

# Микроэлементный состав каустобиолитов и процессы нефтегенерации – от гипотезы Д.И. Менделеева до наших дней

С.А. Пунанова

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

E-mail: [punanova@mail.ru](mailto:punanova@mail.ru)

Прошедший 2019 год – год 150-летия открытия Д.И. Менделеевым Периодического закона – мировым сообществом был признан Международным годом Периодической таблицы химических элементов. С этой инициативой выступила Российская академия наук, которая была поддержана ЮНЕСКО и Генеральной ассамблеей ООН. Закон Д.И. Менделеева является междисциплинарным явлением, универсальным языком общения ученых – не только химиков, но и медиков, биологов, физиков, геохимиков, геологов и вероятно ещё и многих других специальностей.

В статье приведены особенности распределения микроэлементов (МЭ) в различных классах каустобиолитов в связи с Периодической таблицей Д.И. Менделеева, проведена их сопоставительная оценка, выявлены МЭ, концентрирующиеся в нефтях и сланцах в повышенных иногда рудных концентрациях. Рассмотрены теории нефтегенерации, разработанные Д.И. Менделеевым и другими учеными, возможные источники МЭ в нефтях, особенности корреляционных зависимостей МЭ состава нефтей и земной коры разного уровня. Обосновывается полигенный источник МЭ в нефтях, связанный как с осадочными породами и захороненным в них органическим веществом (ОВ), так и возможностью нахождения в нефтях МЭ, привнесенных из глубинных зон земной коры. Сопоставительная оценка МЭ состава нефтей нефтегазоносных бассейнов и состава всевозможных геологических субстанций свидетельствует о том, что основная часть МЭ наследуется нефтями из ОВ. Высокие обогащения подвижными элементами связаны с активностью процессов миграции при формировании месторождений нефти, при этом корреляция МЭ нефтей с химическим составом нижней коры указывает на вовлеченность в этот процесс также и нижнекорковых флюидов.

**Ключевые слова:** Периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева, углеводороды, каустобиолиты, кларковые содержания, органическое вещество, глинистые породы, источники микроэлементов, процессы нефтегенерации, земная кора

**Для цитирования:** Пунанова С.А. (2020). Микроэлементный состав каустобиолитов и процессы нефтегенерации – от гипотезы Д.И. Менделеева до наших дней. *Георесурсы*, 22(2), с. 45-55. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.45-55>

## Введение

Существует несколько общепризнанных геохимических классификаций элементов, в основе которых лежит Периодический закон Д.И. Менделеева. Классификации В.М. Гольдшмидта (1923), В.И. Вернадского (1927), А.Е. Ферсмана (1933), Н.А. Солодова (1932), А.Н. Заварицкого (1944) и других подразделяют химические элементы по их геохимическому сходству, т. е. по признаку их совместной концентрации в определённых природных системах (Сауков, 1975).

По классификации, предложенной В.М. Гольдшмидтом и построенной с учётом положения элементов в периодической системе элементов (типа электронного строения атомов и ионов, специфичности проявления сродства к тем или иным анионам, положения данного элемента на кривой атомных объёмов), все химические элементы делятся на 4 группы: литофильные, халькофильные, сидерофильные и атмофильные.

В основу своей классификации В.И. Вернадский положил геохимические факты: историю химических

элементов в земной коре, явления радиоактивности, обратимость или необратимость миграции (цикличность) элементов. Согласно классификации В.И. Вернадского (табл. 1), наибольшее число химических элементов попадает в группу «циклических», или органогенов (Вернадский, 1954). Их геохимическая история выражена круговыми процессами (циклами), важное значение для течения которых имеет живое вещество. В своих исследованиях по оценке МЭ состава каустобиолитов именно группа циклических элементов по В.И. Вернадскому принимается нами как «биогенная».

Н.А. Солодовым при изучении многих рудных месторождений было выделено 8 классов химических соединений: оксифильные металлы, сидерофильные металлы, неметаллы, благородные газы, лантаноиды, радиоактивные элементы, благородные металлы, сульфурофильные металлы и металлоидные элементы.

В приводимых классификациях не исключается попадания одних и тех же элементов в разные группы. Этого недостатка лишена классификация А.Н. Заварицкого, который разделил таблицу Д.И. Менделеева на 10 блоков: 1) благородные газы; 2) элементы горных пород; 3)

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

Табл. 1. Геохимические группы элементов по В.И. Вернадскому

магматических эманаций; 4) элементы группы железа; 5) редкие элементы, редкоземельные элементы; 6) радиоактивные элементы; 7) металлические рудные элементы; 8) металлоидные и металлогенные элементы; 9) платиновые элементы; 10) тяжелые галогены (Заварицкий, 1944). Далее, при сопоставительном анализе каустобиолитов с использованием таблицы Д.И. Менделеева цветом показано разделение элементов на классы именно по классификации А.Н. Заварицкого.

### Сопоставительная оценка содержаний микроэлементов в каустобиолитах

В нефти и её производных идентифицировано более 60 элементов. Представляется, что только технические ограничения препятствуют обнаружению в нефтях почти всех элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева. Концентрации их невысоки, однако они несут важную информацию.

В применении к ним в нефтяной геохимии укрепился термин микроэлементы (МЭ) (реже элементы-примеси, в иностранной литературе «Trace elements» или «Spurenelementen»), введенный А.П. Виноградовым для Zn, Br, Mn, Cu, I, As, B, F, Pb, Ti, V, Cr, Ni, Sr, встречающихся в живом веществе от 1 до 100 г/т; элементы в концентрациях от 100 до 1000 г/т были им обозначены как макроэлементы (Виноградов, 1931, 1956).

Для оценки характера накопления МЭ в каустобиолитах проведено сопоставление содержаний 42 МЭ в углях, нефтях (зольность которых принята равной соответственно 20% и 0,1%) и сланцах (горючих и черных с зольностью 50 и 80% и содержанием органического вещества (ОВ) 20-80% и 8-20%) большинства бассейнов мира (табл. 2) (Пуланова, 1974; Юдович, Кетрис, 1994, 2005, 2006; Шпирт, Пуланова, 2010, 2012; Бабаев, Пуланова, 2014).

Для сравнения привлекались средние содержания – кларки элементов в глинистых породах с зольностью более 90% и ОВ менее 8% (Виноградов, 1962, 1970) и живом веществе (Ковальский, 1970; Bowen, 1966).

В качестве оценочных параметров приняты степени концентрирования МЭ каустобиолитами ( $Q_i$ ) и их золами ( $Q_i^A$ ) по сравнению с их средними содержаниями в глинистых породах (К). Для кларковой величины использовался поправочный коэффициент, равный 1,13, ранее не учитывавшийся для расчета  $Q_i^A$ , что связано с прокаливанием глинистых пород при температуре 550-900°C, их дегидратацией и уменьшением массы на 12-14%, что приводит к соответственному увеличению содержания МЭ в среднем

на 13% (Шпирт, Пуланова, 2007). В нефтях содержатся ничтожные количества минеральных примесей (зольность обычно  $\leq 0,1\%$ ), и МЭ сосредоточены только в металлоорганических соединениях в относительно небольшой доле с высокой молекулярной массой, вследствие чего содержание МЭ в них обычно невелико. По этим причинам концентрация МЭ в нефти значительно меньше его среднего содержания в глинистых породах. Поэтому более информативно сопоставление содержаний МЭ в расчете на золу нефтей, т.е. параметр  $Q_i^A$ .

Обращает на себя внимание большой диапазон изменения концентраций элементов в природных объектах, существенно повышенные концентрации многих элементов в золе каустобиолитов, отличие зола нефтей по содержанию МЭ от зола углей, сланцев и глинистых пород: обогащение зола нефтей Hg, Mo, Se, Co, Ni, V и обеднение Be, Sc, La, Pb, Zr, Ti (рис. 1). Столь существенные отличия по большому числу МЭ можно объяснить различным исходным органическим материалом (высшей и низшей наземной растительностью для углей и планктоногенным для нефтей и сланцев), а также условиями дальнейшего преобразования ОВ (окислительно-восстановительной обстановкой, скоростью захоронения, глубиной и стадией компенсированности прогибания).

Для выявления зависимости концентрирования МЭ от их общих геохимических характеристик в различных типах каустобиолитов применили геохимическую классификацию А.И. Перельмана (Перельман, 1989), многократно использованную в работах по углям и черным сланцам (Юдович, Кетрис, 1994, 2002, 2005, 2006), с выделением следующих групп МЭ: 1) типичные катионогенные литофилы; 2) катионо- и анионогенные литофилы с постоянной валентностью; 3) катионо-анионогенные литофилы с переменной валентностью; 4) типичные анионогенные литофилы; 5) металлы-тиофилы; 6) неметаллы-тиофилы; 7) сидерофилы группы железа.

