

На правах рукописи



КАМАЛЕЕВА Аделя Ильдусовна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНЫХ ИСТОЧНИКОВ НЕФТИ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАТАРСТАНА**

Специальность 25.00.09 – геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Научный руководитель: *Галимов Эрик Михайлович*, доктор геолого-минералогических наук, академик РАН

Официальные оппоненты: *Ступакова Антонина Васильевна*, доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующая кафедрой геологии и геохимии горючих ископаемых Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ)

Романов Геннадий Васильевич, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии и геохимии нефти Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН (ИОФХ КазНЦ РАН)

Ведущая организация: *Институт проблем нефти и газа РАН* (ИПНГ РАН)

Защита состоится «10» декабря 2014 года в «11» часов на заседании диссертационного совета Д 002.109.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991 Москва, ул. Косыгина, 19 (тел. (495)939-70-17, факс (495)938-20-54).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН) и на сайте www.geokhi.ru

Автореферат разослан «24» октября 2014 г.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 119991 Москва, ул. Косыгина, д.19 ученому секретарю дисс. совета Н.А. Мигдисовой. Продублируйте отсканированный вариант (с печатью) по электронной почте dissovetal@geokhi.ru. В отзыве необходимо указать: **фамилию, имя, отчество** лица, предоставившего отзыв на диссертацию (автореферат диссертации), **почтовый адрес, телефон** (при наличии), **адрес электронной почты** (при наличии), **наименование организации**, работником которой является указанное лицо, и **должность** в этой организации.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.109.02,
кандидат геолого-минералогических наук



Н.А. Мигдисова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: 1) получение общих изотопно-фракционных характеристик и установление типа нефтей Татарстана; 2) определение природы нефтей, дающих приток в «аномальных» скважинах; 3) выявление изотопно-геохимических особенностей и определение природы углеродистого вещества коры выветривания и кристаллического фундамента; 4) оценка нефтематеринских свойств пород осадочного чехла, определение генетического типа их органического вещества; 5) выявление возможных генетических связей органического углерода нефтей и битумоидов пород Татарстана.

Объектами исследования служили отобранные на территории Татарстана породы девонского (30 образцов) и архей-протерозойского (16 образцов) возрастов, их органическое вещество. В работе изучались нефти каменноугольных и девонских отложений (11 образцов), включая образцы «аномальных» скважин Ромашкинского месторождения (3 образца).

Научная новизна и практическая значимость.

1. Определен близкий генетический тип нефтей разновозрастных отложений месторождений Татарстана, образованных на разных стадиях генерации, вероятно, из единой нефтематеринской толщи.

2. Впервые проведено изотопно-фракционное исследование нефтей из «аномальных» скважин, позволившее установить общность их изотопно-геохимических характеристик с типичными нефтями осадочных отложений Татарстана.

3. Впервые выявлены изотопно-фракционные особенности нафтидов, присутствующих в следовых количествах в породах коры выветривания и кристаллического фундамента. Показана их термальная преобразованность по сравнению с нефтями, расположенными в вышележающем осадочном разрезе.

4. Установлены высокие значения коэффициента сходства битумоидов доманикоидов Татарстана и исследованных нефтей. При этом обнаружена достаточно низкая степень зрелости органического вещества данных отложений в пределах Татарстана.

5. Показана возможность формирования месторождений Татарстана в результате миграции нефти из катагенетически зрелых доманикоидов Предуральского прогиба, Бузулукской впадины и прилегающих к ним территорий.

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

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

Результаты исследований обсуждались и докладывались на следующих международных и российских конференциях и симпозиумах: III International student scientific and practical conference «Oil and Gas Horizons» (Москва, 2011), Научная конференция «Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Чтения памяти П.Н. Чирвинского» (Пермь, 2012), VI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые – наукам о Земле» по актуальным проблемам геологии и недропользования (Москва, 2012), XIX Международная молодежная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2012» (Москва, 2012),

VIII Международная школа наук о Земле им. профессора Л.Л. Перчука (Одесса, 2012), III Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, 2013), Kazan workshop on abiotic hydrocarbons (Казань, 2013), Goldschmidt conference (Флоренция, 2013), XX Симпозиум по геохимии изотопов им. академика А.П. Виноградова (Москва, 2013).

