ, а на глубине ниже 100 км в составе равновесной смеси могут находиться примеси серосодержащих смолистых веществ [17]. Исследование равновесного состава УВ-систем для высоких температур и давлений (≥ 2330 °С, ≤ 230 кбар) [18] подтвердило правильность выводов о термодинамической устойчивости тяжелых УВ в верхней мантии. Кроме того, В.С. Зубковым и др. установлено, что тяжелые УВ в таких условиях могут сосуществовать с элементоорганическими структурами [19]. В дополнение к использованию термодинамических моделей для теоретического обоснования возможности образования абиогенной глубинной нефти проводились и экспериментальные работы, в частности [20], которые показали, что при температурах от 350 до 1700 °С и давлении до 65 кбар различные УВ не только стабильны, но и не подвержены деструкции, а кроме того, стимулируется их циклизация, полимеризация и поликонденсация.

Несмотря на то, что использование термодинамических моделей способствует обоснованию правомерности концепции абиогенного глубинного нефтегенеза, необходимо иметь в виду, что химические процессы в геосферах протекают в неравновесном режиме [21]. Поэтому главным направлением развития концепций глубинного образования нефти следует считать выявление химических реакций, протекающих в смеси компонентов глубинных флюидов и приводящих к образованию нефтяного вещества. Помимо основного нефтеобразующего компонента (CH_4), флюиды содержат другие, входящие в состав нефти. К ним, прежде всего, относятся сера и «транзитные» металлы [3, 22].

Необходимо объяснить причину сосуществования основных элементов, входящих в нефть в виде ассоциации, характеризующейся устойчивыми закономерностями. Имеется в виду прямая корреляция между значениями концентраций гетерокомпонентов (главным образом, серы), микроэлементов, содержанием тяжелых фракций, асфальтосмолистых компонентов, плотностью и вязкостью нефтей, а также масштабами их залежей. При этом указанная закономерность проявляется независимо от положения залежей нефти, глубины их залегания, качества и возраста вмещающих пород [5, 23, 24], а запасы высокосернистых и высоковязких нефтей в разы превышают запасы обычных [25].

Тяжелые высокосернистые нефти и битумы являются крупнейшими концентраторами серы и ванадия. Мировые потенциальные ресурсы последнего в них оцениваются в ≈ 125 млн т, а в добываемой обычной нефти — ≈ 20 млн т [7]. Наблюдаемые закономерности дают основание считать, что нефтегенез контролируется реакциями взаимодействия между



DISCUSSIONS

указанными компонентами глубинных флюидов (CH_4 , сера, металлы) и от отношения их концентраций во флюиде зависит тип образующегося нефтяного вещества. Подтверждением этого служат результаты исследования закономерностей компонентно-фракционного и химического составов, а также математического анализа распределения серы и УВ в большом числе образцов нефти из залежей различного возраста [9, 13], указывающие на одновременность образования УВ нефти и сераорганических соединений в едином комплексе превращений исходного материала, содержащего серу и углерод примерно в таком же отношении, что и в образующейся нефти. Вывод об общности процессов формирования нефтяных УВ и накопления серы, ванадия и никеля сделан на основе результатов изучения геохимических особенностей различных нефтей Урало-Поволжья [26], при этом обнаружено, что абсолютные значения концентраций серы, металлов и степень конденсированности нефтяной системы различаются в зависимости от геохимической разновидности нефти, а отношение значений этих показателей близко. Видимо, различия вызваны химической неоднородностью мантии, являющейся важнейшим источником летучих компонентов, в том числе серы [22], количественное соотношение этих показателей в нефтях обусловлено соотношением концентраций компонентов глубинных флюидов. В частности, выделяется два различных по составу типа флюидных систем: водородно-углеродные и водородно-сернистые [27]. Всего за историю развития Земли магматическими расплавами из ее недр было вынесено $27,13 \cdot 10^{22}$ г серы, а в современной коре и гидросфере ее количество составляет $\approx 3,21 \cdot 10^{22}$ г. Причем в отличие от других летучих компонентов она ведет себя как совместимый элемент и в наименьшей степени, по сравнению с другими, вовлекается в процессы рециклинга. При этом сера не играет заметной роли в формировании состава экзосферы Земли [22]. Все это вполне согласуется с представлениями об активном вовлечении глубинной серы в процесс образование нефти и других нафтидов.

Теоретически обосновано и экспериментально установлено [28], что при взаимодействии УВ с S_0 при температуре 500–1000 °С и давлении до 40 МПа в присутствии катализаторов и без них протекают реакции окислительного дегидрирования УВ с образованием более высокомолекулярных парафиновых, олефиновых и ароматических УВ и сераорганических соединений (меркаптанов, сульфидов, сернистых гетероциклов), при этом меркаптаны под воздействием S_0 легко окисляются до сульфидов, а последние в свою очередь превращаются в полисульфиды и тиофены. Скорость этих процессов существенно увеличивается по мере роста молекулярной массы УВ реакционной смеси [28].