В табл. 2 соблюдена подобная группировка МЭ, но исключена группа 4, так как нет надежной информации по содержаниям галогенов в нефтях и углях, а бор перенесен в группу 2. Элементы группируются, как правило, не в соответствии с этой классификацией. Традиционные геохимические характеристики не всегда позволяют объяснить или предсказать степень концентрирования микроэлементов в каустобиолитах, вероятно, вследствие того, что при их разработках авторы не учитывают особенностей взаимодействия МЭ с органическими компонентами каустобиолитов и, возможно, не принимают во внимание

МЭ	K <sub>1</sub> – кларки глинистых пород	Q <sub>i</sub>			Q <sub>i</sub> <sup>A</sup>				Группы МЭ*
		Уголь	Сланцы		Уголь	Сланцы		Нефть	
			горючие	черные		горючие	черные		
Li	60	0,25	1,0	0,52	1,1	1,77	0,57	–	1
Rb	130	0,12	1,07	0,57	0,53	1,95	0,63	<b>2,3</b>	1
Cs	2,0	0,32	<b>2,5</b>	<b>2,35</b>	1,42	<b>4,42</b>	<b>2,57</b>	<b>27,2</b>	1
Sr	450	0,23	0,6	0,42	1,02	0,97	0,46	0,88	1
Ba	800	0,16	0,7	0,625	0,7	1,24	0,69	0,33	1
Be	3,0	0,7	1,0	0,67	<b>3,1</b>	1,77	0,74	0,15	2
Sc	10	0,27	<b>1,5</b>	1,2	1,19	<b>2,65</b>	1,33	0,25	2
Y	26	0,29	1,0	1,0	1,28	1,85	1,11	–	2
Yb	2,2	0,43	–	1,27	1,9	–	1,41	–	2
La	90	0,13	0,4	0,31	0,58	0,7	0,34	0,09	2
Ce	50	0,42	<b>1,6</b>	1,16	1,86	<b>2,8</b>	1,28	–	2
Eu	0,95	0,42	–	1,26	1,86	–	1,4	1,43	2
Nd	26	0,36	–	1,27	1,59	–	1,41	–	2
Sm	4,5	0,38	–	1,2	1,68	–	1,33	–	2
Pr	7,1	0,34	–	0,59	1,5	–	0,65	–	2
Gd	3,8	0,47	–	1,24	<b>2,1</b>	–	1,37	–	2
Ga	20	0,32	1,0	0,8	1,4	1,77	0,88	<b>3,4</b>	2
Ge	1,6	<b>1,5</b>	1,2	<b>1,5</b>	<b>6,6</b>	<b>2,1</b>	1,67	1,32	2
B	100	0,63	1,3	0,56	<b>2,79</b>	<b>2,3</b>	0,62	–	2
Ti	4500	0,36	0,3	0,67	1,59	0,6	0,74	0,00004	3
Zr	200	0,18	0,8	0,6	0,8	1,42	0,66	0,035	3
Hf	3,0	0,4	1,3	1,4	1,77	<b>2,39</b>	1,55	–	3
Th	12	0,32	0,4	0,58	1,4	0,67	0,64	0,08	3
Sn	10	0,11	0,5	0,39	0,49	0,88	0,43	0,012	3
V	130	0,19	1,0	<b>1,58</b>	0,82	1,77	1,75	<b>268</b>	3
Nb	11	0,2	<b>1,6</b>	1,0	0,88	<b>2,74</b>	1,11	–	3
Mo	2	1,2	1,0	<b>10</b>	<b>5,3</b>	1,77	<b>11,1</b>	<b>538</b>	3
W	1,8	1,3	1,2	<b>1,6</b>	<b>5,75</b>	<b>2,1</b>	1,77	–	3
U	3,7	0,59	0,9	<b>2,3</b>	<b>2,6</b>	1,59	<b>2,55</b>	<b>4,8</b>	3
Re	0,0002	<5	<b>2,5</b>	<b>4500</b>	< <b>22,5</b>	<b>4,4</b>	<b>4978</b>	–	3
Cu	57	0,2	0,8	1,22	0,93	1,42	1,34	<b>5,7</b>	5
Ag	0,1	0,5	0,8	<b>10</b>	<b>2,2</b>	1,42	<b>11,1</b>	<b>37,2</b>	5
Au	0,003	<b>10</b>	0,7	<b>2,3</b>	<b>44</b>	1,15	<b>2,55</b>	<b>147,5</b>	5
Zn	80	0,35	1,25	<b>1,6</b>	1,55	<b>2,2</b>	1,77	<b>26</b>	5
Hg	0,05	<b>3,0</b>	<b>3,6</b>	<b>5,4</b>	<b>15,9</b>	<b>6,4</b>	<b>5,97</b>	<b>45000</b>	5
Pb	20	0,64	1,1	1,05	<b>2,8</b>	1,95	1,15	0,028	5
As	13	<b>1,45</b>	1,0	<b>2,3</b>	<b>6,4</b>	1,77	<b>2,54</b>	<b>16,9</b>	6
Se	0,6	<b>5</b>	<b>25</b>	<b>14,5</b>	<b>25</b>	<b>44</b>	<b>15,9</b>	<b>427,4</b>	6
Cr	100	0,14	1,0	0,96	0,62	1,77	1,06	<b>4,3</b>	7
Mn	850	0,18	0,6	0,47	0,78	1,06	0,52	0,3	7
Co	19	0,24	1,0	0,95	1,04	1,86	1,04	<b>14,9</b>	7
Ni	95	0,11	0,7	0,74	0,47	1,33	0,81	<b>132</b>	7

Табл. 2. Степень обогащения каоцитобилитов микроэлементами (Шпирт, Пуланова, 2007). Примечание: \* группы по (Перельман, 1989); прочерк в таблице означает, что среднее содержание элемента не установлено; жирным шрифтом выделены МЭ, обогащение которыми каоцитобилитов выше кларка ( $Q > K$ ), так называемые «типоморфные»<sup>1</sup>, характеристичные (Юдович, 1978).

их содержания в исходном гумусовом или сапропелевом материале.

По высоким величинам обогащения каоцитобилитов микроэлементами, особенно золы нефтей и черных сланцев, МЭ 5, 6 и 7-й групп (тиофилы и сидерофилы) – Hg, Se,

Au, Ni, Ag, Zn, As, Co, Cr, за исключением Cu, достаточно однородны. Из МЭ 1-й группы только Cs концентрируется в каоцитобилитах. Лантаноиды, имеющие весьма близкие химические свойства (группа 2), существенно отличаются по степени их концентрирования в каоцитобилитах.

<sup>1</sup>Я.Э. Юдович и М.П. Кетрис, авторы этого термина, более его не используют, считая неверным, и предложили взамен термин «углефильные» элементы для углей (Юдович, Кетрис, 2002) и нефтьфильные для нефтей. По мнению автора – очень удачный термин.

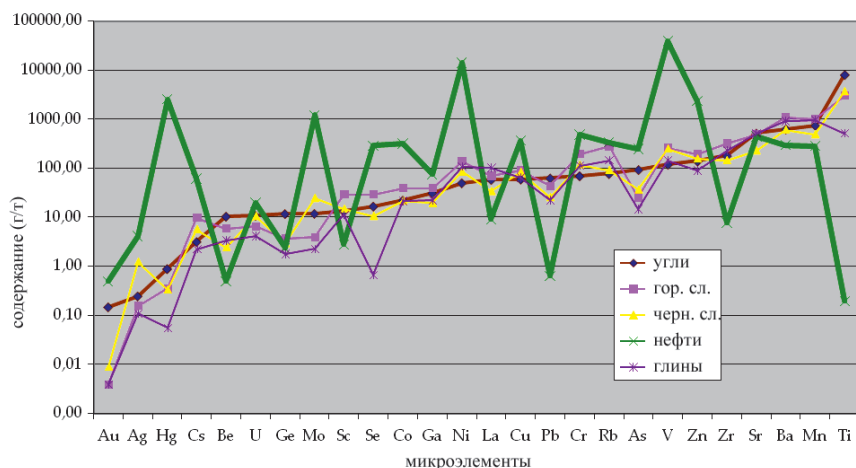


Рис. 1. Среднее содержание микроэлементов в золе каустобиолитов и глинистых породах (ранжировано по углям)

Это своеобразное распределение индивидуальных лантаноидов, например Eu, выявляется и для нефтей отдельных месторождений (Готтих и др., 2009). Все каустобиолиты значительно обогащены лишь Mo и Re (группа 3). Следует отметить дифференциацию в углях щелочных металлов и редкоземельных элементов (РЗЭ) по значению коэффициентов  $Q_i^A$ : для Li, Rb, Sc, La величины  $Q_i^A < 1,13K_i$ , а для Cs, Y и остальных лантаноидов выше  $1,13K_i$ .

В работах (Юдович, Кетрис, 2005, 2006), как и в предыдущих публикациях этих авторов (Юдович, Кетрис, 2002), приводятся расчеты кларковых концентраций элементов в углях. При пополнении аналитических данных эти цифры авторами пересчитываются. Авторы пишут: «Основой для расчетов послужила созданная М.П. Кетрис уникальная База данных по геохимии углей, насчитывающая десятки тысяч анализов по всем угольным бассейнам мира. Эта, непрерывно пополняемая новыми аналитическими данными База позволяла быстро сформировать достаточно однородные выборки и произвести расчет выборочных средних, после чего оценить угольный кларк как медианное содержание в совокупности выборочных средних (Юдович, Кетрис, 2006, стр. 488, курсив авторов).