Объем и структура работы. Диссертационная работа объемом 150 страниц состоит из 6 глав, введения и заключения, содержит 36 рисунков, 18 таблиц. Список литературы включает 176 наименований.

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Развитие представлений о происхождении нефтидов и проблемы нефтеносности Татарстана

Вопрос о происхождении нефти долгое время оставался одним из наиболее сложных. Однако общее развитие науки совместно с успехами в познании углеводородов продемонстрировали необоснованность выдвинутых неорганических гипотез. Трудрами многих ученых была развита общепринятая сегодня осадочно-миграционная теория нефтегазообразования.

При этом неорганический синтез углеводородов, безусловно, возможен. Абиогенно синтезированные углеводороды обнаруживают во включениях высокотемпературных минералов (Галимов, 1973; Beeskow et al., 2006), при серпентинизации ультраосновных пород (Holm and Charlou, 2001; Пиковский и др., 2004), в планетарных телах и метеоритах (Виноградов и Вдовыкин, 1964; Cronin et al., 1995). Вопрос природы углеводородов (отличие биогенных соединений от их абиогенных аналогов) в каждом случае может быть изучен геохимическими методами, к примеру, изотопно-молекулярным подходом.

Встречаемые порой сложности интерпретации процессов формирования необычных нефтяных месторождений (например, месторождение Вьетнама «Белый тигр», залежи в фундаменте Днепровско-Донецкого бассейна), могут привести к возникновению идеи об их абиогенной природе (Чебаненко и др., 2004; Донцов и Лукин, 2006). Применение современных геохимических методов исследования вещества в таких случаях позволяет достоверно выявлять источник углеводородов, укладывающийся в рамки осадочно-миграционной теории (Ulmishek, 2001; Серебренникова и др., 2012).

Одним из проблемных объектов, природа углеводородов которого до сих пор остается предметом дискуссий, является гигантское Ромашкинское месторождение Татарстана.

В Татарстане установлено несоответствие оцененных начальных извлекаемых запасов углеводородов из доманикоидов и фактически добытых ресурсов. Выявлена приуроченность нижних продуктивных горизонтов осадочного чехла к разломным зонам кристаллического фундамента (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Некоторые скважины («аномальные») обнаруживали увеличение дебита после длительной эксплуатации (Муслимов и др., 2004). Это привело к возникновению идеи о «подпитке» месторождений, в особенности Ромашкинского, глубинными углеводородными флюидами (Муслимов, 2007, 2012; Плотникова, 2004).

Выдвигаемые свидетельства – косвенные, поскольку ответ на вопрос о природе нефти может дать лишь анализ, основанный на изучении вещественного состава нефти и органического вещества пород.

На сегодняшний день к такому роду анализа относят биомаркерный и изотопный методы. Биомаркерный метод нашел достаточно широкое применение при изучении объектов Татарстана (Хайрутдинов и Абля, 2002; Гордадзе и Тихомиров, 2007). Однако результаты, полученные этим методом неоднозначны, поскольку молекулы-биомаркеры могут быть чужеродны основной массе углеводородов. Результаты изотопного исследования объектов Татарстана крайне немногочисленны и малоинформативны. В одних случаях исследовали исключительно нефти (Немченко-Ровенская и др., 2012), в других – органическое вещество осадочных пород, на примере небольшого количества образцов (Фрик и др., 2010).

Сказанное подчеркивает остроту проблемы происхождения нефти Татарстана.

Идея современных геохимических методов, позволяющих определить источники углеводородов, заключается в установлении генетической корреляции в системе «нефть-нефтематеринская порода».

Суть биомаркерного метода сводится к сопоставлению в нефтях и органическом веществе возможных нефтематеринских пород определенных органических соединений – биомаркеров. В целом множество биомаркерных параметров подразделяют на несколько групп сходных соединений, к примеру, алканы, стераны, терпаны, ароматические стероиды, порфирины (Петров, 1984; Peters et al., 2007). Однако данные, получаемые в результате исследования, могут подвергаться сомнению. В рамках метода проводится сопоставление не всего исследуемого вещества, а отдельных соединений, в отношении природы которых может быть высказано предположение эпигенетичности.