Следствием внедрения серы в УВ-систему является, как показано в работе [29], снижение прочности

соседних С–Н-связей. Кроме того, установлено, что атака серы на связь S–H должна происходить на 4–5 порядков быстрее, чем на связь С–Н. Этот вывод сделан по данным расчета энергий разрыва связей С–Н, С–С, С–S, S–S и S–H. Повышение скорости указанных реакций под воздействием S_0 по мере увеличения молекулярной массы компонентов реакционной смеси может приводить к реализации процессов, относящихся к разряду каскадных («домино») преобразований простых субстратов в более сложные [30]. Следует заметить, что способность S_0 взаимодействовать с различными органическими соединениями служит основой для развития химии и химической технологии серосодержащих полимеров, при этом S_0 иногда выступает лишь в качестве дегидрирующего (окислительного) агента и в состав полимера не входит.

Данные об увеличении интенсивности взаимодействия S_0 с УВ по мере увеличения их молекулярной массы [28] подтверждаются результатами, полученными для уже образовавшегося нефтяного вещества даже при достаточно мягких температурных условиях и атмосферном давлении. Так, добавка S_0 в нефтяные остатки (гудрон, битум) при 140–260 °С сопровождается образованием новых прочных химических связей С–S в асфальтосмолистых компонентах, ростом их средней молекулярной массы с 813 до 950 и содержания асфальтенов с 6,8 до 11,5 %, а с увеличением времени контакта с S_0 возрастает степень ее внедрения в асфальтеновые структуры [31–33]. Подобные изменения обнаружены и при добавке S_0 в сырую нефть. В этом случае уже при 140–160 °С образуются новые сераорганические соединения, устойчивые вплоть до 300 °С [34]. Кроме того, появляется дополнительное количество асфальтенов, смол и ароматических УВ [33]. Таким образом, сера, находясь совместно с CH_4 и другими УВ в составах глубинных флюидов и уже образовавшегося нефтяного вещества, благодаря своим свойствам быть инициатором и катализатором окислительных полимеризационных преобразований УВ, может активно участвовать в процессе нефтегенеза на всех его стадиях.

Такой же способностью в определенной мере обладают и сульфиды металлов, при контакте УВ с которыми образуются более высокомолекулярные УВ и сераорганические соединения даже без добавки S_0 в реакционную смесь [5]. Причиной этого, очевидно, является высокая подвижность серы в Me–S-системах (намного большая, чем в Me–O), так как прочность связей в первых существенно слабее по сравнению с Me–O, вследствие чего, как установлено различными методами, в Me–S формируется внешний металлодефицитный слой, в котором сера частично находится в форме, близкой к S_0 [5]. Следовательно, система Me–S, существующая в виде расплавов или в твердом состоянии, может также участвовать в нефтегенезе.

Сероводород, в отличие от S_0 , не способствует протеканию описанных преобразований УВ [28]. Вме-

сте с тем он легко окисляется до S_0 на поверхности оксидов и сульфидов металлов, при этом образующаяся S_0 как катализатор окисления оказывает каталитическое воздействие на эту реакцию, а активный в ней Fe_2O_3 способен дополнительно катализировать окисление H_2S в присутствии больших количеств УВ [35]. А.Н. Старцев и др. также установили, что H_2S легко окисляется до S_0 даже в мягких условиях на поверхности катализаторов, находящихся в жидкой среде, растворяющей образующуюся S_0 [36]. Нефтяное вещество в полной мере обладает такой способностью. Обнаружено, что сульфид ванадия способен окислять H_2S до S_0 [37]. Это соединение ванадия, наряду с ванадилпорфиринами, содержится в некоторых сернистых нефтях. Видимо, процесс окисления H_2S может протекать не только на поверхности окружающих нефтяной флюид пород, но и в самом нефтяном веществе. Исходя из этого, можно считать, что по мере движения флюида к поверхности Земли значение отношения S_0/H_2S должно увеличиваться, чему будет также способствовать усиление окислительной обстановки.

Взаимодействие нефтяного флюида, движущегося к поверхности Земли, с глубинной S_0 , не израсходованной полностью в процессе нефтеобразования и с вновь образующейся в результате окисления H_2S , согласно данным [31–34], демонстрирующим способность S_0 осернить и утяжелить нефтяное вещество в достаточно мягких условиях, должно приводить к тому, что нефть из более близких к поверхности Земли слоев будет более сернистой и более тяжелой. Это убедительно показано для более 20 000 образцов нефти [24]. Практически все основные запасы тяжелых сернистых нефтей (95 %) залегают на глубине до 3 км. Наибольшее число залежей таких нефтей (46 %) приходится на пласты, залегающие на глубине 1–2 км, а в пластах, расположенных на глубине до 1 км, находится 32,6 % всех залежей тяжелых нефтей.

С утяжелением нефти и увеличением ее сернистости уменьшается газонасыщенность [23], что свидетельствует о большей степени вовлеченности CH_4 в нефтеобразующий процесс. Количество газа, не вовлеченного в нефтегенез, растет с глубиной. Так, по данным О.С. Кочеткова и др., утяжеленная сернистая нефть располагается на глубине до 1900 м от поверхности Земли, более легкая газонасыщенная и газоконденсат находятся в слоях на глубине 4–5 и 6–8 км соответственно, а сухой метановый газ — от 10 км и ниже [20]. Эта закономерность свидетельствует о том, что процесс зарождения нефтяного вещества начинается лишь при достижении флюидом определенной глубины и интенсифицируется, очевидно, вследствие усиления окислительной обстановки и увеличения отношения S_0/H_2S , благоприятствующих полимеризационным преобразованиям УВ. К тому же на больших глубинах в восстановительной обстановке, где концентрация H_2 достаточно высока, вследствие этого возможен обрыв цепей полимеризации.