В своих исследованиях по сопоставлению МЭ состава каустобиолитов мы опираемся на расчеты, проведенные нами и опубликованные в ряде статей и монографии (Шпирт, Пунанова, 2012).

На рисунке 2 показана степень концентрирования МЭ ( $Q_i^A$ ) в расчете на золу каустобиолитов. Кривые на графике ранжированы по величине  $Q_i^A$  нефтей. Наиболее резкие отличия наблюдаются при сравнении содержаний МЭ в золе нефтей и глинистых породах. Выделяется большая группа элементов, которыми зола нефтей по сравнению с глинами значительно обогащена – Co, As, Zn, Cs, Ag, Ni, Au, V, Se, Mo, Hg, Cu. Содержания Ti, Pb, Zr, Th, La, Be существенно ниже их содержаний в глинах, а концентрации Sc, Mn, Ba, Sr, Ge, Rb, Ga, Cr очень близки. Концентрации большинства МЭ в углях либо меньше, либо статистически не отличаются от их средних содержаний в глинистых породах (величины  $1,13K_i$ ) и только для Au, Se, Mo, Hg, Ge, As статистически выше. Значительно меньше различия в степени обогащения МЭ горючих и черных сланцев по сравнению с кларками глинистых пород: черные сланцы обогащены Ag, Se, Mo, Hg, а горючие – Cs, Se.

Можно констатировать, что одни и те же МЭ (биофильные элементы) характеризуются наиболее высокой степенью концентрирования во всех видах каустобиолитов, что подтверждает их генетическое единство.

К сожалению, ряд элементов с неустановленными средними данными исключен при построении графика. Полученные выводы, очевидно, справедливы только для средних содержаний МЭ в каустобиолитах, тогда как сопоставительные показатели для нефтей, сланцев и углей

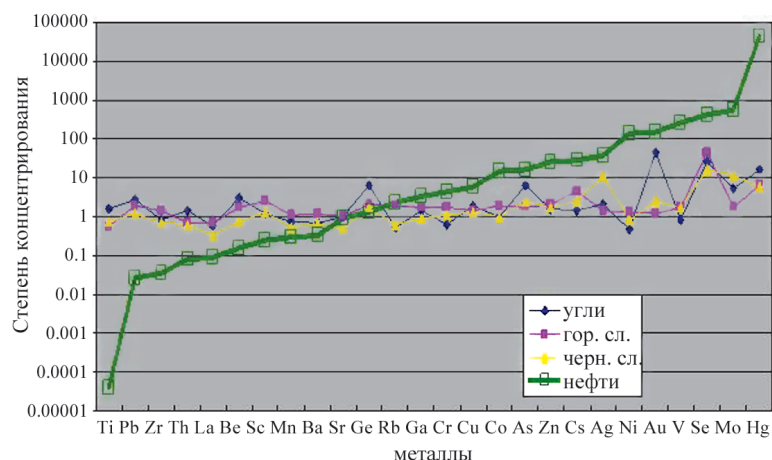


Рис. 2. Степень концентрирования микроэлементов в золе каустобиолитов и сланцев по отношению к кларкам глин (ранжировано по нефтям)

отдельных месторождений могут быть иными вследствие значительного отличия содержания МЭ от средних.

В табл. 3 показаны «типоморфные» элементы, классифицируемые по величинам коэффициентов  $Q_i > 1,4$  и  $Q_i^A > 2,0$ , в углях, сланцах (горючих и черных) и нефтях, расположенные в рядах по убыванию  $Q_i$  или  $Q_i^A$ . МЭ с примерно одинаковыми величинами  $Q_i$  или  $Q_i^A$  даны в скобках.

Общими «типоморфными» МЭ (по содержанию на сухую массу) для углей и сланцев (черных или горючих) являются Au, Se, Hg, Re; угли отличаются от сланцев только «типоморфным» Ge. Значительно большее число МЭ можно рассматривать в качестве «типоморфных» по величине параметра  $Q_i^A$ , т.е. по содержаниям в расчете на золу каустобиолитов. По количеству «типоморфных» МЭ по этому параметру каустобиолиты располагаются в последовательности: нефти (16) > угли (14) > сланцы горючие (12) > черные (9). В скобках – количество «типоморфных» элементов. Каустобиолиты имеют много общих «типоморфных» МЭ. По величине  $Q_i^A$  общими «типоморфными» МЭ для углей, черных сланцев и нефтей являются Ag, Au, As, Hg, Mo, Re, Se, U, W. По параметру  $Q_i^A$  можно выделить МЭ, являющиеся «типоморфными» только для одного вида каустобиолита, а именно: для углей – Ge и Be, возможно, Pb, вероятно, Gd; горючих сланцев – Se, Nb, Sc, Hf; черных сланцев – нет; нефтей – V, Ni, Co, Cu, Cr, вероятно, Ga, Rb. Следовательно, по сравнению с другими видами каустобиолитов, зола нефтей является наиболее богатой МЭ. Она отличается как числом всех «типоморфных» МЭ, так и количеством «типоморфных» МЭ, характерных только для одного вида рассмотренных каустобиолитов, что может свидетельствовать о сложности и многофакторности процессов нефтеобразования.

На рис. 3 и 4 с использованием Периодической таблицы Д.И. Менделеева представлена сопоставительная усредненная характеристика концентрации элементов в золах нефтей и в черных сланцах относительно кларков глинистых пород и с учетом классификации элементов по А.Н. Заварицкому. Нами выделены четыре градации статистической оценки. Анализ этих данных подчеркивает широкое разнообразие состава МЭ в каустобиолитах. В группу элементов, обогащающих каустобиолиты, входят элементы горных пород, группы железа, металлические, редкие, металлоидные, радиоактивные. По величине обогащения выделяются две группы элементов. Максимальные значения характерны для так называемых высокоподвижных в условиях земной коры элементов (Hg, Se, Mo, Sb, As, Cd, Pb, Bi и др.), что возможно указывает

на активность процессов миграции при формировании месторождений углеводородов (УВ). Величины обогащения оказываются в ряде случаев аналогичны концентрациям элементов в рудных месторождениях, что позволяет использовать месторождения каустобиолитов комплексно, т.е. и как потенциальный источник ряда рудных элементов. Это положение свидетельствует об актуальности указания Д.И. Менделеева на чрезвычайную ценность нефти как комплексного химического сырья.

### Источники МЭ в нефтях и проблемы нафтидогенеза

Д.И. Менделеев являлся многогранным ученым и наравне с разработкой Периодического закона и созданием Периодической таблицы химических элементов широко известен и значительным вкладом в другие области науки. 15 октября 1876 года на заседании Русского химического общества Д.И. Менделеевым был представлен доклад, в котором он предложил свои взгляды на проблему образования нефти. Согласно его гипотезе, в ходе горообразовательных процессов вглубь Земли по разломам и/или трещинам поступает вода. При реакциях взаимодействия воды с карбидами железа под воздействием высоких температур и давления образуются оксиды железа и УВ, которые по тем же разломам поднимаются вверх и, заполняя пористые горные породы, скапливаются и формируют месторождения нефти (Менделеев, 1877). Вероятно, работы Д.И. Менделеева на бакинских нефтепромыслах и в Пенсильвании (США), а также проводимые им химические опыты, свидетельствовавшие о возможности подобных процессов, подкрепляли его идеи. Модель Д.И. Менделеева до сих пор служит одним из исходных положений гипотезы абиогенного происхождения нефти в различных её модификациях, и как считает (Пиковский, 2012), большинство из поставленных Д.И. Менделеевым **вопросов актуальны и сегодня, и являются предметом изучения и дискуссий сегодняшнего дня.**

Основоположником альтернативной биогенной модели образования нефти является другой великий русский ученый – М.В. Ломоносов. М.В. Ломоносов был одним из первых, кто обратил внимание на проблему «возникновения» нефти. В 1763 г. в знаменитом труде «О слоях земных» он писал о нефти так: «Между тем выгоняется подземным жаром из приуготовляющихся каменных углей она бурая и чёрная масляная материя и выступает в разные расселины и полости сухие и влажные, водами наполненные...». Поскольку считалось (и считается), что угли произошли из растительных остатков, то и нефти

Каустобиолиты	«Типоморфные» МЭ	
	На сухую массу $Q_i > 1,4$	На золу $Q_i^A > 2,0$
Уголь	Au, Se, Hg, Re, Ge, As	Au, Se, Hg, Re, <b>Ge</b> , As, W, Mo, <b>Be</b> , (B, <b>Pb</b> ), U, <b>Ag</b> , <b>Gd</b>
Горючие сланцы	Se, Hg, (Re, Cs), (Ce, Sc, Nb)	Se, Hg, (Re, Cs), <b>Ce</b> , <b>Sc</b> , <b>Nb</b> , <b>Hf</b> , B, Zn, (W, Ge)
Черные сланцы	(Zn, W, Ge, V), Re, Se, (Ag, Mo), Hg, (Cs, As, Au, U)	Re, Se, (Ag, Mo), Hg, (Cs, As, Au, U)
Нефть	-	Hg, Mo, Se, <b>V</b> , Au, <b>Ni</b> , Ag, Cs, Zn, As, <b>Co</b> , U, <b>Cu</b> , <b>Cr</b> , <b>Ga</b> , <b>Rb</b>