Изотопный метод основан на исследовании изотопного состава вещества, прежде всего углерода. Преимущество этого метода заключается в изучении всей массы органического вещества исследуемого объекта. Кроме того, изотопные отношения в меньшей степени подвержены изменениям, вызванным вторичными процессами. Среди направлений данного метода выделяют: определение общего изотопного состава, изучение характера распределения изотопного состава определенных фракций или индивидуальных *n*-алканов.

Определение общего изотопного состава углерода широко применялось в ранних исследованиях (Kvenvolden and Squires, 1967; Williams, 1974). Используя общий изотопный состав, проводилось установление генетического типа нефти и сопоставление его с определенными нефтематеринскими

породами. Однако эти результаты неточны и порой противоречивы. Изотопный состав углерода органического вещества зависит не только от типа биопродуцентов, но также от его диагенетической эволюции, поэтому морской кероген бывает как легче континентального (сапропелевый тип), так и тяжелее (аквагумусовый тип) (Кодина и Галимов, 1984), что затрудняет интерпретацию.

Изучение характера распределения изотопного состава углерода фракций нафтидов позволяет получать более тонкие закономерности. Этот способ сводится к сопоставлению одноименных фракций нефтей и битумоидов пород. Способ имеет вариации, связанные с методологическими особенностями. К примеру, В. Шталь (Stahl, 1978) полагал, что углеводороды, смолы и асфальтены образуют ряд, в котором происходит уменьшение содержания ^{12}C . Однако прямой характер зависимости имеет место лишь в частных случаях, что показано с помощью изотопно-молекулярного подхода (Галимов и Фрик, 1985).

Изотопно-молекулярный подход базируется на фундаментальной закономерности биологического фракционирования изотопов, открытой Э.М. Галимовым (1981) и названной термодинамически упорядоченным распределением изотопов. В основе подхода лежит экспериментально доказанная связь изотопного состава углерода биомолекул с их равновесным изотопным фактором. Данный подход позволяет определять фациальный тип органического вещества и нефти, проводить корреляции даже в условиях, когда изотопное распределение осложнено вторичными преобразованиями, а также отличать биогенные соединения от их синтетических аналогов (Галимов, 1986).

В последнее время широкое применение получило изучение характера распределения изотопного состава углерода индивидуальных *n*-алканов (Hayes et al., 1990; Rooney et al., 1998). Также проводятся работы, направленные на изучение распределения изотопного состава водорода (Sachse et al., 2004). Рассматриваемый способ удобен для построения корреляций «нефть-нефть», но обнаруживает сложности при исследовании в системе «нефть-нефтематеринская порода». Это вызвано изменением первоначальной структуры керогена с увеличением зрелости, что не способствует близкому сходству изотопного распределения индивидуальных *n*-алканов даже между генетически связанными нефтью и керогеном породы (Odden et al., 2002).

Таким образом, цель и задачи настоящего исследования сводились к выявлению источника нефти и процессов формирования месторождений Татарстана. Исследование выполнено с помощью изотопно-молекулярного подхода, как одного из наиболее приоритетных методов, способствующих определению природы нафтидов.

Глава 2. Применение в работе положения химии стабильных изотопов углерода

Изотопный состав ($R^{13}C_A$) – отношение концентраций изотопов в определенном образце ($[^{13}C_A]/[^{12}C_A]$). В изотопной геохимии принято использовать относительный изотопный состав ($\delta^{13}C$), т.е. отклонение изотопного состава образца от стандартного изотопного состава ($R^{13}C_{PDB}$):

$$\delta^{13}C_A = \left(\frac{R^{13}C_A}{R^{13}C_{PDB}} - 1 \right) * 10^3. \quad (1)$$

Основной величиной, характеризующей различие в изотопном составе двух веществ, является коэффициент изотопного фракционирования (α), который определяется как отношение их изотопных составов:

$$\alpha^{13}C_{A/B} = \frac{[^{13}C_A]/[^{12}C_A]}{[^{13}C_B]/[^{12}C_B]}. \quad (2)$$

