

**ОСОБЕННОСТИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УГЛЕРОДА И СЕРЫ
НЕФТЕГАЗОВЫХ И ДРУГИХ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ**

М. А. Лурье

Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия

Аннотация. Сопоставление изотопного состава углерода и серы различных нефтей, нефтяных фракций, индивидуальных углеводородов, в том числе метана, органического вещества и других природных систем показало, что нефть может быть продуктом преобразований глубинных абиогенных флюидов, содержащих в своем составе легкие углеводороды и серу.

Ключевые слова: нефть; газ; углерод; сера; изотопы

**FEATURES OF ISOTOPIC COMPOSITION OF CARBON AND SULFUR
IN OIL-AND-GAS AND OTHER NATURAL SYSTEMS**

M. A. Lur'e

Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

Abstract. The comparison of isotope composition of carbon and sulfur in various oils, oil fractions, individual hydrocarbons including methane, organic substance, and other natural systems has shown that oil can be formed due to transformations of the deep abiogenic fluids containing light hydrocarbons and sulfur.

Key words: oil; gas; carbon; sulfur; isotopes

Исследование изотопии углерода нефтегазовых систем, а также изотопии основного гетерокомпонента нефтей — серы может служить важным показателем при выяснении источников нефти и газа и отнесении их к продуктам био- или абиогенеза.

Углерод

По данным, приведенным в работе [1], критерием органического происхождения всей группы нафтидов считается изотопный состав углерода (ИСУ) с величиной $\delta^{13}\text{C}$ от -22 до -37 ‰. Между тем в этом же диапазоне находится $\delta^{13}\text{C}$ битумоида из граната кимберлитовой трубки «Мир» ($-29,1$ ‰) [2] и мантийных алканов ($-26,1 \dots -28,9$ ‰) [3], что, как указано в работе [4], свидетельствует о конвергентности этого показателя ($\delta^{13}\text{C}$) в данной области значений и ограниченности его как генетического параметра. Сообщается [5], что обнаружены алмазы с $\delta^{13}\text{C}$

равным -33% , хотя ранее считалось, что содержание ^{13}C в объектах мантийного происхождения, в частности алмазах, составляет $-2\dots-7\%$.

Таким образом, диапазон изменений $\delta^{13}\text{C}$ мантийного углерода достаточно широк, поэтому нахождение этого показателя в указанном диапазоне не может быть основанием для однозначного утверждения о биогенной природе углерода в нефти и газе. В работе [4] также отмечено, что данных об ИСУ битумов и других нефтепродуктов явно недостаточно, чтобы сделать вывод об их происхождении исключительно из биомассы. К тому же на определенном этапе геохимического преобразования органического вещества (ОВ) происходит трансформация, меняющая соотношение изотопов углерода в терригенном и аквагенном ОВ на противоположное по отношению к живому веществу [6]. Поэтому требуется более тщательное рассмотрение изотопии углерода природных систем в целом.

Известна общая тенденция обогащения изотопом $\delta^{13}\text{C}$ по мере окисления углерода: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}^0 \rightarrow \text{CO}_{1-3} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ [7]. Так, концентрация тяжелого изотопа ($\delta^{13}\text{C}$) по данным [8] для CH_4 (биогенного и геотермального) составляет от -30 до -70 , CO_2 атмосферного -7 , а мрамора $-3,0\%$. Из приведенной закономерности изменения ИСУ следует, что в случаях сложных углеродсодержащих систем, для которых характерно разное количественное соотношение компонентов с различной степенью окисленности (восстановленности) углерода, диапазон изменения значений $\delta^{13}\text{C}$ может достигать значительных величин. Так, для растений он составляет $-6\dots-34$ [8], при этом для растений суши $-21\dots-29$ [9], а в современной морской биоте тропиков и умеренных широт — от -8 до -34% [10]. Для ОВ современных осадков эта величина колеблется в пределах $-10\dots-32\%$ [8], вместе с тем по данным [11] ИСУ в РОВ осадков биогенного происхождения $\delta^{13}\text{C}$ достаточно постоянна ($-24\dots-28\%$). Для группы белки — углеводы — целлюлоза — лигнин — липиды $\delta^{13}\text{C}$ составляет $-17\dots-28\%$ [7]. В работе [12] последние характеризуются величиной, изменяющейся в диапазоне $-25\dots-35\%$, а по данным [13] количество изотопа ^{13}C в липидах составляет $-24\dots-28$, в белках и углеводах $-18\dots-21$, в керогене $-21\dots-25$, битумоидах $-25\dots-28\%$.