Наряду с вертикальной зональностью наблюдается ярко выраженная площадная, проявляющаяся в локализации нефтяных залежей. Анализ закономерностей распределения залежей [24] показал, что больше всего бассейнов с тяжелыми сернистыми нефтями находится на территории Евразии, суммарный объем запасов тяжелых нефтей Канады, Венесуэлы и России составляет 66 % мировых, при этом запасы подкласса битуминозной нефти превышают 45 % общемировых ресурсов тяжелых нефтей. Масштабы залежей нефти в нефтегазовых комплексах ряда стран и континентов напрямую зависят от сернистости [23], а запасы высокосернистых тяжелых нефтей в разы превышают запасы обычных [25]. Различия в сернистости нефтей и в их запасах в зависимости от расположения, очевидно, обусловлены различным содержанием серы в тех или иных глубинных флюидных потоках. Таким образом, зависимости утяжеления нефтей и масштабов нефтенакопления от сернистости как по вертикали так и по площади являются универсальной закономерностью. При этом зависимость сернистости нефтей, их плотности и количества тяжелых компонентов от возраста вмещающих пород практически не наблюдается [12, 24].

Наряду с прямой корреляцией между серосодержанием нефтей, их плотностью и масштабами залежей наблюдается прямая связь этих показателей с суммарной концентрацией V и Ni, находящихся в максимальных количествах по сравнению с другими металлами в большинстве нефтей, что, видимо, обусловлено ярко выраженной каталитической активностью этих металлов по отношению к УВ. Присутствуя совместно с УВ в составе глубинных флюидных потоков [3], V и Ni должны оказывать существенное влияние на характер преобразования нефтяных УВ и, как следствие, входить в тех или иных количествах, в зависимости от их доли во флюидах, в состав нефтей. Ванадий и его соединения обладают способностью катализировать процессы полимеризации УВ [35] и, таким образом, оказывать на нефтегенез такое же воздействие, как и S_0 . Этим совместным воздействием на УВ, очевидно, обусловлен парагенез V–S, особенно отчетливо проявляющийся в наиболее тяжелых высокосернистых и ванадиеносных нефтях, запасы которых превосходят запасы остальных нефтей.

Вместе с тем необходимо отметить, что по типу металлоносности нефти разделяются на ванадиевые ($V > Ni$), преобладающие в нефтяных системах, и никелевые ($Ni > V$). В среднем концентрация V в нефтях приблизительно в 3 раза превышает концентрацию Ni [38]. Нефти ванадиевого типа залегают на небольших и средних глубинах (1–3 км), являются тяжелыми, высокосернистыми, содержат большее количество асфальтосмолистых компонентов, масштабы их залежей, как отмечалось, превышают таковые для легких, а залегающие более глубоко никелевые нефти



DISCUSSIONS

являются легкими с низким содержанием серы, смол и асфальтенов [39]. Указанные различия этих типов нефтей можно объяснить, прежде всего, разным характером воздействия этих металлов и их соединений на УВ-системы. Ванадий, инициирующий (также, как и S_0) полимеризационные преобразования УВ [35], должен способствовать образованию тяжелых, высокосернистых нефтей. Никель и его соединения, обладая способностью гидрировать УВ-системы и увеличивая таким образом соотношение Н/С, благоприятствуют образованию более легкой малосернистой нефти. Поэтому не случайно Ni входит в состав катализаторов процессов гидрообессеривания нефтяных фракций, в результате чего они становятся менее сернистыми и более легкими. Таким образом, V и Ni, как катализаторы по характеру воздействия на УВ, являются антагонистами и их совместное влияние на нефтегенез свидетельствует о наличии конкурирующих направлений в этом процессе, а образование того или иного геохимического типа нефти зависит, очевидно, от состава исходного глубинного флюида. Нельзя исключать и перерождения никелевых нефтей в ванадиевые по мере движения нефтяного вещества к поверхности Земли. Это возможно за счет подвижности соединений ванадия со степенью окисленности 5^+ по сравнению с восстановленной формой [5, 6], тем более по сравнению с соединениями Ni, образующими залежи соответствующих руд. Вследствие этого ванадиевые нефти и залегают ближе к поверхности Земли. Высокая подвижность соединений ванадия подтверждается характером распределения V и Ni в пространстве нефтесодержащих толщ. С уменьшением глубины содержание V увеличивается, что не наблюдается для Ni [5].