В равновесных условиях α может быть записан как отношение термодинамических изотопных факторов (β -факторов):

$$\alpha^{13}C_{A/B} = \frac{\beta^{13}C_A}{\beta^{13}C_B}. \quad (3)$$

Г.К. Юри (Urey, 1947), Дж. Бигеляйзен и М.Г. Майер (Bigeleisen and Mayer, 1947) определили, что β -фактор выражается через статистическую сумму по энергетическим состояниям, рассчитываемым с помощью колебательных частот изотопных форм. β -фактор свободного атома равен единице. Если соединение содержит эквивалентные атомы, то его β -фактор вычисляется через β -фактор полностью изотопно-замещенной формы. Если соединение содержит несколько неэквивалентных атомов определенного элемента, для него характерно множество изотопных форм, β -фактор которых Э.М. Галимов (1971) предложил вычислять следующим образом:

$$\alpha^{13}C_{A/B} = \frac{\beta_{\Sigma(^{13}C_{An})}}{\beta_{\Sigma(^{13}C_{Bm})}}, \quad (4)$$

где соотношение между термодинамическим изотопным фактором соединения (β_{Σ}) и его изотопными монозамещенными формами (β_i), названное первым правилом аддитивности, приобретает вид:

$$\beta_{\Sigma} = \frac{1}{n} \sum_i \beta_i. \quad (5)$$

Однако вычисление β -фактора через отношение статистических сумм оставалось громоздким и не всегда доступным. Поэтому Э.М. Галимовым (1972) был предложен метод изотопических чисел связей, согласно которому β_i определяется, используя второе правило аддитивности, следующим образом:

$$\beta_i = 1 + \sum_j L_j^n + \sum_k l_k, \quad (6)$$

где L_j^n – величина, характеризующая j -ю связь из числа n , l_k – величина, зависящая от типа связи атомов партнеров.

Для биологических объектов обнаружена корреляция $\delta^{13}\text{C}$ – β -фактора (Галимов, 1981). Установлено, что эта корреляция характерна для ферментативных систем в условиях стационарного процесса, поскольку осуществляемая в фермент-субстратном комплексе микрообратимость приводит к «термодинамической упорядоченности» (подобно равновесию) изотопного распределения.

Для ископаемого органического вещества определить β -фактор слагающих его геополимеров практически невозможно. Э.М. Галимовым (1981) установлено, что связь $\delta^{13}\text{C}$ – β -фактора может успешно имитировать корреляция β -фактора со степенью полярности органического соединения. Т.е. чем полярнее соединение (чем больше содержит гетероатомов), тем выше величина β -фактора. Такое распределение, отраженное на графике « $\delta^{13}\text{C}$ –полярность» в виде изотопно-фракционной кривой, демонстрирует типичный биологический тренд, названный линейным (рис. 1). В природе подобное распределение наблюдается в диатомовых морских илах. Органическое вещество такого типа названо аквагумусовым (Кодина и Галимов, 1984).

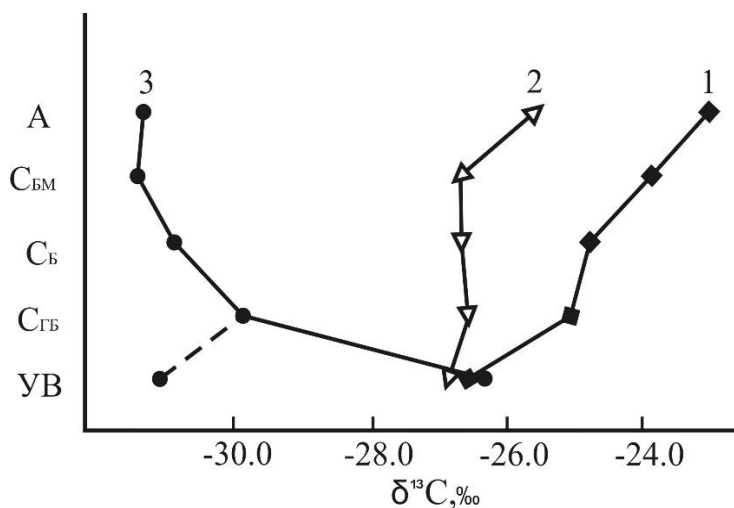


Рис. 1. Типичные изотопно-фракционные кривые органического вещества: 1 – аквагумусового, 2 – гумусового, 3 – сапропелевого типов (выкопировка из работы Э.М. Галимова (1999)).