О большом разбросе значений $\delta^{13}\text{C}$ в различных объектах сообщается также в работе [14]. Так, в керогене метаморфизованных пород под влиянием процессов окисления, восстановления и др. этот показатель оказался в диапазоне $-13\dots-33$, в различных компонентах ОВ — от $-16,4$ до -36 , битумах — от $-15,5$ до -36% .

Таким образом, применять показатели ИСУ сложных углеводородных систем «напрямую» при исследовании генезиса нефти недостаточно продуктивно. Целесообразнее использовать изотопные соотношения для узких фракций углеводородных систем и индивидуальных УВ.

Рассмотрим прежде всего данные для нефти и газа. Признаком биогенного происхождения нефти считается диапазон $\delta^{13}\text{C}$ от -25 до -28% . Вместе с тем для различных реальных нефтей он гораздо шире: $-22\dots-35$ [15], $-20\dots-30$ [10], $-23\dots-33$ [16], $-29\dots-36$ [17], $-25,3\dots-31,4\%$ [18].

Следует отметить, что нефти залежей фундамента и нижнеолигоценового комплекса характеризуются более тяжелым ИСУ и узким интервалом изменения $\delta^{13}\text{C}$ ($-25\dots-26\%$) [19], а нефти грязевых вулканов ($-25,4\dots-28,5\%$) [20] близки к $\delta^{13}\text{C}$, принятому в качестве критерия биогенного генезиса.

Теоретическая оценка $\delta^{13}\text{C}$ ИСУ мантийного CH_4 составляет $-7\dots-41\%$ [21], а биохимического — $-60\dots-100\%$ [22], при этом реальный газ последнего типа характеризуется изменением $\delta^{13}\text{C}$ в таком же диапазоне [23–25], что и теоретический. Для CH_4 газовых месторождений $\delta^{13}\text{C}$ находится в диапазоне $-20\dots-75\%$ [10, 15, 23, 26–31], который можно считать промежуточным между теоретическими значениями для аби- и биогенного. Ближе к данным для газовых месторождений относится $\delta^{13}\text{C}$ ($-36\dots-61\%$) газов грязевых вулканов

(79–98 % CH_4) [20]. Близок к показателям последних также попутный нефтяной газ ($\delta^{13}\text{C} = -30 \dots -55 \text{‰}$) [10, 32].

В целом CH_4 газовых месторождений имеет более тяжелый ИСУ, чем биогенный. Широкий разброс значений $\delta^{13}\text{C}$ ($-20 \dots -75 \text{‰}$) для первого можно объяснить рядом причин, в частности примесью в различном количестве биогенной составляющей. Кроме того, известно [33–37], что ИСУ месторождений CH_4 становится более тяжелым с глубиной залегания, что, возможно, вызвано изотопным фракционированием углерода при изменении термобарических условий. Не исключено также, что утяжеление ИСУ CH_4 связано с уменьшением с глубиной залегания доли биогенного CH_4 . Правомерно полагать, что именно этим обусловлен более тяжелый ИСУ нефтей, залегающих в фундаменте [19]. Видимо, по тем же причинам, что и для месторождений CH_4 , ИСУ газогидратов также варьируется в широких пределах ($\delta^{13}\text{C} = -36 \dots -94 \text{‰}$) [10, 23, 32].

Если допустить, что CH_4 образуется только при гидратации океанической коры, а не поступает из более глубоких структур, то по данным [38] он должен иметь тяжелый ИСУ ($-13 \dots -14 \text{‰}$), характерный для гидротермальных источников срединно-океанических пород («черные курильщики»), что не соответствует данным об ИСУ газовых месторождений.

Главным в изложенном в этой части раздела следует считать обогащенность реальных нефтей (более конденсированных по сравнению с CH_4 систем, то есть содержащих углерод в более окисленном состоянии) тяжелым изотопом углерода и находящихся по этому признаку ближе к абиогенному CH_4 , чем к биогенному.

А теперь рассмотрим, сохраняется ли закономерность утяжеления ИСУ с усилением конденсированности углеводородных структур в ряде нефтидов и компонентов нефтегазовых систем с различной степенью их конденсированности (окисленности углерода).