Нефть и нафтиды в целом — лишь часть УВ-сферы Земли. Другой ее составляющей являются, в частности, газогидраты (ГГ), причем запасы углерода в них превосходят его запасы в нефти, битумах и других нафтидах в десятки и сотни раз [5]. В соответствии с изложенным о роли серы в генезисе нефти не следует ожидать в местах залегания ГГ наличия серы. Действительно, результаты анализа составов пластовых вод и газов крупнейшего месторождения (Мессояхского) ГГ [40] показали отсутствие в газах серы и серосодержащих компонентов, вода в 30 % скважин не содержит сульфат-иона, а в остальных случаях его содержание ниже 1 % всех анионов. В водной вытяжке из керна ГГ в осадке оз. Байкал также содержится лишь 2 % ионов SO_4^{2-} (мольных) от суммы всех анионов [5]. Несмотря на то, что ГГ имеются во всех регионах мира, залежей нефти под ними не обнаружено [41], что, очевидно, связано с отсутствием серы во флюидах — источниках ГГ. В залежах обычного CH_4 иногда присутствует H_2S . Как отмечалось выше, он не инициирует полимеризационные процессы. Все это свидетельствует о малой доле сернистых глубинных флюидов по сравнению с общим количеством метансодержащих.

Вместе с тем возникает необходимость объяснить отсутствие полимеризационного воздействия V во флюидах, продуцирующих ГГ и залежи обычного CH_4 . Видимо, это обусловлено обязательным сонахождением V и S в случае флюидов, продуцирующих нефть, и отсутствием такового явления в случае флюидов, образующих залежи CH_4 . В соответствии с данными о миграционной способности и геохимической систематике металлов [42] ванадий, относящийся к группе халькофилов, в самородном виде в природе не известен и находится в основном в виде сульфидов (патронит, сульфанит), а оксиды его крайне малочисленны. По данным [42], высокой миграционной способностью обладают металлы с высоким химическим средством к сере. Возможно, отсутствие последней во флюиде и является причиной отсутствия V. К тому же его многовалентность (3^+ , 4^+ , 5^+) и высокая чувствительность к окислительному воздействию, а также отсутствие такого сильного окислителя, как S_0 , способствуют сохранению V в восстановленной форме, характеризующейся малой миграционной активностью [6].

Кооперативное (синергетическое) воздействие серы и ванадийсодержащих структур на УВ с образованием всего комплекса компонентов нефти в процессе эволюции глубинных флюидов можно рассматривать как управляющий механизм, а формирующееся нефтяное вещество, движущееся в направлении уменьшения глубинности, — как открытую неравновесную, нелинейную самоорганизующуюся систему. Представления о кооперативных явлениях как процессе самоорганизации открытых, не находящихся в термодинамическом равновесии систем могут быть распространены на любые эволюционирующие системы и являться универсальными для их описания и исследования. Синергетика является основой современной парадигмы геологии и геохимии и базой для объяснения явлений самоорганизации геологических структур и формирования залежей полезных ископаемых и, следовательно, может быть использована для рассмотрения закономерностей образования нефтегазовых систем.

Наличие управляющего механизма может стать причиной появления самоподобия (фрактальности) нефтегазовых систем на разных по масштабам уровнях (масштабной инвариантности). Для крупных нефтегазовых комплексов ряда стран и континентов наблюдается прямая зависимость между сернистостью нефтей и их запасами. С увеличением концентрации серы в нефтях с 0,1 до 2,8 % их запасы растут более чем на 2 порядка [5, 23]. Подобная зависимость проявляется на более локальном уровне (внутри отдельных комплексов) на примере нефтей Западной Сибири [43]. Соответственно, на разных пространственных уровнях наблюдается и одинаковая зависимость газосодержания нефти от сернистости. С ее увеличением уменьшается газосодержание. Данные

по нефтям России и мира свидетельствуют о высоких коэффициентах обратной корреляции между серосодержанием и газовым фактором. Например, значение последнего для целого ряда нефтей уменьшается почти на порядок (с 400 до $\approx 40 \text{ м}^3/\text{т}$) при увеличении концентрации серы с $\approx 0,3$ до 3,5 % [23, 25], что свидетельствует об усилении вовлеченности СН_4 в нефтеобразование с ростом сернистости. Другим подтверждением существования фрактальности можно считать данные об изменении состава нефтей ряда продуктивных комплексов (в пределах каждого из них) Западной Сибири. В направлении от их периферий к центру с увеличением содержания серы, тяжелых фракций и плотности уменьшается содержание газа [23, 43]. Таким образом, структура этих продуктивных комплексов имеет ярко выраженную центрическую зональность. Более сернистые и богатые нефтью центральные части окаймлены облегченной, низкосернистой, обогащенной газом нефтью.

Протекание синергетических процессов в ходе эволюции самоорганизующихся неравновесных, нелинейных систем и наличие управляющего механизма должны обеспечивать и поддерживать преобразование простой системы в более сложную и превалирование внутренних свойств системы над внешними факторами, что и проявляется в отсутствии заметного влияния внешней среды (характера окружающих нефть пород) на показатели нефтегазовых систем. В условиях неравновесности нефть как нелинейная, самоорганизующаяся система должна быть особенно чувствительной к воздействиям, согласованным с ее внутренним свойством (наличием управляющего механизма). Таким воздействием можно считать добавку S_0 в нефтяное вещество (сырую нефть и ее отдельные фракции), что даже в мягких условиях приводит к повышению сернистости и утяжелению нефтяного вещества [31–34], т. е. к усилению нефтеобразующих процессов. При эволюции нелинейных систем возможно также параллельное

протекание конкурирующих процессов. Проявлением этого в ходе нефтеобразования можно считать разнонаправленное воздействие Ni и V на УВ-систему, что, видимо, в зависимости от преобладания одного из этих металлов в глубинном флюиде, и приводит к формированию того или иного геохимического типа нефти.