Примечание. Здесь и далее название фракций: УВ – углеводороды, С – смолы (СГБ – гексан-бензольная, СБ – бензольная, СБМ – бензол-метанольная), А – асфальтены. Пунктиром показано изменение изотопного состава углеводородной фракции при катагенетическом преобразовании сапропелевого вещества.

Изотопное распределение может быть подвергнуто изменению – микробиальной переработке. В этом случае полярные фракции образуются из изотопно легких компонентов в результате микробиального окисления неполярных соединений. Алканы также подвергаются биodeградации, что приводит к обогащению углеводородов ^{13}C . Это способствует инверсии формы кривой (рис. 1). На стадии катагенеза из керогена такого типа генерируются изотопно легкие углеводороды, преобразующие перво-

начальный вид изотопного распределения. Кривая приобретает серповидную форму (рис. 1). Такое распределение свойственно сапропелевому типу вещества.

Характер изотопного распределения наземного органического вещества аналогичен аквагумусовому (рис. 1). Лигнин, формирующий полярные фракции наземного вещества, изотопно легче, чем полярные компоненты аквагумусового. Поэтому различие между $\delta^{13}\text{C}$ полярных и неполярных соединений наземного вещества меньше, чем в аквагумусовом (Кодина и Галимов, 1984).

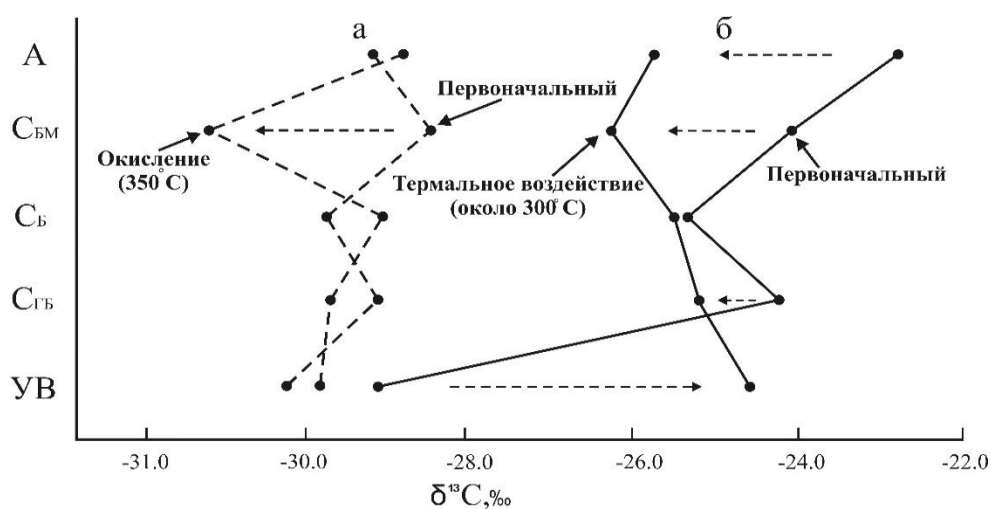


Рис. 2. Изменение характера изотопного распределения под действием: а — окисления, б — термального метаморфизма (выкопировка из работы Е.М. Galimov (2006)).

На характер распределения изотопов углерода ископаемого органического вещества могут оказывать влияние вторичные процессы. К примеру, процесс окисления приводит к обогащению полярной фракции смол изотопно легкими продуктами окисления неполярных фракций (Фрид и Банникова, 1990) (рис. 2а). Биodeградация проявляется в потере *n*-алканов. Термальный метаморфизм приводит к обогащению углеводородной фракции ^{13}C . При этом изотопно легкие углеводороды переходят в полярные фракции, способствуя их обогащению ^{12}C (Galimov and Simoneit, 1982) (рис. 2б).

Таким образом, сопоставление изотопного распределения в одноименных фракциях нефти и битумоида породы позволяет судить о генетической связи между ними и решать вопрос происхождения углеводородов.