Для индивидуальных УВ данные по ИСУ выглядят следующим образом. С увеличением молекулярной массы обогащение тяжелым изотопом прослеживается для газовых систем $\text{C}_1\text{--C}_4$ [8]. В случае гигантских газовых месторождений Китая $\delta^{13}\text{C}$, в частности, составляет для CH_4 -34 , C_2 -26 , C_3 -25 и C_4 -23‰ [39]. Для земной коры в целом минимальные значения $\delta^{13}\text{C}$ CH_4 и C_2H_6 составляют -80 и -60‰ соответственно, и такая же закономерность наблюдается для этих УВ, относящихся к мантии [40]. По данным [41–43] в гидротермах хребта Хуан де Фука и осадочных пород также наблюдается изотопное утяжеление в ряду $\text{C}_1\text{--C}_4$. В гидротермальном поле этого же геологического объекта ИСУ CH_4 составляет $-51 \dots -54$, а для $\text{C}_2\text{--C}_7$ (в основном алканы) обогащение ^{13}C достигает $-20 \dots -25$, а для толуола -20‰ [42, 44].

Попутный нефтяной газ, как сообщается в работе [10], имеет $\delta^{13}\text{C} = -30 \dots -55 \text{‰}$. Такое обогащение тяжелым углеродом относительно газовых залежей, видимо, связано с наличием в нем более высокомолекулярных УВ. По данным [45, 46] ИСУ в газовых залежах находится на уровне -60 , в газоконденсатах обогащение $\delta^{13}\text{C}$ достигает величины -35 , а в нефтях -25‰ . В работе [8] отмечается, что углерод в природном газе обеднен тяжелым углеродом сильнее, чем ассоциирующаяся с ним нефть. Для «свободных газов» характерно облегчение ИСУ с ростом концентрации в них CH_4 относительно более тяжелых УВ в месторождениях России и Европы [47].

Для жидких алканов нефти наблюдается обогащение ^{13}C по сравнению с CH_4 до $-31 \dots -38$, а для ароматической фракции до $-27 \dots -30 \text{‰}$ [48]. Более тяжелый ИСУ битумов в сравнении с нефтью отмечен в работе [15]. Для битумов он также более тяжел (до -22‰) в сравнении с n -алканами $\text{C}_{15}\text{--C}_{37}$ и алифатическими УВ нефтей в целом ($-23,3 \dots -28,5 \text{‰}$) [12]. Тяжелый ИСУ имеют высокосернистые и высокоасфальтенистые нефти Калифорнии ($-21,7 \dots -25,6 \text{‰}$) [49]. Сами по себе асфальтены по сравнению с другими нефтяными компонентами имеют самый тя-

желый ИСУ [50], а в работе [51] отмечается, что с ростом содержания асфальтенов в нефтях Западной Сибири увеличивается обогащенность ^{13}C тех и других. К фактам, подтверждающим утяжеление ИСУ при последовательном усилении конденсированности системы, относятся также показатели нафтидов, образующихся в гидротермальных процессах. Для жидких нефтеподобных битумов $\delta^{13}\text{C}$ составляет $-23\dots-33$, мальт -24 , асфальтенов -23 , керитов -19% [52]. Согласно [53] обогащение ^{13}C по сравнению с CH_4 наблюдается в ряду: жидкие УВ нефти ($-27\dots-38$) < нефтяные битумы, асфальтиты ($-18\dots-24$) < мантийный CO_2 ($-7,2$) < тяжелые алмазы ($-2,0\dots-7,2\%$). Из вышеизложенного следует, что с усилением конденсированности (окисленности углерода) углеродсодержащих систем неукоснительно происходит утяжеление ИСУ.

В качестве модели изотопного фракционирования в ходе преобразований УВ предложен [53] процесс абиогенной каталитической поликонденсации CH_4 . При проверке адекватности этой модели обнаружено [54], что при каталитическом уплотнении CH_4 наблюдается обогащение ^{13}C в ряду: $\text{CH}_4 \rightarrow$ летучие продукты уплотнения \rightarrow нелетучие. Общая направленность изменения изотопных соотношений, наблюдаемых для компонентов нефтегазовых систем и нафтидов в целом, подобна проявившейся в указанной модели. Поэтому положение о том, что ИСУ в нефтяных системах определяется изотопным фракционированием в конденсационных абиогенных процессах и свидетельствует о существенном их вкладе в нефтеобразование, вполне правомерно. Если исходить из концепции происхождения нефти только из ОВ осадочных пород, то следовало ожидать обогащения ее тяжелым изотопом по сравнению с ОВ, так как связи, образованные легким изотопом, менее прочны [8], и в ходе деструктивного преобразования ОВ в нефть должно происходить удаление структур, содержащих легкий изотоп. Однако ожидаемое обогащение выявить трудно.