Гигантские масштабы скопления нефтегазовых систем, признаки восполняемости их запасов и тесная связь с материально-энергетическими потребностями вызывают необходимость рассмотреть, вопрос о возможном влиянии глубинного абиогенного нефтегенеза на формирование условий существования современного человеческого сообщества. Изложенный материал позволяет заключить, что вовлечение метана в процесс образования нефти способствует уменьшению его выноса в верхние оболочки Земли и атмосферу. Учитывая сильный парниковый эффект метана, можно полагать, его роль в качестве источника нефти и в формировании залежей газа способствует созданию благоприятной экологической обстановки. Этому же способствует вовлечение в нефтегенез и вхождение в состав нефтей серы и металлов (прежде всего, V), характеризующихся токсическим воздействием на биоту [44]. В дополнение к природному процессу для предотвращения попадания этих элементов в атмосферу перед использованием нефтяных фракций для удаления из них серы и металлов и получения экологически чистых продуктов проводят обессеривание и деметаллизацию. Таким образом, нефть не только выполняет функцию энерго- и ресурсообеспечения. Нефтегенез, как процесс, происходящий в абиотической сфере Земли, играет важную роль в создании экологически благоприятной среды для зарождения, существования и развития биологических систем и является частью единого глобального процесса нафтидовитогенеза.

Литература

1. Руденко А.П., Кулакова И.И. Поликонденсация углеродсодержащих молекул. Проблемы образования горючих ископаемых и круговорота углерода в природе // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 1996. – Т. 37. – № 6. – С. 544–567.
2. Лурье М.А. Возможен ли процесс Фишера – Тропша в геологической среде // Геохимия. – 2014. – № 12. – С. 1130–1132. DOI: 10.7868/S001675251412005X.
3. Летников Ф.А. Сверхглубинные флюидные системы Земли и проблемы рудогенеза // Геология рудных месторождений. – 2001. – Т. 43. – № 4. – С. 291–307.
4. Кучеров В.Г., Колесников А.Ю., Дюжева Т.И., Куликова Л.Ф., Николаев Н.Н., Сазанова О.А., Бражкин В.В. Синтез сложных углеводородных систем при термобарических параметрах, соответствующих условиям верхней мантии // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 433. – № 3. – С. 361–364.
5. Lur'e M.A., Shmidt F.K. Oil. Discussion of origin. Sulfur- and metal content as genetic characteristics. – Саарбрюккен, Германия : Lap Lambert Academic Publishing, 2013. – 216 с.
6. Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. – М. : Наука, 1973. – 275 с.
7. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М. : Наука, 2012. – 222 с.
8. Войтов Г.И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах Земли // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 533–540.
9. Эйгенсон А.С. О количественном исследовании формирования техногенных и природных углеводородных систем с помощью методов математического моделирования // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 12. – С. 19–25.