Глава 3. Геологическое строение района исследования

Район исследования охватывает восток Восточно-Европейской платформы, центральную часть Волго-Камской антеклизы в пределах Татарстана (рис. 3). Практически вся исследованная территория характеризуется двухъярусным строением земной коры, при котором породы кристаллического фундамента перекрыты осадочными отложениями фанерозоя

(со среднего девона) с мощностью, редко превышающей 2.5 км (Нефтегазоносность Республики Татарстан-Т.1, 2007). Только на южных и восточных окраинах в пределах авлакогенов выделяется промежуточный рифейско-вендский комплекс (Белоконь и др., 2001).

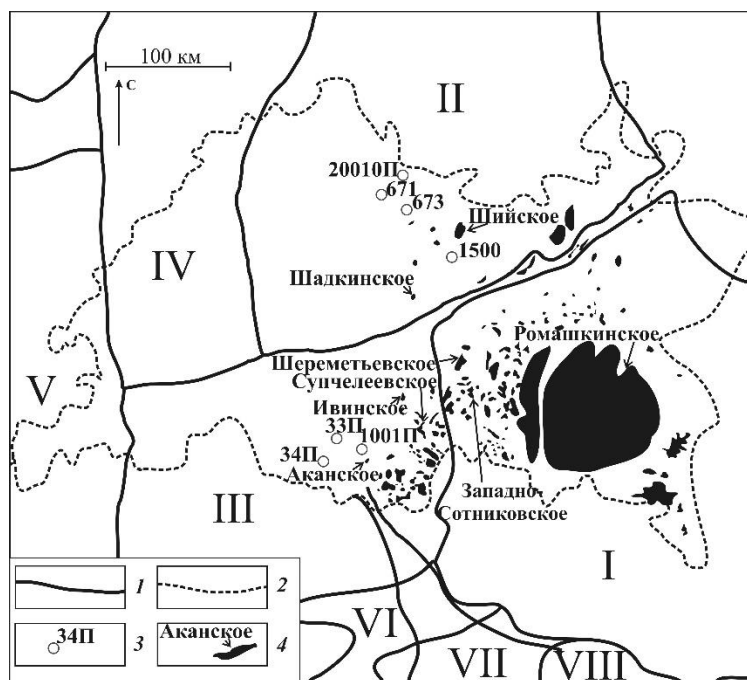


Рис. 3. Тектоническая карта района исследования с расположением изученных месторождений и скважин (преобразовано из «Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника» (2003)).

Условные обозначения: 1 – границы тектонических элементов I порядка, 2 – границы Татарстана, 3 – скважины, 4 – месторождения; римскими цифрами обозначены: I – Южно-Татарский свод, II – Северо-Татарский свод, III – Мелекесская впадина, IV – Казанско-Кажимский прогиб, V – Токмовский свод, VI – Сокская седловина, VII – Серноводско-Абдулинский авлакоген, VIII – Бузулукская впадина.

В тектоническом отношении на исследованной территории выделяют Татарский и Токмовский своды, Мелекесскую впадину и Казанско-Кажимский прогиб (Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника, 2003).

Глава 4. Объекты исследования, методики и экспериментальные процедуры

Керновый материал, отобранный из ряда параметрических и эксплуатационных скважин (рис. 3), охватывал отложения осадочного чехла девона (индекс МВ – образцы из Мелекесской впадины, СТС – из отложений Северо-Татарского свода), а также породы коры выветривания (КВ) и кристаллического фундамента (КФ) архей-протерозойского комплекса.

Коллекция нефтей включала образцы, рассматриваемые в работе в качестве типичных нефтей осадочных отложений Татарстана (индекс Н), поскольку объекты этих нефтей не характеризуются «аномальными» особенностями. В работе также исследовали нефти из «аномальных» скважин Миннибаевской площади Ромашкинского месторождения (индекс А), выделенных на основании геолого-промысловых признаков. Под этими скважинами ряд авторов (Муслимов и др., 2004) предполагает существование путей миграции глубинных углеводородов в осадочный чехол.