Табл. 3. «Типоморфные» МЭ в различных каустобиолитах. Примечание: МЭ, являющиеся «типоморфными» только для одного вида каустобиолита, выделены жирным шрифтом

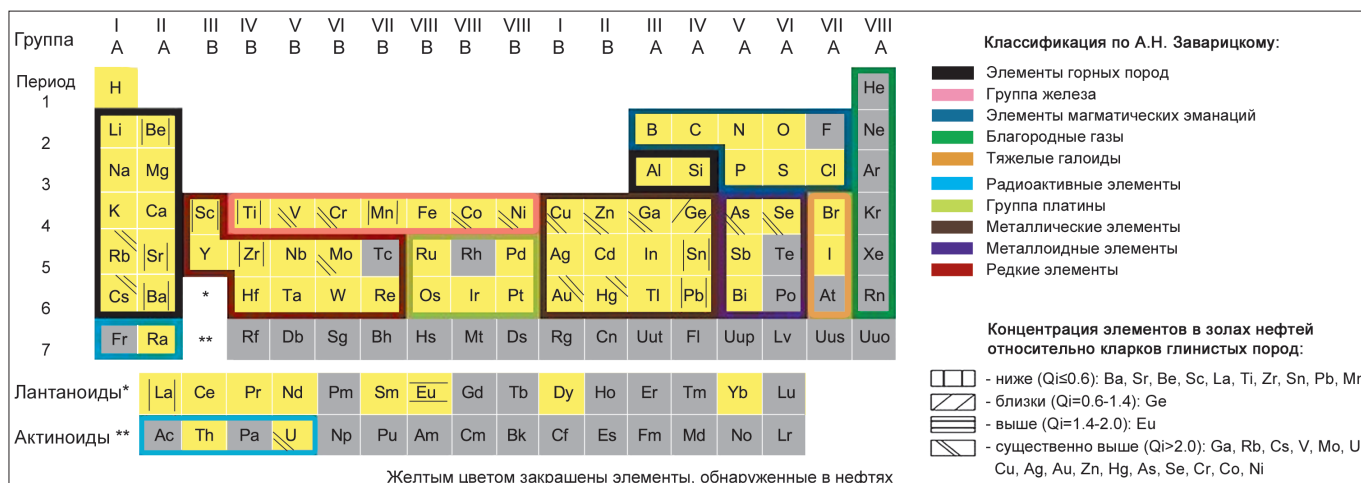


Рис. 3. Концентрации элементов в золах нефтей относительно кларков глинистых пород

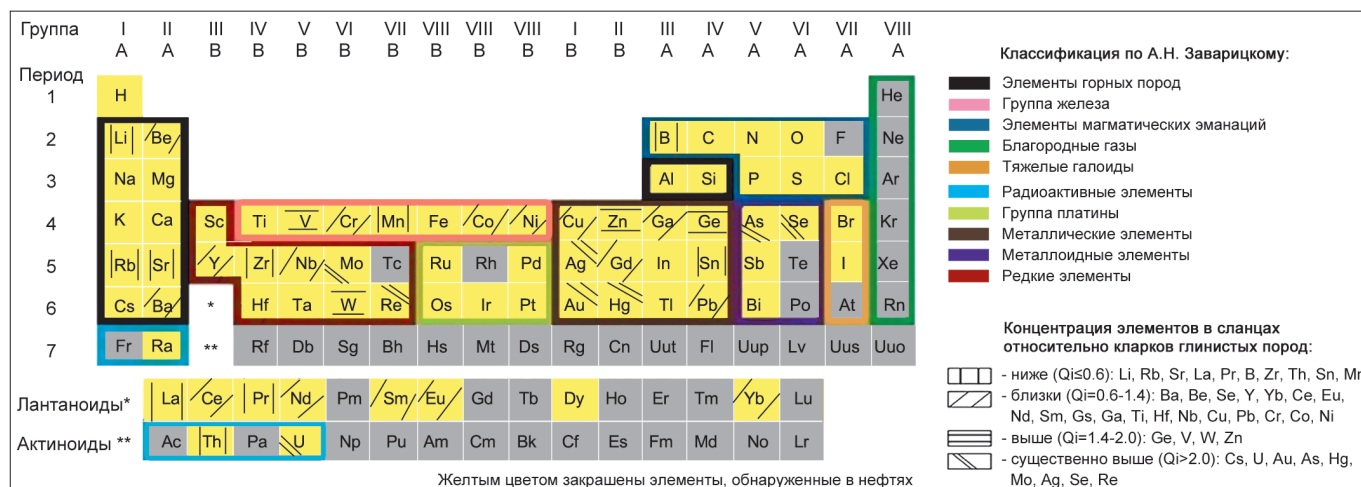


Рис. 4. Концентрации элементов в сланцах относительно кларков глинистых пород

также приписывалось растительное происхождение, т.е. «...нефть образовалась в результате разложения органического вещества под действием подземного тепла» (Ломоносов, 1763). В настоящее время по истечении почти 150 лет с провозглашения Д.И. Менделеевым своих воззрений и более 250 лет с выхода в свет труда М.В. Ломоносова по проблемам нефтидогенеза по-прежнему конкурируют биогенная и абиогенные модели нефтеобразования. Существуют и концепции полигенеза нефти (Дмитриевский, 2008 и др.).

Значительный вклад в разработку моделей нефтеобразования внесли В.И. Вернадский, И.М. Губкин, Н.Б. Вассоевич, А.Э. Конторович, Б.Ю. Кудрявцев, П.Н. Кропоткин, Б. Тиссо и Д. Вельте, К. Peters и J. Moldovan и многие, многие другие исследователи.

На прошедшем в Швеции 29-ом мировом конгрессе по органической геохимии (Proc. 29-th International Meeting on Organic Geochemistry..., 2019) большинство докладов было посвящено результатам изучения на современном инструментальном уровне особенностей строения и преобразования в нефтяные УВ исходного органического материала в процессах диагенеза и метаморфизма на примере многих нефтегазоносных бассейнов (НГБ) мира. В рамках «осадочно-миграционной теории» источником нефтегенерации является «живое вещество» (термин В.И. Вернадского), которое при погружении и прогреве осадочных толщ

постепенно преобразуется в «микронепфть» (Вассоевич и др., 1967). Рассеянные УВ, мигрируя затем по осадочной толще под действием поля напряжений и насыщая различные типы коллекторов-ловушек, формируют месторождения. По мнению В.И. Вернадского (1954), подтвержденному дальнейшими геохимическими исследованиями, общее количество рассеянной нефти в осадочной оболочке Земли намного превышает общее количество нефти в месторождениях (Галимов, Камалева, 2015; Тиссо, Вельте, 1981; Конторович, 2004; Неручев, Смирнов, 2007; Неручев, 2013; Скоробогатов, Соловьёв, 2013; Мухаметшин, 2019) и др. В рамках такой модели основными факторами, контролирующими состоявшуюся нефтегазоносность бассейна, являются повышенные концентрации ОВ в осадочных породах, прогрев их до требуемой температуры (стадийность катагенетического преобразования), наличие изолирующих экранов-флюидоупоров и коллекторов-ловушек. В этой связи стоит высветить достаточно яркое высказывание В.И. Вернадского о единстве сланцевых и нефтяных УВ: «Можно отметить два типа месторождений для скопления нефти: 1) скопление в осадочных породах; 2) проникновение (насыщение) углеводородами битуминозных сланцев. Оба типа могут рассматриваться как части одного и того же явления. Нахождение в сланцах содержит наибольшие массы нефти». Суммируя всю свою доказательную базу биогенной гипотезы, В.И. Вернадский пришел к выводу,

что «образование нефтей – одно из проявлений огромной важности процесса передачи энергии Солнца через живое вещество в глубокие слои планеты» (Вернадский, 1994а, б).

Существующие абиогенные модели могут описать синтез только некоторых компонент нефтей, но далеко не всего их разнообразия, не говоря об углеводородах – хемофоссилиях-биомаркерах. Хемофоссилии – это ископаемые биомолекулы, их опознаваемые фрагменты и генетические аналоги, являющиеся несомненными и часто встречающимися в нефтях фрагментами живого вещества (Peters, Moldovan, 1993; Вассоевич и др., 1967; и др).

Развитие теории генезиса нефти обусловило разработку более сложных моделей нефтегенерации. Ещё в 1993 году основоположники современной нефтяной органической геохимии Б.А. Соколов и А.Н. Гусева (1993) писали: «Нефть и газ – возобновляемые природные ископаемые и их освоение должно строиться, исходя из научно обоснованного баланса объемов генерации УВ и возможностей отбора в процессе эксплуатации месторождений». Эти авторы обращают внимание на высокие скорости химических реакций при деструкции ОВ и трансформации его в подвижные газожидкие УВ (что имеет место при определенных природных условиях), совершенно не сопоставимые со скоростями погружения осадочных толщ и их катагенетическим преобразованием за счет медленного прогресса. Движение УВ флюида также происходит с гораздо большими скоростями, чем это принималось ранее. Примерами этого являются нефтепроявления в рифтовых впадинах Калифорнийского залива (месторождения Гуйамас), в кальдере вулкана Узон на Камчатке. Под действием высоких температур гидротерм из ОВ осадочных пород здесь сформировались незрелые нефти, чей возраст оценивается в несколько сотен лет (Симонейт, 1986; Соколов, Гусева, 1993; Пуланова, Виноградова, 2017).