DISCUSSIONS

10. Сейфуль-Мулюков Р.Б. Образование нефти и газа. Теория и прикладные аспекты // Геология нефти и газа. – 2017. – № 6. – С. 89–96.
11. Чукин Г.Д., Алаторцева Е.И., Леонтьева С.А. Происхождение нефти: новый взгляд // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – № 7. – С. 17–22.
12. Эйгенсон А.С. О противостоянии двух концепций нефтегазообразования // Химия и технология топлив и масел. – 1998. – № 3. – С. 3–5.
13. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Закономерности компонентно-фракционного и химического составов нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 1988. – № 10. – С. 29–34.
14. Иванов К.С., Федоров Ю.Н., Петров Л.А., Шишмаков А.Б. О природе биомаркеров нефтей // Доклады академии наук. – 2010. – Т. 32. – № 2. – С. 227–231.
15. Лурье М.А. Особенности изотопного состава углерода и серы нефтегазовых и других природных систем // Известия вузов. Нефть и газ. – 2018. – № 5. – С. 108–115.
16. Пиковский Ю.И. Первая в XXI веке Всероссийская научная конференция по происхождению нефти и газа // Отечественная геология. – 2004. – № 2. – С. 91–98.
17. Чекалюк Э.Б. К проблеме синтеза нефти на больших глубинах // Журнал всеобъединенного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 556–562.
18. Зубков В.С., Степанов А.Н., Карпов И.К., Бычинский В.А. Термодинамическая модель системы С–Н в условиях высоких температур и давлений // Геохимия. – 1998. – № 1. – С. 95–101.
19. Зубков В.С., Бычинский В.А., Карпов И.К. Термодинамическая устойчивость мантийных углеводородов // Геология нефти и газа. – 2000. – № 2. – С. 59–63.
20. Кочетков О.С., Алисиевич Л.Н., Гайдеек В.И., Юдин В.М. О путях формирования месторождений нефти и газа // Геология нефти и газа. – 2000. – № 5. – С. 44–49.
21. Барелко В.В., Сафонов О.Г., Быкова Н.В., Быков Л.А., Дорохов В.Г., Кузнецов М.В. Каталитические превращения флюидов // Вестник Российской академии наук. – 2016. – Т. 86. – № 4. – С. 336–341. DOI: 10.7868/S0869587316040046.
22. Ярмлюк В.В., Коваленко В.И., Наумов В.Б. Потоки летучих компонентов в верхних оболочках Земли как отражение глубинных геодинамических процессов / Под ред. Н.В. Владыкина // Глубинный магматизм, его источники и их связь с плюмовыми процессами. – Иркутск, Улан-Удэ : СО РАН, 2004. – С. 5–34.
23. Лурье М.А. О причинах геохимических различий нефтегазовых систем // Геология нефти и газа. – 2015. – № 3. – С. 69–75.
24. Яценко И.Г., Полищук Ю.М. Анализ пространственного распределения нефтей и изменения их физико-химических свойств // Геология нефти и газа. – 2013. – № 4. – С. 57–64.
25. Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти. Ч. I. Первичная переработка нефти. – М. : Химия, 2006. – 399 с.
26. Мухаметшин Р.З., Пуанова С.А. Геохимические особенности нефтей Урало-Поволжья в связи с условиями формирования месторождений // Геология нефти и газа. – 2011. – № 4. – С. 74–83.
27. Летников Ф.А. Дегазация Земли как глобальный процесс самоорганизации // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ: материалы международной конференции. – М. : ГЕОС, 2002. – С. 6–7.
28. Реакции серы с органическими соединениями / Под ред. М.Г. Воронкова. – Новосибирск : Наука, 1979. – 364 с.
29. Туманов В.Е., Денисов Е.Т. Оценка энергии диссоциации связей S–H и C–H в серосодержащих соединениях // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43. – № 6. – С. 406–411.
30. Литвинов В.П. Каскадная гетероциклизация в синтезе производных тиофена и его конденсированных аналогов // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49. – № 6. – С. 11–20.
31. Кемалов А.Ф. Использование элементной серы в дорожном строительстве // Химия нефти и газа: материалы 5-й международной конференции. – Томск : СО РАН, 2003. – С. 511–513.
32. Гуреев А.А., Ларина Н.М., Аби-Фадель Ю., Федоров А.А. Модификация свойств дорожных битумов обработкой гудрона серой // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 5. – С. 32–34.
33. Теляшев И.Р., Давлетшин А.Р., Обухова С.А. Взаимодействие гудрона с элементной серой // Химия нефти и газа: материалы 4-й международной конференции. – Томск : СО РАН, 2000. – Т. 1. – С. 158–160.
34. Оболенцев Р.Д., Айвазов Б.В., Титова К.В. О роли элементной серы в образовании сероводорода при нагревании нефтей // Химии сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах: материалы 4-й научной сессии. – Уфа : Башкирский филиал АН СССР, 1958. – С. 65–66.
35. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М. : Академкнига, 2004. – 679 с.
36. Старцев А.Н., Крулякова О.В., Рузанкин С.Ф., Булгаков Н.Н., Чесалов Ю.А., Кравцов Е.А., Жейвот В.И., Ларина Т.В., Паукитис Е.А. Особенности низкотемпературного каталитического разложения сероводорода // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 6. – С. 943–956. DOI: 10.7868/S004445371406034X.
37. Janssens J.P., van Langeveld A.D., Moulijn J.A. Characterization of alumina and silica-supported vanadium sulphide catalysts and their performance in hydrotreating reaction // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Т. 179. – № 1–2. – С. 229–239.
38. Шпирт М.Я., Пуанова С.А. Сравнительная оценка микроэлементного состава углей, нефтей и сланцев // Химия твердого топлива. – 2007. – № 5. – С. 15–29.
39. Нукунов Д.Н., Пуанова С.А. Металлы в нефтях и перспективы добычи ванадия в нефтях Бузачинского свода Туранской платформы // Современные проблемы геологии нефти и газа. – М. : Научный мир, 2001. – С. 347–353.
40. Агалаков С.Е., Курчиков А.Р., Бабурин А.Н. Геолого-геофизические предпосылки существования газогидратов в туронских отложениях Восточно-Мессояхского месторождения // Геология и геофизика. – 2001. – Т. 42. – № 11–12. – С. 1785–1791.

41. Еременко Н.А., Чилингар Г.В. Геология нефти и газа на рубеже веков. – М. : Наука, 1996. – 176 с.
42. Маракушев А.А. Миграционная способность и геохимическая систематика металлов // Вестник Академии наук СССР. – 1972. – № 6. – С. 46–51.
43. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М. : Недра, 1987. – 180 с.
44. Лурье М.А. Нефтегенез как одно из проявлений экологических функций абиотических сфер Земли // Геоэкология. – 2017. – № 6. – С. 8–14.