В работе [33] отмечено, что аргумент, заключающийся в том, что большое снижение концентрации ^{13}C по сравнению с атмосферным CO_2 якобы доказывает биопроисхождение УВ, является несостоятельным, а в работе [55] на большом массиве данных (340 нефтей мира) по ИСУ фракций и компонентов было показано, что нет прямой корреляции между $\delta^{13}\text{C}$ нефтей и биогенным типом ОВ осадочных отложений, а среднее значение ИСУ алифатических и ароматических УВ нефтей не зависит ни от возраста вмещающих отложений, ни от глубины залегания «нефтематеринских» залежей. Результаты исследования ИСУ нефтей, газоконденсатов, попутного и свободного газов более 100 месторождений в различных нефтегазоносных областях Западной Сибири свидетельствуют о том, что все эти виды УВ генетически едины [56, 57]. По мнению авторов работы [58], изотопные данные убедительно свидетельствуют о более высоких значениях термодинамических параметров и глубинах генерации нефти и газа, что следует из рассмотрения реальных глубин залегания осадочных пород, содержащих битумоиды и углеводородные газы.

Таким образом, выявленные особенности ИСУ нефтей, битумоидов, газоконденсатов и газов позволяют обоснованно развивать представление о том, что конденсационные преобразования абиогенного типа являются частью общего процесса нефтегенеза. С этим согласуются также результаты исследования изотопного состава водорода нефтей и газа нефтегазовых залежей [7, 53]. В работе [59] выявленное параллельное и синхронное изменение изотопных составов углерода и водорода в метановых и ароматических УВ парафинистых и непарафинистых нефтей всего мира увязывается с поступлением CH_4 из глубинных источников. Следует напомнить, что по данным [60] из 450 открытых месторождений нефти только 54 связаны с осадочными породами, а из 600 осадочных бассейнов в мире только 1/3 нефтеносна [61].

Сера

Изотопный состав серы (ИСС) нефтей и в целом нафтидов может быть важнейшим фактором, проливающим свет на источник серы S-органических соединений, входящих в состав природных углеводородных систем, и дающим возможность получить дополнительные сведения о роли эндогенной серы в образовании нефтяных систем.

Сера имеет 4 стабильных изотопа, среди которых ^{32}S наиболее распространен. Обычно при изучении изотопии серы используют долю ^{34}S ($\delta^{34}\text{S}$), так как она закономерно меняется в системах различного генезиса. Для получения ответа на интересующие нас вопросы необходимо сопоставить ИСС нефтей, серы мантийного происхождения, сульфатной (океанической, морской, осадочной) и серы биосистем, а также рассмотреть основные направления изотопного фракционирования серы в геохимических процессах.

По данным [8] величина $\delta^{34}\text{S}$ в нефтях колеблется от -8 до $+32$ ‰, но для значительного количества нефтей разного состава, залегающих на различных глубинах, и в породах различного литологического состава наблюдается достаточно узкий интервал колебаний [62]. Так, для большого количества нефтей «морского» происхождения, «мелового», «третичного» и «позднетриасового» возрастов Западной Сибири диапазон изменений значительно меньше (от -7 до $+5$ ‰) [8, 51]. Одной из причин колебаний $\delta^{34}\text{S}$ может быть различный вклад в серосодержание нефтей мантийной, сульфатной и серы биосистем. В связи с этим необходимо сопоставить $\delta^{34}\text{S}$ всех этих возможных источников серы.

Следует прежде всего обратить внимание на близость $\delta^{34}\text{S}$ самородной формы серы ($+2,5 \dots +4,0$ ‰) соляных куполов, содержащих нефть (Мексика), и мантийной серы [8]. Даже в случае лишь мантийного источника серы нефтей возможно некоторое колебание их ИСС из-за изменения изотопного состава мантийной серы, который может в определенной степени зависеть от соотношения температуры, состава мантии, фугитивности серы. Так, для сульфидных магматических минералов отклонения $\delta^{34}\text{S}$ могут находиться в пределах $-11 \dots +9$ ‰ [8]. По данным [63] ИСС сульфидов из магматических образований расположен в области $-4,0 \dots +0,7$ ‰, а сульфидная гидротермальная сера имеет $\delta^{34}\text{S} +5,8$ ‰ в FeS_2 и $+2,6 \dots +3,8$ ‰ в S_0 [64].