В современном варианте теории происхождения нефти указывается на нелинейный (т.е. сильно термодинамически неравновесный) характер процесса нафтидогенеза и допускается вклад абиогенных источников в формирование УВ месторождений (Конторович, 2004). В рамках флюидодинамической модели подчеркивается важность активного флюидного режима, когда интенсивные восходящие и нисходящие потоки флюида обеспечивают привнос и вынос вещества и энергии из очага нефтегенерации (Соколов, 1996).

Как видно из вышесказанного, процесс нефтеобразования носит сложный комплексный характер, обусловленный комбинацией экзогенных и эндогенных факторов. И при оценке влияния вклада глубинных и осадочных процессов на характер нефтеобразования может существенно помочь интерпретация данных по МЭ составу нафтидов.

К настоящему времени не существует единой, четко сложившейся точки зрения на источник МЭ в нефтях. Анализ и обобщение большого фактического материала дают нам возможность аргументировать существование трех источников МЭ в нефтях: унаследованного от живого вещества, заимствованного нефтью из окружающих пород и пластовых вод и привнесенного по проницаемым зонам из глубинных участков земной коры, т.е. полигенное их происхождение (Пуланова, 2004; Родкин, Пуланова, 2019).

Установлено, что при изучении процессов нефтеобразования особую информативность имеют «биогенные» (по определению В.И. Вернадского, 1954) элементы, присутствующие в нефтях: V, Ni, Zn, Cu, Fe, Co, As, Mo, Ag, I, Br, B и др. Сопоставление «полей концентраций» большой группы элементов в нефти, золе нефти и живом веществе показало, что именно по этим «биогенным» элементам наблюдается наиболее тесное подобие между нефтью и живым веществом, но существенное отличие от распределения элементов в глинистых породах (Пуланова, 2004; Пуланова, 2016). Исходя из этого, сделано предположение, что источником большой группы элементов в нефтях является живое вещество. Унаследованность МЭ состава нефтей от исходного ОВ подтверждается детальными исследованиями, проведенными нами по Волго-Уральскому, Тимано-Печорскому, Северо-Кавказско-Мангышлакскому, Западно-Сибирскому и др. НГБ. При корреляции «нефть – рассеянное ОВ» по составу именно «биогенных» элементов прослежены четкие генетические связи, диагностированы нефтематеринские толщ, дифференцированы типы ОВ, а также установлен параллелизм в стадийности их катагенетического преобразования (Пуланова, 2017). Особенности распределения «биогенных» элементов в нефтях четко увязываются с генетическим кодом нефтей, выраженным в определенном составе их биометок.

Существуют МЭ, которые могли накапливаться в нефти в процессе ее взаимодействия с пластовыми водами и осадочными породами. Металлоносность нефтей в некоторой мере определяется обогащенностью металлами окружающих горных пород как в пределах бассейна осадконакопления, так и в областях сноса терригенного материала, наличием рудных залежей. Это могут быть породообразующие элементы, либо элементы с переменной валентностью – Si, Al, Ti, K, Na, Ca, Mg, Ba, Sr, U и др. Обмен элементами между нефтью и окружающей средой, т.е. заимствование, фиксируется в нефтях месторождений Тимано-Печорского НГБ, Южно-Таджикской впадины и других регионов и отражен в модельных экспериментах (Пуланова, 2017).

Факт обнаружения в нефтях так называемых «абиогенных» элементов – As, Hg, Sb, Li, Al, B, радиоактивных, лантаноидов, РЗЭ следует считать очень важным (Винокуров и др., 2010). Несмотря на слабую изученность этих элементов и их очень низкую концентрацию, он указывает на возможность привноса элементов в нефть по трещинным зонам в теле образований фундамента, на влияние на МЭ состав нефтей верхней и нижней континентальных кор, на вероятность присутствия скоплений УВ непосредственно в глубинных отложениях земной коры – в разуплотненных породах фундамента, в нетрадиционных коллекторах. Все это является дополнительным аргументом в пользу широкого и комплексного изучения фундамента, как нетрадиционного накопителя УВ и возможного поставщика МЭ.

Однако отнесение элементов, идентифицированных в нефтях, к той или иной группе источников – к унаследованным, заимствованным или привнесенным, весьма условно. Некоторые «биогенные» элементы (V, As, Cu, Fe) в определенных геолого-геохимических условиях поступают в нефть из окружающей среды, тогда как ряд заимствованных элементов (K, Na, Mg, Ca) может быть

частично унаследован от исходного ОВ. То же самое может относиться и к абиогенным элементам. Некоторые из них также могут быть связаны с живым веществом и с исходной органической массой. Однако, несмотря на полигенность источника всех МЭ в нефтях, именно биогенный комплекс элементов, отличный от состава вмещающих пород и магматических эманаций, является доминирующим. Именно он парагенетически связан в нефтях и организмах и формирует изначально МЭ тип нефти – ванадиевый или никелевый.

Представленные выше материалы о полигенности МЭ состава нефтей носят, отчасти, качественный характер, не позволяя количественно сравнивать величины вклада ниже- и верхнекорковых компонентов и живого вещества в формирование МЭ облика нефтей. Для получения количественных оценок тесноты связи МЭ состава нефтей с различными георезервуарами и биотой были рассчитаны коэффициенты корреляции между концентрациями химических элементов (Родкин и др., 2016). Эти исследования детально описаны в работах (Пуананова, Родкин, 2019; Rodkin, Puananova, 2019), в которых показано, что для некоторых НГБ наблюдается систематически более высокая корреляционная связь МЭ состава нефтей с химическим составом средней и нижней континентальной коры, нежели с верхней (по аналитическим данным (Федоров и др., 2007; Тейлор, Мак-Леннан, 1988)). Более детальные исследования нефтей месторождений Ромашкинской группы Волго-Уральского НГБ показали, что вниз по разрезу от тульских отложений нижнекаменноугольного возраста до пашийских отложений верхнего девона связь МЭ состава нефтей с составом коры различного уровня устойчиво возрастает. При этом величины корреляции МЭ состава нефтей с различными георезервуарами и с химическим составом биоты заметно меньше, чем для углей и сланцев, что, видимо, указывает на более сложный многофакторный характер процесса нафтидогенеза. При этом выявляется высокая связь МЭ состава изученных нефтей с составом как морской, так и наземной биоты ( $r = 0,81$ ). Причем связь МЭ состава нефтей с МЭ составом биоты наземного происхождения несколько выше, что отвечает данным о смешанном типе исходной органики в этих отложениях – сапропелево-гумусовом. Число элементов, по которым рассчитывались коэффициенты корреляции логарифмов концентрации, в разных случаях было различным, но всегда достаточно большим, изменяясь в диапазоне от 30 до 50. При сравнении биогенных (V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn) и условно глубинных (Li, Be, La, Sm, Al, Eu) элементов в нефтях сателлитов Ромашкинской группы месторождений (по аналитическим данным (Маслов и др., 2015)), а также в нефтях Абдрахмановской и Березовской площадей (по аналитическим данным (Иванов и др., 2013)), установлена некоррелированность изменения в различных пробах концентраций этих двух групп элементов. Напротив, при сравнении характера распределения содержаний элементов в одной предполагаемой генетической группе, биогенной, а именно V и Ni, отмечается тесная связь между концентрациями этих элементов в нефтях разновозрастных нефтегазоносных комплексов Ромашкинской группы месторождений. Некоррелированность изменений концентраций биогенных и глубинных элементов при достаточно высокой коррелированности изменения концентраций

элементов внутри этих групп свидетельствует о независимом поступлении биогенных и глубинных элементов из различных источников, причем суммарная концентрация биогенных элементов примерно на 3 порядка выше, что отражает решающую роль ОВ в формировании нефтей (Пуананова, Родкин, 2019).