References

1. Rudenko A.P., Kulakova I.I. Polycondensation of carbon-containing molecules. Problems of fossil fuel generation and carbon cycles in nature [Polikondensatsiya uglerodsoderzhashchikh molekul. Problemy obrazovaniya goryuchikh iskopaemykh i krugovorota ugleroda v prirode]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2: Khimiya*. 1996;37(6):544–567.
2. Lur'e M.A. Is the Fischer – Tropsch process possible in a geologic medium? *Geochemistry International*. 2014;52(12):1084–1086. DOI: 10.1134/S0016702914120052.
3. Letnikov F.A. Superdeep fluid systems of Earth and problem of ore genesis. *Geologiya rudnykh mestorozhdenii*. 2001;43(4):291–307.
4. Kutcherov V.G., Kolesnikov A.Y., Dyuzheva T.I., Kulikova L.F., Nikolaev N.N., Sazanova O.A., Braghkin V.V. Synthesis of complex hydrocarbon systems at temperatures and pressures corresponding to the Earth's upper mantle conditions. *Doklady Physical Chemistry*. 2010;433(1):132–135.
5. Lur'e M.A., Shmidt F.K. Oil. Discussion of origin. Sulfur- and metal content as genetic characteristics. Saarbrücken, Germany: Lap Lambert Academic Publishing; 2013. 216 p.
6. Kholodov V.N. Sedimentary ore genesis and metalgeny of vanadium. Moscow: Science; 1973. 275 p.
7. Khadzhev S.N., Shpirt M.Ya. Microelements in oils and products of their processing. Moscow: Nauka; 2012. 222 p.
8. Voitov G.I. Chemism and scale of the modern natural gas flow in different geostructural zones of the Earth [Khimizm i masshtaby sovremennogo potoka prirodnykh gazov v razlichnykh geostrukturnykh zonakh Zemli]. *Zhurnal vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva*. 1986;31(5):533–540.
9. Eigenson A.S. About quantitative research of the formation of technogenic and natural hydrocarbon systems using methods of mathematical modeling. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 1990;(12):19–25.
10. Seyful-Mulyukov R.B. Oil and gas formation. Theory and practical aspects. *Geologiya nefiti i gaza*. 2017;(6):89–96.
11. Chukin G.D., Alatorseva E.I., Leontieva S.A. Origin of oil: a new view. *Neftepererabotka i neftekimiya*. 2016;(7):17–22.
12. Eigenson A.S. About opposition of two concepts of oil-and-gas formation. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 1998;(3):3–5
13. Eigenson A.S., Sheikh-Ali D.M. Regularities of the component-fractional and chemical composition of oils. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 1988;(10):29–34.
14. Ivanov K.S., Fedorov Yu.N., Petrov L.A., Shishmakov A.B. The nature of biomarkers in oils. *Doklady Earth Sciences*. 2010;32(1):626–630.
15. Lur'e M.A. Features of isotopic composition of carbon and sulfur in oil-and-gas and other natural systems. *Izvestiya VUZov. Neft' i gaz*. 2018;(5):108–115.
16. Pikovsky Yu.I. The 21th century's first All-Russian scientific conference on oil and gas origin. *Otechestvennaya geologiya*. 2004;(2):91–98.
17. Chekalyuk E.B. Problem of oil synthesis at great depths [K probleme sinteza nefiti na bol'shikh glubinakh]. *Zhurnal vsesoyuznogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva*. 1986;31(5):556–562.
18. Zubkov B.C., Stepanov A.N., Karpov I.K., Bychinskii V.A. Thermodynamic model of C-H system under high temperature and high pressure [Termodinamicheskaya model' sistemy S–N v usloviyakh vysokikh temperatur i davlenii]. *Geokhimiya*. 1998;(1):95–101.
19. Zubkov B.C., Bychinskii V.A., Karpov I.K. Thermodynamic stability of mantle hydrocarbons [Termodinamicheskaya ustoychivost' mantiynykh uglevodородov]. *Geologiya nefiti i gaza*. 2000;(2):59–63.
20. Kochetkov O.S., Alisievich L.N., Gaideek V.I., Yudin V.M. Ways of oil and gas field formation [O putyakh formirovaniya mestorozhdenii nefiti i gaza]. *Geologiya nefiti i gaza*. 2000;(5):44–49.
21. Barelko V.V., Safonov O.G., Bykova N.V., Bykov L.A., Dorokhov V.G., Kuznetsov M.V. Catalytic transformation of fluids [Kataliticheskie prevrashcheniya flyuidov]. *Vestnik Rossiiskoi akademii nauk = Herald of the Russian Academy of Sciences*. 2016;86(4):336–341. DOI: 10.7868/S0869587316040046.
22. Yarmolyuk V.V., Kovalenko V.I., Naumov V.B. Flows of volatile components in upper shells of Earth as a reflection of deep geodynamic processes. In: Deep magmatism, its sources and their connection with plume processes. N.V. Vladykin, ed. Irkutsk, Ulan-Ude: SB RAS; 2004. pp. 5–34.
23. Lur'e M.A. About the reasons of geochemical differences of oil and gas systems. *Geologiya nefiti i gaza*. 2015;(3):69–75.
24. Yashchenko I.G., Polishchuk Yu.M. Analysis of spatial distribution of oils and changes of their physical-chemical properties. *Geologiya nefiti i gaza = Oil and gas geology*. 2013;(4):57–64.
25. Glagoleva O.F. Petroleum processing technology. Part I. Crude oil distillation [Tekhnologiya pererabotki nefiti. Ch. I. Pervichnaya pererabotka nefiti]. Moscow: Khimiya; 2006. 399 p.
26. Mukhametshin R.Z., Punanova S.A. Geochemical features of oils of Ural-Povolzhie in view of field formation conditions. *Geologiya nefiti i gaza*. 2011;(4):74–83.
27. Letnikov F.A. Degassing of Earth as global process of self-organization. In: Degazatsiya Zemli: geodinamika, geoflyuidy, neft' i gaz: mat-ly mezhdun. konferentsii. Moscow: GEOS; 2002. pp. 6–7.
28. Sulphur reactions with organic compounds [Reaktsii sery s organicheskimi soedineniyami]. In: M.G. Voronkova, ed. Novosibirsk: Nauka; 1979. 364 p.