Величина $\delta^{34}\text{S}$ сульфатной серы гидросферы и сульфатов осадочных пород находится в пределах $+16,2 \dots +30$ ‰ [8, 64, 65]. Рассматривая возможность вхождения сульфатной серы в нефть, необходимо иметь в виду, что бактериальная сульфатредукция (на стадии диагенеза, при низких температурах) приводит к сильному обеднению восстановленных форм серы тяжелым изотопом. Сера H_2S , образованного в ходе сульфатредукции, имеет величину $\delta^{34}\text{S}$, доходящую до -43 ‰ [65].

По данным [8, 66] $\delta^{34}\text{S}$ в H_2S составляет $-11 \dots -50$ ‰, а в сульфидной фазе в зоне диагенеза значение этой величины составляет $-10 \dots -40$ ‰, что сильно отличается от ИСС нефтей. К тому же выделяющийся при редукции H_2S обладает слабой способностью по сравнению с S^0 «осернять» углеводородные структуры.

В работе [67] отвергается возможность поступления серы из осадочных пород, содержащих сульфаты, в соединения с восстановленной серой. Таким образом, при низкотемпературной сульфатредукции процесс «осернения» углеводородных структур вряд ли происходит достаточно интенсивно. В условиях термической сульфатредукции скорость этого процесса может возрастать. С ростом температуры вместе с тем должен затухать эффект изотопного фракционирования. В некоторых случаях сера в H_2S и исходных сульфатах в условиях высокотемпературной сульфатредукции неразличима по изотопному составу, а значения $\delta^{34}\text{S}$ в H_2S газов крупных углеводородных провинций находятся в пределах $+10 \dots +15$ ‰ [66]. Поэтому термическая сульфатредукция может способствовать обогащению серы нефтей тяжелым изотопом. Определенное обогащение последним может также происходить из-за наследования нефтью биоструктур, в которых, как известно [8],

$\delta^{34}\text{S}$ составляет +15...+20 ‰. В связи с этим особый интерес для выявления источников серы нефтей представляет ИСС нефтей Западной Сибири, в пластовых водах которых отсутствуют сульфаты, а величина $\delta^{34}\text{S}$ для данных нефтей находится в пределах -7,4...+4,3 ‰ [51].

Если допустить, что отсутствие сульфатов обусловлено полным их восстановлением с «включением» серы в состав нефти, а также, что они являются единственным источником ее сернистости, то следовало бы ожидать высокого обогащения тяжелым изотопом (до +20...+30 ‰). Отсюда можно заключить, что не сульфатредукция, а сера биосистем и мантийная может быть источником серы данной группы нефтей. Мантийная должна приводить к уменьшению доли ^{34}S , а сера биосистем — к увеличению показателя $\delta^{34}\text{S}$. Однако биосистемы из-за их низкого серосодержания не способны обеспечить наблюдаемую для большинства нефтей сернистость. Ее уменьшение, видимо, вызвано увеличением вклада биоструктур в нефтегенез. Учитывая это и обогащенность биоструктур тяжелым изотопом (^{34}S), следует ожидать увеличения $\delta^{34}\text{S}$ с понижением сернистости нефти, что и наблюдается в действительности для Западной Сибири (рисунок), и нефтей, и газоконденсатов других регионов [51].

Повышение сернистости нефти в соответствии с гипотезой автора о роли эндогенной серы в нафтидогенезе обусловлено усилением ее участия в этом процессе и, следовательно, увеличением ее доли в серосодержании. С уменьшением сернистости увеличиваются, соответственно, вклад биогенной составляющей нефти и доля биосферной серы, а так как она обогащена тяжелым изотопом ^{34}S , то закономерно повышается значение $\delta^{34}\text{S}$, о чем свидетельствует рисунок.

Таким образом, комплекс данных об изотопии серы в природных системах согласуется с представлениями авторов [68] о роли серы глубинных абиогенных флюидов в процессах нафтидогенеза.