Иные закономерности корреляционных связей МЭ состава нефтей с составом земной коры были получены на примере нефтей Западно-Камчатского НГБ и нефтепроявлений кальдеры вулкана Узон (по аналитическим данным (Добрецов и др., 2015)). Здесь отмечены более высокие коэффициенты корреляции МЭ состава нефтей с составом верхней, а не нижней земной коры. Представляется, что прослеженные характеристики корреляционных связей можно объяснить процессами онтогенеза нефтей в исследованных НГБ, которые обусловлены особенностями геодинамики и тектоническим строением (Кравченко, 2004). Исследования Н.Б. Вассоевича, В.И. Соколова, К. Peters, J.M. Moldovan, А.А. Петрова, В.А. Чахмахчева, В.Ф. Камьянова, А.К. Головки и др. показали, что в осадочном разрезе земной коры согласно вертикальной эволюционной зональности образования и преобразования УВ в связи с изменением глубины, температурного градиента, давления и типа исходной органики, происходит трансформация состава генерированных в недрах УВ систем – от тяжелых нефтей к легким и конденсатам. Так, нефти повышенной катагенной преобразованности значительно подвержены процессам глубинной переработки и характеризуются набором МЭ, ассоциированных с более легкими нефтяными компонентами, возможно часть из которых связана с глубинными процессами в недрах земли, с продуктами эманации мантии на участках ее активизации и большого геодинамического напряжения. Часто аномальное обогащение нефти зоны гипергенеза V, Ni, Mo, Re, Cd, Hg и другими элементами может объясняться их эндогенным привнесом при воздействии интрузий и гидротерм на скопления асфальтовых битумов преимущественно в пределах складчатых областей (Уральская, Корякско-Камчатская, Андийская, Апеннинская и др.) и привнесом Hg, Cd, Sb в нефть с газовыми эманациями в зонах глубинных разломов (Предкарпатский прогиб, бассейны Калифорнии и др.). Залежи нефтей этого типа, как правило, ванадиевой металлогении связаны с активными геодинамическими зонами переформирования и передислокации тектонических структур (Гольдберг и др., 1990; Якуцени, 2005; Пуананова, 2017). Именно нефти этих нефтегазоносных областей характеризуются относительно более высокими коэффициентами корреляции МЭ состава с составом нижней коры по сравнению с верхней. С другой стороны, нефти главной зоны нефтеобразования и нефти ранней генерации в большей мере несут на себе влияние верхней осадочной коры, содержат больше элементов, связанных с исходным органическим материалом: V, Ni, Mo, Co и др., и проявляют более высокие корреляционные зависимости своего МЭ состава с составом верхней земной коры, относительно нижней (Пуананова, Родкин, 2019; Пуананова, 2019).

## Заключение

В работе охарактеризованы особенности распределения МЭ в различных классах каустобиолитов в связи с



Периодической таблицей Д.И. Менделеева, проведена их сопоставительная оценка и выявлены МЭ, концентрирующиеся в нефтях и сланцах в повышенных, иногда рудных концентрациях. Трактовка УВ месторождений как ресурса добычи также и ряда рудных элементов дополнительно обосновывает актуальность указания Д.И. Менделеева на чрезвычайную ценность нефти как комплексного химического сырья.

Кратко охарактеризованы теории нафтидогенеза и вклад в эту проблему исследований Д.И. Менделеева. Анализ МЭ составов нефтей различных НГБ, земной коры разного уровня и биоты говорит о том, что основная часть МЭ наследуется нефтью из ОВ пород, что подтверждает органический источник УВ нефти. Высокие обогащения подвижными элементами указывают и на активность процессов миграции при формировании УВ скоплений, при этом высокая корреляция МЭ нефтей с химическим составом нижней земной коры свидетельствует о вовлеченности в процесс миграции также и нижнекоровых флюидов. Эти новые данные о влиянии состава земной коры различного уровня на МЭ характеристику нефтей подчеркивают сложный характер процессов нефтеобразования и влияние глубинных процессов.

Предстоит более глубокое внедрение большого фактического материала по составу микроэлементов нафтидов в систему Периодического закона химических элементов, что позволит открыть, возможно, до сих пор неизведанные страницы этой связи и поможет в корректном решении важнейших вопросов нефтяной геологии и геохимии.

Важно, что развитие теории нафтидогенеза продолжается, не сковывается ограничительными рамками, и оно идет четко по направлениям, которые предопределили много лет назад: М.В. Ломоносов указал на источник – вещество – живое, а Д.И. Менделеев – на термодинамику, влияние глубинных процессов, поставляющих тепло для преобразования органики. А микроэлементная метка каустобиолитов подтверждает достоверность этих воззрений.

## Финансирование/Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме: «Развитие научно-методических основ поисков крупных скоплений УВ в неструктурных ловушках комбинированного типа в пределах платформенных нефтегазовых бассейнов», АААА-А19-119022890063-9.

Автор благодарит рецензента доктора геолого-минералогических наук Я.Э. Юдовича за глубокое изучение рукописи и ценные и конструктивные замечания.

## Литература

- Бабаев Ф.Р., Пуанова С.А. (2014). Геохимические аспекты микроэлементного состава нефтей. М.: Недра, 181 с.
- Вассоевич Н.Б., Гусева А.Н., Лейфман И.Е. (1967). Биогеохимия нефти. *Геохимия*, 7, с. 1057-1084.
- Вернадский В.И. (1954). Химические элементы и механизм земной коры. Избр. соч., т. 1. М.: Изд-во АН СССР, с. 513-519.
- Вернадский В.И. (1994а). Очерки геохимии. 8-е изд. В книге: *Библиотека трудов академика В.И. Вернадского. Труды по геохимии*. М.: Наука, с. 159-468.
- Вернадский В.И. (1994б). Биосфера. 5-е изд. В книге: *Библиотека трудов академика В.И. Вернадского. Живое вещество и биосфера*. М.: Наука, с. 315-401.
- Виноградов А.П. (1931). Химический элементарный состав морских организмов в связи с вопросами их систематики и морфологии. *Природа*, 3, с. 230-254.

Виноградов А.П. (1956). Закономерности распределения химических элементов в земной коре. *Геохимия*, 1, с. 6-52.

Виноградов А.П. (1962). Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. *Геохимия*, 7, с. 551-571.

Виноградов А.П. (1970). Биогеохимия. БСЭ. Изд. 3-е, т. 3, с. 329-330.

Винокуров С.Ф., Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. (2010). Особенности распределения лантаноидов в смолисто-асфальтеновых фракциях – один из геохимических критериев источников микроэлементов в нефти. *Геохимия*, 4, с. 377-389.

Галимов Э.М., Камалева А.И. (2015). Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) – приток из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? *Геохимия*, 2, с. 103-122.

Гольдберг И.С., Мицкевич А.А., Лебедева Г.В. (1990). Углеводородно-металлоносные провинции мира, их формирование и размещение. Сб. тр.: *Проблемы оценки ресурсов и комплексного освоения природных битумов, высоковязких нефтей и сопутствующим им металлов*. Л.: ВНИГРИ, с. 49-60.

Готтих Р.П., Винокуров С.Ф., Писоцкий Б.И. (2009). Редкоземельные элементы как геохимические критерии эндогенных источников микроэлементов в нефти. *Докл. РАН*, 425(2), с. 223-227.

Дмитриевский А.Н. (2008). Полигенез нефти и газа. *ДАН*, 419(3), с. 373-377.

Добрецов Н.Л., Лазарева Е.В., Жмодик С.М. и др. (2015). Геологические, гидрогеохимические и микробиологические особенности нефтяной площадки кальдеры Узон (Камчатка). *Геология и геофизика*, 56(1-2), с. 56-88.

Заварицкий А.Н. (1944). Введение в петрохимию изверженных горных пород. Изд-во АН СССР.

Иванов К.С., Биглов К.Ш., Ерохин Ю.В. (2013). Микроэлементный состав нефтей Республики Татарстан (на примере Ромашкинского месторождения). *Вестник института геологии Коми НЦ УрО РАН*, 8, с. 2-6.

Ковальский В.В. (1970). Биогенные элементы. БСЭ. Изд. 3-е, т. 3, с. 327-328.

Конторович А.Э. (2004). Очерки теории нафтидогенеза: Избранные статьи. Науч. ред. С.Г. Неручев. Новосибирск: СО РАН, ф-л «Гео», 545 с.

Кравченко К.Н. (2004). Бассейновая основа общей теории нафтидогенеза. М.: *Природа*, 66 с.

Ломоносов М.В. (1763). О слоях земных. Прибавление второе к «Первым основаниям металлургии или рудных дел». Санкт-Петербург: типография Императорской Академии Наук, с. 237-416.

Маслов А.В., Ронкин Ю.Л., Лепихина О.П., Изотов В.Г., Ситдикова Л.М. (2015). Микроэлементы в нефтях некоторых месторождений-сателлитов Ромашкинского нефтяного поля (Республика Татарстан). *Литосфера*, 1, с. 53-64.

Менделеев Д.И. (1877). Происхождение нефти. *Журнал Русского химического общества и физического общества*, вып. 2, часть химическая, отдел 1, с. 36-37.

Мухаметшин Р.З. (2019). О «фактах возобновляемости» запасов УВ на разрабатываемых месторождениях нефти и газа. Матер. междунауч.-практ. конф.: *Углеводородный и минерально-сырьевой потенциал кристаллического фундамента*. Казань: Ихлас, с. 242-245.

Неручев С.Г. (2013). Преобразование планеты Земля живым веществом биосферы. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 18(1), [http://www.ngtp.ru/rub/10/4\\_2013.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/10/4_2013.pdf)

Неручев С.Г., Смирнов С.В. (2007). Оценка потенциальных ресурсов углеводородов на основе моделирования процессов их генерации и формирования месторождений. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 2, <http://www.ngtp.ru/rub/1/013.pdf>

Перельман А.И. (1989). *Геохимия*. 2-е изд. М.: Высшая школа, 420 с.

Пиковский Ю.И. (2012). Труды Д.И. Менделеева о минеральном происхождении нефти (современное прочтение). Дегазация Земли и генезис нефтяных и газовых месторождений. К 100-летию со дня рождения П.Н. Кропоткина. М.: ГЕОС, с. 198-239.