DISCUSSIONS

29. Tumanov V.E., Denisov E.T. Estimation of S–H and C–H Bond Dissociation Energies in Organic Sulfur Compounds. *Petroleum Chemistry*. 2003;43(6):368–374.
30. Litvinov V.P. Cascade heterocyclization in synthesis of thiophene derivatives and its condensed analogs. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2005;49(6):11–20.
31. Kemalov A.F. Use of elemental sulphur in road construction [Ispol'zovanie elementnoi sery v dorozhnom stroitel'stve]. In: *Khimiya nefiti i gaza: materialy 5-i mezhdunarodnoi konferentsii*. Tomsk: SO RAN; 2003. pp. 511–513.
32. Gureev A.A., Larina N.M., Abi-Fadel' Yu., Fedorov A.A. Modification of road bitumen properties using tar sulphurizing [Modifikatsiya svoistv dorozhnykh bitumov obrabotkoi gudrona seroi]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 2002;(5):32–34.
33. Telyashev I.R., Davletshin A.R., Obukhova S.A. Interaction of tar and elemental sulphur [Vzaimodeistvie gudrona s elementnoi seroi]. In: *Khimiya nefiti i gaza: materialy 4-i mezhdunarodnoi konferentsii*. Tomsk: SO RAN; 2000. T. 1. pp. 158–160.
34. Obolentsev R.D., Aivazov B.V., Titova K.V. Role of elemental sulphur in formation of hydrogen sulphide when heating oil [O roli elementnoi sery v obrazovanii serovodoroda pri nagrevanii neftei]. In: *Khimii sera- i azotorganicheskikh soedinenii, soderzhashchikhsya v neftyakh i nefteproduktakh: materialy 4-i nauchnoi sessii*. Ufa: Bashkirskii filial AN SSSR; 1958. pp. 65–66.
35. Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. Moscow: Akademkniga; 2004. 679 p.
36. Startsev A.N., Kruglyakova O.V., Ruzankin S.F., Bulgakov N.N., Chesalov Yu.A., Kravtsov E.A., Zheivot V.I., Larina T.V., Paukshtis E.A. Peculiarities of low-temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 2014;88(6):943–956. DOI: 10.7868/S004445371406034X.
37. Janssens J.P., van Langeveld A.D., Moulijn J.A. Characterization of alumina and silica-supported vanadium sulphide catalysts and their performance in hydrotreating reaction. *Applied Catalysis A: General*. 1999;179(1–2):229–239.
38. Shpirt M.Ya., Punanova S.A. Comparative assessment of microelement composition of coals, oils and shales. *Khimiya tverdogo topliva*. 2007;(5):15–29.
39. Nukenov D.N., Punanova S.A. Metal in naphthides and prospects of vanadium extraction from oil of Buzachinsky Arch, Turansky Platform [Metally v naftidakh i perspektivy dobychi vanadiya v neftyakh Buzachinskogo svoda Turanskoj platformy]. In: *Sovremennye problemy geologii nefiti i gaza*. Moscow: Nauchnyi mir; 2001. pp. 347–353.
40. Agalakov S.E., Kurchikov A.R., Baburin A.N. Geologic and geophysical prerequisites for the existence of gas hydrates in the Turonian deposits of the East Messoyakha deposit. *Geologiya i geofizika = Russian Geology and Geophysics*. 2001;42(11–12):1785–1791.
41. Eremenko N.A., Chilingar G.V. Oil and gas geology between two ages [Geologiya nefiti i gaza na rubezhe vekov]. Moscow: Nauka; 1996. 176 p.
42. Marakushev A.A. Migratory capacity and geochemical classification of metals [Migratsionnaya sposobnost' i geokhimicheskaya sistematika metallov]. *Vestnik Akademii nauk SSSR*. 1972;(6 S):46–51.
43. Goncharov I.V. Oil geochemistry in Western Siberia [Geokhimiya neftei Zapadnoi Sibiri]. Moscow: Nedra; 1987. 180 p.
44. Lur'e M.A. Oil genesis as a manifestation of ecological functions of abiotic spheres of Earth. *Geoecologiya*. 2017;(6):8–14.