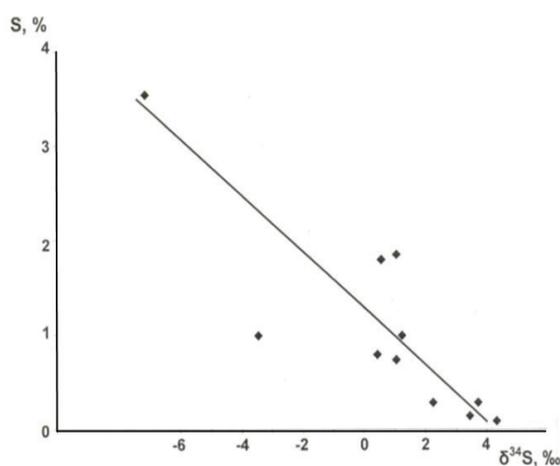


Рисунок. Зависимость $\delta^{34}\text{S}$ от концентрации серы в нефтях Западной Сибири

Библиографический список

1. Конторович А. Э. Эволюция нафтидогенеза в истории Земли // Геология и геофизика. – 2004. – Т. 45. – № 7. – С. 784–802.
2. Галимов Э. М., Боткунов А. И., Банникова Л. А. и др. Изотопный состав углерода газа и битумоидгазовождидких включений в гранате из кимберлита «МИР» // Доклады академии наук СССР. – 1988. – Т. 301. – № 2. – С. 436–437.
3. Sugisaki R., Mimura K. Abiotic or biotic // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1994. – V. 58. – № 11. – P. 2527–2542.
4. Зубков В. С. Рудная минерализация в нефтях // Отечественная геология. – 2010. – № 3. – С. 60–66.
5. Кулакова И. И., Руденко А. П. Полициклические ароматические углеводороды и возможный механизм их образования // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ: матер. междунар. конф. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 170–172.
6. Изотопный состав углерода рассеяного органического вещества и битумоидов и некоторые спорные вопросы теории образования нефти / А. Э. Конторович [и др.] // Геология и геофизика. – 1986. – № 5. – С. 3–13.
7. Пирогов С. Ю. Природный газ. Метан. – СПб.: Профессионал, 2006. – 847 с.
8. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.

9. Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. – М.: Недра, 1968. – 226 с.
10. Краюшкин В. А. Небиотическая нефтегазоносность недр // Генезис нефти и газа и формирование их месторождений: матер. междунар. конф. – Чернигов, 2001. – С. 16–17.
11. Происхождение и состав флюида, ответственного за метасоматические процессы в зонах сдвиговых деформаций тектонического покрова Большие кейвы Балтийского щита: изотопный состав углерода графитов / С. А. Бушмин [и др.] // Доклады академии наук. – 2011. – Т. 438. – № 3. – С. 379–383.
12. Чернова Т. Г., Руденко А. П., Кулакова И. И. Аномальное распределение изотопов углерода в битумоидах углеводородах гидротермальных океанических отложений // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ: матер. междунар. конф. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 271–273.
13. Холодов В. Н. Биосфера и проблемы происхождения нефти // Литология и полезные ископаемые. – 2008. – № 5. – С. 522–540.
14. Изотопно-геохимические признаки структурной трансформации углей и битумов / Е. Д. Сынгаевский [и др.] // Литология и полезные ископаемые. – 2007. – № 5. – С. 468–485.
15. Ферронский В. И., Ферронский С. В. Динамика Земли. – М.: Научный мир, 2007. – 335 с.
16. Кропоткин П. Н. Дегазация Земли и генезис углеводородов // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 540–547.
17. Ким Н. С. Органическая геохимия докембрийских нефтей Сибирской, Восточно-европейской и Аравийско-нубийской нефтей // Геология нефти и газа. – 2009. – № 1. – С. 101–107.
18. Кропорович А. Э., Каширцев В. А., Тимошина И. Д. Генетические семейства нефтей (нафтидов) Сибирской платформы // Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развития нефтегазового комплекса России. – М.: ГЕОС, 2007. – С. 9–19.
19. Донцов В. В., Лукин А. Е. Об эндогенных факторах формирования нефтяных залежей в кристаллическом фундаменте Кылуонгской впадины на шельфе Южного Вьетнама // Доклады академии наук ДАН. – 2006. – Т. 407. – № 1. – С. 64–67.
20. Гулиев И. С., Дадашев Ф. Г. Субвертикальные зоны углеводородной дегазации Земли // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ: матер. междунар. конф. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 318.
21. Гуцало Л. К., Плотников А. М. Изотопный состав углерода системы CO₂-CH₄ как критерий генезиса CH₄ и CO₂ в природных газах Земли // Доклады Академии наук СССР. – 1981. – Т. 249. – № 2. – С. 470–473.
22. Войтов Г. И., Микадзе Э. И., Пузич И. Н. О генерации органических структур нефтяного ряда в свете механохимической модели синтеза в сейсмических процессах // Геохимия. – 2005. – № 6. – С. 661–672.
23. Дмитриевский А. Н., Валяев Б. М. Локализованные потоки глубинных углеводородных флюидов и генезис скопленных газогидратов // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ: матер. междунар. конф. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 319–322.
24. Интерпретация геохимических данных. – М.: Интерметинжениринг, 2001. – 288 с.
25. Rust F. Ruminant methane delta (13C/12C) values: relation to atmospheric methane // Science. – 1981. – V. 211. Issue 4486. – P. 1044–1048.
26. Чухмахчев В. А., Карцев А. А., Прасолов Э. М. Геохимические показатели биогенной природы нафтидов // Геология нефти и газа. – 2005. – № 1. – С. 47–52.
27. Кропоткин П. Н., Валяев Б. М. Тектонический контроль процессов дегазации Земли и генезис углеводородов / Матер. 7-го междунар. геологического Конгресса. – Т. 13. (секция С13). – М.: Наука, 1984. – С. 173–179.
28. Войтов Г. И. Химизм и масштабы современного потока природных газов в различных геоструктурных зонах Земли // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 533–540.
29. Прасолов Э. М. Изотопная геохимия и происхождение природных газов. – Л.: Недра, 1990. – 284 с.
30. Карасева Т. В., Титова Г. И., Фрик М. Г. Методы исследования глубинных газов пород и флюидов // Успехи органической геохимии: матер. всерос. конф. – Новосибирск: ИНГТ СО РАН, 2010. – С. 155–156.
31. Гончаров В. С., Есиков А. Д., Ильченко В. П. Влияние сульфатредукции на сохранность УВ в недрах // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ: матер. междунар. конф. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 303–306.
32. Краюшкин В. А. К природе газогидратов и нефти // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ: матер. междунар. конф. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 380–382.
33. Голд Т. Происхождение природного газа и нефти // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 547–556.
34. Торжество органической теории нефтеобразования к концу XX века / А. А. Карцев [и др.] // Геология нефти и газа. – 2001. – № 3. – С. 2–5.
35. Термодинамическая устойчивость мантийных углеводородов / В. С. Зубков [и др.] // Геология нефти и газа. – 2000. – № 2. – С. 59–63.
36. Валяев Б. М. Углеводородная дегазация Земли и генезис нефтегазовых месторождений // Геология нефти и газа. – 1997. – № 9. – С. 30–37.
37. Галкин В. И., Урасинов Б. Л., Попов С. Г. Закономерности изменения изотопного состава углерода метана в пределах Надым-Пур-Газовского междуречья // Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ: матер. междунар. конф. – М.: ГЕОС, 2002. – С. 300–301.
38. Сорохтин О. Г. Жизнь Земли. – М.: Институт компьютерных исследований, 2007. – 450 с.
39. Geochemical characteristics of natural gas at giant accumulations in China / J. Dai [et al.] // Journ. of Petroleum Geology. – 2007. – V. 30 (3). – P. 275–288.
40. Прасолов Э. М. Условия нефтеобразования на больших глубинах. – М.: Наука, 1988. – С. 207–213.