Пуанова С.А. (1974). Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции. М.: Недра, 244 с.

Пуанова С.А. (2004). О полигенной природе источника микроэлементов нефтей. *Геохимия*, 8, с. 893-907.

Пуанова С.А. (2017). Микроэлементы нафтидов в процессе онтогенеза углеводородов в связи с нефтегазоносностью. Дисс. докт. геол.-мин. наук. М., 288 с.

Пуанова С.А. (2019). Микроэлементы нафтидов нефтегазовых бассейнов. *Докл. РАН*, 488(5), с. 103-107.

Пуанова С.А., Виноградова Т.Л. (2017). Геохимические особенности

нефтей гидротермального происхождения. *Геология, геофизика и разра-ботка нефтяных и газовых месторождений*, 6, с. 32-36.

Пуанова С.А., Родкин М.В. (2019). Сравнение вклада разноглубинных геологических процессов в формирование микроэлементного облика каустобиолитов. *Георесурсы*, 21(3), с. 14-24. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.14-24>.

Родкин М.В., Пуанова С.А. (2019). Идеи Д.И. Менделеева и процессы нафтидогенеза. *Природа*, 10, с. 14-21.

Родкин М.В., Рундквист Д.В., Пуанова С.А. (2016). К вопросу относительной роли нижнекорковых и верхнекорковых процессов в формировании микроэлементного состава нефтей. *Геохимия*, 11, с. 1025-1031.

Сауков А.А. (1975). Геохимия. 4-е изд. М.: Наука, 477 с.

Симонейт Б.Р.Т. (1986). Созревание органического вещества и образование нефти: гидротермальный аспект. *Геохимия*, 2, с. 236-254.

Скоробогатов В.А., Соловьев Н.Н. (2013). Сравнительный анализ условий нефтегазоаккумуляции в Западно-Сибирском и Арабо-Персидском мегабассейнах. *Вести газовой науки*, 5(16), с. 43-52.

Соколов Б.А. (1996). Флюидодинамическая модель нефтегазообразования. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, 4, с. 28-36.

Соколов Б.А., Гусева А.Н. (1993). О возможности быстрой современной генерации нефти и газа. *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, 3, с. 39-46.

Тейлор С.Р., Мак-Леннан С.М. (1988). Континентальная кора: ее состав и эволюция. М.: Мир, 384 с.

Тиссо Б., Вельте Д. (1981). Образование и распространение нефти. М.: Мир, 501 с.

Федоров Ю.Н., Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л. (2007). Неорганическая геохимия нефти Западной Сибири (первые результаты изучения методом ICP-MS). *Докл. РАН*, 414(3), с. 385-388.

Шпирт М.Я., Пуанова С.А. (2007). Сравнительная оценка микроэлементного состава углей, нефтей и сланцев. *Химия твердого топлива*, 5, с. 15-29.

Шпирт М.Я., Пуанова С.А. (2010). Особенности микроэлементного состава углей, сланцев и нефтей различных осадочных бассейнов. *Химия твердого топлива*, 4, с. 57-65.

Шпирт М.Я., Пуанова С.А. (2012). Микроэлементы каустобиолитов. Проблемы генезиса и промышленного использования. Saarbruchen: Lambert Academic Publishing, 368 с.

Юдович Я.Э. (1978). Геохимия ископаемых углей. Л.: Наука, 264 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (1994). Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 304 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2002). Неорганическое вещество углей. Екатеринбург: УрО РАН, 422 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2005). Токсичные элементы-примеси в ископаемых углях. Екатеринбург: УрО РАН, 655 с.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2006). Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: Наука, 538 с.

Якуцени С.П. (2005). Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. СПб: Недра, 372 с.

Bowen H.J.M. (1966). Trace elements in biochemistry. *Academic Press*, 241 p.

Peters K., Moldovan J.M. (1993). The biomarker guide. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 363 p.

Podkin M., Puananova S. (2019). Results of examination of trace elements composition in oils. *29-th International Meeting on Organic Geochemistry. Abstracts*. Gothenburg, Sweden, pp. 501-502. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.201902924>

Proc. 29-th International Meeting on Organic Geochemistry. EAGE-IMOG. (2019). Gothenburg, Sweden, 765 p.

Puananova S. (2016). Geochemical Peculiarities of the Distribution of Trace Elements in Caustobioliths. *Geophysical Research Abstracts*, vol. 18, EGU 2016-5333, General Assembly 2016. Austria, Vienna.

## Сведения об авторе

Светлана Александровна Пуанова – доктор геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник  
Институт проблем нефти и газа РАН  
Россия, 119333, Москва, Губкина, 3  
E-mail: punanova@mail.ru

Статья поступила в редакцию 10.10.2019;

Принята к публикации 08.05.2020; Опубликовано 30.06.2020

IN ENGLISH

# The microelement composition of caustobioliths and oil generation processes – from the D.I. Mendeleev's hypothesis to the present day

S.A. Puananova

Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

E-mail: punanova@mail.ru

**Abstract.** The past 2019 is the year of the 150th anniversary of the Periodic Law discovery by D.I. Mendeleev. The international community has recognized it as the International Year of the Periodic Table of Chemical Elements. This initiative was made by the Russian Academy of Sciences, which was supported by UNESCO and the UN General Assembly. The brilliant law of D.I. Mendeleev is an interdisciplinary phenomenon, the universal language of communication between scientists – not only chemists, but also doctors, biologists, physicists, geochemists, geologists, and probably many other specialties.

The article presents the features of microelements (ME) distribution in various classes of caustobioliths in connection with the Periodic Table Mendeleev. Their comparative assessment was carried out. MEs were identified that are concentrated in oils and shales in increased ore concentrations. Theories of oil generation developed by D.I. Mendeleev and other scientists, possible sources of ME in oils, features of the correlation dependencies of ME of the composition of oils and the earth's crust at different levels. The polygenic source of ME in oils is substantiated, which is associated both with sedimentary rocks and organic matter (OM) buried in them, and the occurrence of ME in oils introduced from deep zones of the earth's crust. A comparative assessment of ME composition of oil and gas basins and the composition of various geological substances indicate that the bulk of MEs are inherited by oils from OM. High

enrichment by moving elements is associated with the migration activity during the formation of oil fields, while the correlation of ME oils with the chemical composition of the lower crust indicates the involvement of lower crustal fluids in this process. Scientific heritage of D.I. Mendeleev continues to develop and is currently at a higher level of scientific knowledge.

**Keywords:** Mendeleev's Periodic Table of Chemical Elements, hydrocarbon, caustobiolith, organic matter, clay rocks, sources of microelements, oil generation, Earth's crust, clarks composition

**Recommended citation:** Puananova S.A. (2020). The microelement composition of caustobioliths and oil generation processes – from the D.I. Mendeleev's hypothesis to the present day. *Georesursy = Georesources*, 22(2), pp. 45-55. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.2.45-55>

## References

Babaev F.R., Puananova S.A. (2014). Geochemical aspects of the trace element composition of oils. Moscow: Nedra, 181 p. (In Russ.)

Dmitrievskii A.N. (2008). Polygenes of oil and gas. *Doklady Akademii Nauk*, 419(3), pp. 373-377. (In Russ.)

Dobretsov N.L., Lazareva E.V., Zhmodik S.M. et al. (2015). Geological, hydrogeochemical and microbiological features of the oil platform of the Uzon caldera (Kamchatka). *Russian Geology and Geophysics*, 56(1-2), pp. 56-88. (In Russ.)

- Fedorov Yu.N., Ivanov K.S., Erokhin Yu.V., Ronkin Yu.L. (2007). Inorganic geochemistry of oil in Western Siberia (the first results of a study using ICP-MS). *Doklady Akademii Nauk*, 414(3), pp. 385-388. (In Russ.)
- Galimov E.M., Kamaleeva A.I. (2015). Source of hydrocarbons from the supergiant oil field Romashkino (Tatarstan) – inflow from the crystalline basement or oil source sediments? *Geochemistry International*, 53(2), pp. 95-112. <https://doi.org/10.1134/S0016702915020032>
- Goldberg I.S., Mitskevich A.A., Lebedeva G.V. (1990). Hydrocarbon-metal-bearing provinces of the world, their formation and allocation. *Coll. papers: Problems of resource assessment and integrated development of natural bitumen, high viscosity oils and associated metals*. Leningrad: VNIGRI, pp. 49-60. (In Russ.)
- Gottikh R.P., Vinokurov S.F., Pisotskii B.I. (2009). Rare earth elements as geochemical criteria for endogenous sources of trace elements in oil. *Doklady Akademii Nauk*, 425(2), pp. 223-227. (In Russ.)
- Ivanov K.S., Biglov K.Sh., Erokhin Yu.V. (2013). The trace element composition of the oils of the Republic of Tatarstan (on the example of the Romashkinskoye field). *Vestnik of the Institute of Geology of the Komi Science Centre UB RAS*, 8, pp. 2-6. (In Russ.)
- Kontorovich A.E. (2004). Essays on the theory of naftidogenesis: Selected articles. Ed. S.G. Neruchev. Novosibirsk: SO RAN, Geo, 545 p. (In Russ.)
- Kovalskii V.V. (1970). Biogenic elements. Great Soviet Encyclopedia, 3rd ed., pp. 327-328. (In Russ.)
- Kravchenko K.N. (2004). Basin basis of the general theory of naftidogenesis. Moscow: Priroda, 66 p. (In Russ.)
- Lomonosov M.V. (1763). On the layers of the Earth. The second addition to the "First foundations of metallurgy or ore business. St. Petersburg: Imperial Academy of Sciences, pp. 237-416. (In Russ.)
- Maslov A.V., Ronkin Yu.L., Lepikhina O.P., Izotov V.G., Sitdikova L.M. (2015). Trace elements in the oils of some satellite fields of the Romashkinsky oil field (Republic of Tatarstan). *Litosfera = Lithosphere*, 1, pp. 53-64. (In Russ.)
- Mendeleev D.I. (1877). The origin of oil. *Zhurnal Russkogo khimicheskogo obshchestva i fizicheskogo obshchestva* [Journal of the Russian Chemical Society and Physical Society]. Is. 2, part chem., pp. 36-37. (In Russ.)
- Mukhametshin R.Z. (2019). About the "facts of renewability" of hydrocarbon reserves in the developed oil and gas fields. *Proc. Int. Sci.-Pract. Conf.: Hydrocarbon and mineral resources potential of the crystalline basement*. Kazan: Ikhlas, pp. 242-245. (In Russ.)
- Neruchev S.G. (2013). Transformation of planet Earth by living matter of the biosphere. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika = Petroleum Geology - Theoretical and Applied Studies*, 18(1). (In Russ.) [http://www.ngtp.ru/rub/10/4\\_2013.pdf](http://www.ngtp.ru/rub/10/4_2013.pdf)
- Neruchev S.G., Smirnov S.V. (2007). Assessment of potential hydrocarbon resources based on modeling the processes of their generation and formation of deposits. *Neftegazovaya Geologiya. Teoriya I Praktika = Petroleum Geology - Theoretical and Applied Studies*, 2. (In Russ.) <http://www.ngtp.ru/rub/1/013.pdf>
- Perel'man A.I. (1989). *Geokhimiya*. 2nd edition. Moscow: Vysshaya shkola, 420 p. (In Russ.)
- Pikovskii Yu.I. (2012). Memoirs of D.I. Mendeleev on the mineral origin of oil (modern reading). *Proc.: Earth degassing and the genesis of oil and gas fields*. Moscow: GEOS, pp. 198-239. (In Russ.)
- Punanova S.A. (1974). Trace elements of oils, their use in geochemical studies and the study of migration processes. Moscow: Nedra, 244 p. (In Russ.)
- Punanova S.A. (2004). About the polygenic nature of the source of trace elements of oils. *Geokhimiya = Geochemistry*, 8, pp. 893-907. (In Russ.)
- Punanova S.A. (2017). Trace elements of naphthides in the process of ontogenesis of hydrocarbons due to petroleum potential. *Dr. geol.-min. sci. diss.* Moscow, 288 p. (In Russ.)
- Punanova S.A. (2019). Trace elements of naphthides in oil and gas basins. *Doklady Akademii Nauk*, 488(5), p. 103-107. (In Russ.)
- Punanova S.A., Rodkin M.V. (2019). Comparison of the contribution of differently depth geological processes in the formation of a trace elements characteristic of caustobiolites. *Georesursy = Georesources*, 21(3), pp. 14-24. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.14-24>
- Punanova S.A., Vinogradova T.L. (2017). Geochemical features of oils of hydrothermal origin. *Geologiya, geofizika i razrabotka nefyanykh i gazovykh mestorozhdeniy = Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 6, pp. 32-36. (In Russ.)
- Rodkin M.V., Punanova S.A. (2019). Ideas of D.I. Mendeleev and processes of naftidogenesis. *Priroda*, 10, pp. 14-21. (In Russ.)
- Rodkin M.V., Rundkvist D.V., Punanova S.A. (2016). On the question of the relative role of the bottom and upper crust processes in the formation of the trace element composition of oils. *Geokhimiya = Geochemistry International*, 11, pp. 1025-1031. (In Russ.)
- Saukov A.A. (1975). *Geochemistry*. 4th ed. Moscow: Nauka, 477 p. (In Russ.)
- Shpirt M.Ya., Punanova S.A. (2007). Comparative evaluation of the trace element composition of coal, oil and shale. *Khimiya tverdogo topliva*, 5, pp. 15-29. (In Russ.)
- Shpirt M.Ya., Punanova S.A. (2010). Features of the microelement composition of coals, shales and oils of various sedimentary basins. *Khimiya tverdogo topliva*, 4, pp. 57-65. (In Russ.)
- Shpirt M.Ya., Punanova S.A. (2012). Microelements of caustobiolites. Problems of genesis and industrial use. Saarbrücken. Germany: Lambert Academic Publishing, 367 p. (In Russ.)
- Simoneit B.R.T. (1986). Organic Maturation and Oil Formation: The Hydrothermal Aspect. *Geokhimiya = Geochemistry International*, 2, pp. 236-254. (In Russ.)
- Skorobogatov V.A., Solov'ev N.N. (2013). Comparative analysis of the conditions of oil and gas accumulation in the West Siberian and Arab-Persian megabasins. *Vesti gazovoi nauki*, 5(16), pp. 43-52. (In Russ.)
- Sokolov B.A. (1996). Fluidodynamic model of oil and gas formation. *Moscow University Geology Bulletin*, 4, pp. 28-36. (In Russ.)
- Sokolov B.A., Guseva A.N. (1993). About the possibility of fast modern generation of oil and gas. *Moscow University Geology Bulletin*, 3, pp. 39-46. (In Russ.)
- Teilor S.R., Mak-Lennan S.M. (1988). Continental crust: its composition and evolution. Moscow: Mir, 384 p. (In Russ.)
- Tisso B., Vel'te D. (1981). Formation and distribution of oil. Moscow: Mir, 501 p. (In Russ.)
- Vassoevich N.B., Guseva A.N., Leifman I.E. (1967). Biogeochemistry of oil. *Geokhimiya = Geochemistry International*, 7, pp. 1057-1084. (In Russ.)
- Vernadsky V.I. (1954). Chemical elements and the mechanism of the Earth's crust. *Selec. papers, v. 1*. Moscow: USSR Academy of Sciences, pp. 513-519. (In Russ.)
- Vernadsky V.I. (1994a). Essays on geochemistry. 8th ed. In the book: *Library of Works of Ac. V.I. Vernadsky. Proceedings in geochemistry*. Moscow: Nauka, pp. 159-468. (In Russ.)
- Vernadsky V.I. (1994b). Biosphere. 5th ed. In the book: *Library of Works of Ac. V.I. Vernadsky. Living matter and the biosphere*. Moscow: Nauka, pp. 315-401. (In Russ.)
- Vinogradov A.P. (1931). The chemical elemental composition of marine organisms in connection with the issues of their systematics and morphology. *Priroda*, 3, pp. 230-254. (In Russ.)
- Vinogradov A.P. (1956). Regularities of distribution of chemical elements in the Earth's crust. *Geokhimiya = Geochemistry International*, 1, pp. 6-52. (In Russ.)
- Vinogradov A.P. (1962). The average content of chemical elements in the main types of igneous rocks of the earth's crust. *Geokhimiya = Geochemistry International*, 7, pp. 551-571. (In Russ.)
- Vinogradov A.P. (1970). Biogeochemistry. BSE. 3rd ed., v. 3, pp. 329-330. (In Russ.)
- Vinokurov S.F., Gottikh R.P., Pisotskii B.I. (2010). Features of the distribution of lanthanides in resinous-asphaltene fractions is one of the geochemical criteria for the sources of trace elements in oil. *Geokhimiya = Geochemistry International*, 4, pp. 377-389. (In Russ.)
- Yakutseni S.P. (2005). Prevalence of hydrocarbon raw materials enriched with heavy impurity elements. Environmental risk assessment. St.Petersburg: Nedra, 372 p. (In Russ.)
- Yudovich Y.E., Ketris M.P. (2006). Valuable impurities in coals. Yekaterinburg: Nauka, 538 p. (In Russ.)
- Yudovich Ya.E. (1978). *Geochemistry of fossil coals*. Leningrad: Nauka, 264 p. (In Russ.)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (1994). Impurity elements in black shales. Yekaterinburg: Nauka, 304 p. (In Russ.)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2002). Inorganic substance of coals. Yekaterinburg: UrO RAN, 422 p. (In Russ.)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2005). Toxic impurity elements in fossil coals. Yekaterinburg: UrO RAN, 655 p. (In Russ.)
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2006). Valuable impurities in coals. Yekaterinburg: Nauka, 538 p. (In Russ.)
- Zavaritskii A.N. (1944). Introduction to petrochemistry of igneous rocks. AN SSSR. (In Russ.)

#### About the Author

Svetlana A. Punanova – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences

3, Gubkin st., Moscow, 119333, Russian Federation

Manuscript received 10 October 2019;

Accepted 8 May 2020; Published 30 June 2020