41. Маракушев А. А., Маракушев С. А. Образование нефтяных и газовых месторождений // Литология и полезные ископаемые. – 2008. – № 5. – С. 505–521.
42. Cruse A. M., Seewald J. S. Geochemistry of low-molecular weight hydrocarbons in hydrothermal fluids from middle valley, northern Juan de Fuca ridge // *Geochim. Et Cosmochim. Acta.* – 2006. – V. 70. – P. 2073–2092.
43. Галимов Э. М. Органическая геохимия изотопов // Вестник Российской академии наук. – 2006. – Т. 76. – № 11. – С. 978–988.
44. Маракушев А. А., Маракушев С. А. Окислительно-восстановительные фации углеводородов и образование нефти // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 414. – № 1. – С. 83–89.
45. Нестеров И. И. Проблемы геологии нефти и газа второй половины XX века. – Новосибирск: Изд. СО РАН, 2007. – 605 с.
46. Нестеров И. И. Фундаментальные основы формирования залежей нефти и природных газов, их поисков, разведки и разработки // Геология и геофизика. – 2009. – Т. 50. – № 4. – С. 425–433.
47. Геодинамическая модель процессов формирования скоплений углеводородов / А. Н. Дмитриевский [и др.]. – М.: Недра, 1992. – 190 с.
48. Богачева М. П., Кодина Л. А. Внутримолекулярные изотопные эффекты в биологических соединениях и продуктах их геохимических превращений / Дегазация Земли и геотектоника. – М.: Наука, 1985. – С. 66–69.
49. Виноградова Т. Л., Пуланова С. А. Геохимические закономерности состава углеводородных систем ранней генерации // Геология нефти и газа. – 2010. – № 3. – С. 61–72.
50. Галимов Э. М. Исследования органического вещества в осадочных толщах Мирового океана. – М.: Наука, 1973. – 293 с.
51. Гончаров И. В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М.: Недра, 1987. – 180 с.
52. Шумянский В. А., Ленский С. Д. Изотопный состав углеводородов гидротермальных битумов в зависимости от температуры их образования / Матер. 9-го Всесоюз. симпозиума по стабильным изотопам в геохимии. – М.: Наука, 1982. – Т. 1. – С. 62–64.
53. Руденко А. П., Кулакова И. И. Глубинный синтез углеводородов нефти и газа в открытых каталитических системах и возможность существования месторождений с самовозобновляемыми запасами // Генезис углеводородных флюидов и месторождений / Под ред. А. Н. Дмитриевского. – М.: ГЕОС, 2006. – С. 68–83.
54. Бобров В. А., Дигонский С. В., Кривомазова И. Г. Происхождение ископаемых углеводородных веществ / Дегазация Земли и геотектоника. – М.: Наука, 1985. – С. 88–89.
55. Sofer Z. Stable Carbon Isotope compositions of crude oil: Application to source Depositional environments and petroleum alteration // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* – 1984. – V. 68, Issue 1. – P. 31–49.
56. Шпильман К. А. // Матер. 27-го междунар. геологического конгресса. – М.: Наука, 1984. – Ч. 2. – С. 272–274.
57. Краюшкин В. А. Месторождения нефти и газа глубинного генезиса // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 581–586.
58. Дмитриевский А. Н., Валяев Б. М., Володин И. А. Геодинамические аспекты генезиса нефти и газа // Проблемы происхождения нефти и газа. – М.: Наука, 1994. – С. 22–23.
59. Валяев Б. М. Ретроспективный анализ развития теории абиогенного происхождения нефти и газа // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1986. – Т. 31. – № 5. – С. 503–511.
60. Краюшкин В. А. Прогноз алмазоносности фундамента молодых и древних платформ // К теории глубинного небиогенного происхождения нефти и природного газа. – Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2001. – С. 120–123.
61. Трофимов В. А., Корчагин В. И. Развитие представлений о формировании месторождений нефти с позиции их глубинного происхождения // Геология нефти и газа. – 2005. – № 2. – С. 51–54.
62. Monster J. Bull. Isotopic composition of carbon and sulfur of different oils // *Amer. Assoc. Petrol. Geol.* – 1972. – V. 56. – № 5. – P. 941–951.
63. Константинов М. М., Косовец Т. Н. Изотопно-геохимические особенности сульфидной серы золоторудных месторождений в терригенных толщах // Руды и металлы. – 2007. – № 5. – С. 49–57.
64. Макрыгина В. А. Геохимия отдельных элементов. – Новосибирск: ГЕО, 2011. – 195 с.
65. Башкин В. Н., Касимов Н. С. Биогеохимия. – М.: Научный мир, 2004. – 648 с.
66. Виноградов В. И. Изотопный состав серы на рубеже неопротерозой — кембрий — пограничный конфликт? // Литология и полезные ископаемые. – 2007. – № 1. – С. 3–17.
67. Сотников В. И., Берзина А. Н., Пономарчук В. А. Возможный источник серы в Cu-Mo-порфировой рудно-магматической системе // Доклады Академии наук. – 2006. – Т. 409. – № 4. – С. 535–538.
68. Лурье М. А., Шмидт Ф. К. Серосодержание и металлоносность нефтей как генетические характеристики // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2011. – № 3. – С. 89–93.

Сведения об авторе

Лурье Михаил Абрамович, д. х. н., старший научный сотрудник Института нефте- и углехимического синтеза, Иркутский государственный университет, г. Иркутск, тел. 8(3952)429757, e-mail: miklur@rambler.ru

Information about the author

Lur'e M. A., Doctor of Chemistry, Senior Researcher, Institute of Petroleum and Carbon Chemistry, Irkutsk State University, phone: 8(3952)429757, e-mail: miklur@rambler.ru