Выявление минерального состава пород, его детализация проводились с помощью оптико-микроскопического (поляризационный микроскоп «Полам Л-213М») и рентгенографического (рентгеновский дифрактометр «XRD-7000» (Shimadzu)) исследований на кафедре общей геологии и гидрогеологии КФУ.

Изотопно-геохимическое исследование, выполненное в лаборатории геохимии углерода ГЕОХИ РАН, охватывало изучение нефтей, а также органического вещества, битумоида и остатка пород. Органическое вещество исследовали пиролитическим методом (пиролизатор «Rock-Eval 6» (VINCI Technologies)). В веществе и в остатке, нерастворимом после экстракции органическими растворителями, определяли содержание общего органического углерода (CHNS/O-анализатор «EA 1108» (Carlo Erba)) и их изотопный состав (установка сожжения, затем масс-спектрометр «DELTA Plus» (Thermo Fisher Scientific)). Нефти и экстрагированный из пород битумоид подразделяли на ряд фракций по методике Э.М. Галимова и Л.А. Кодиной (1982). Битумоид и его фракции исследовали методом инфракрасной спектроскопии (спектрометр «Specord 75IR» (Carl Zeiss)). Углеводородная часть экстрактов была исследована при помощи газовой хроматографии (газовый хроматограф «Clarus 500» (Perkin Elmer)). Для всех выделенных компонентов органического вещества пород и нефтей определяли изотопный состав углерода (масс-спектрометр «DELTA Plus XP» с элементным анализатором «Flash EA 1112» (Thermo Fisher Scientific)). Полученные изотопные отношения углерода фракций нефтей и битумоидов пород соотносили с помощью способа сопоставления изотопных кривых (Фрик, 1984), базирующегося на закономерности биологического фракционирования изотопов (Галимов, 1981).

Глава 5. Изотопно-геохимическое исследование нефтей и органического вещества из пород осадочного чехла и архей-протерозойского комплекса

Нефти Татарстана

Нефти, типичные для осадочного разреза, обнаруживают достаточно распространенный тип распределения изотопов углерода по фракциям. Данный тип характеризуется серповидной формой изотопно-фракционной кривой (рис. 4а), присущей сапропелевому органическому веществу (Галимов, 1986). В большинстве случаев в нефтях обнаружено небольшое отклонение асфальтеновой фракции, проявляющееся в смещении ее изотопного состава в сторону несколько большего содержания ^{13}C . Отклонение вызвано наличием некоторой доли гумусовой и аквагумусовой составляющих, помимо основной массы сапропелей.

Обнаруженное отличие в формах изотопно-фракционных кривых нефтей объясняется разными уровнями энергии активации различных типов органического вещества. Гумусовые и аквагумусовые компоненты характеризуются более низкими уровнями энергии активации в сравнении с сапропелевым веществом, что связано с особенностями их химической структуры (Поляков и Галимов, 1992). Из структуры гумусового вещества в результате разрыва большого количества гетероатомных соединений происходит раннее высвобождение мелких единиц, включая и углеводородные структуры. Поэтому генерация нефти становится возможной уже на стадии МК₁, в отличие от сапропелевого органического вещества, образование нефти из которого происходит на стадии МК₂ (Неручев и Смирнов, 2007).

Масс-спектрометрический изотопный анализ выявил узкий диапазон значений общего изотопного состава углерода исследуемых образцов (-29.9÷-28.6‰), соответствующий значениям, полученным для нефтей Волго-Урала (Галимов и Фрик, 1985).

Хроматографический анализ нефтей, типичных для осадочного разреза Татарстана, продемонстрировал сходство их углеводородных составов, что согласуется с ранее полученными результатами (Гордадзе и Тихомиров, 2005; Киселева и Можегова, 2012). В нефтях выявлено низкое отношение значений пристана к фитану (<0.6) и отмечено незначительное превалирование четных углеводородов, что указывает на отложенный в восстановительных условиях преимущественно планктоногенный тип материнского органического вещества.

Таким образом, одновременно присутствующие в осадочном разрезе Татарстана нефти с проявленным изотопным утяжелением углерода асфальтенов и без утяжеления генерированы на разных этапах, по-видимому, из единой нефтематеринской толщи.

Нефти из «аномальных» скважин

Изотопно-фракционные кривые нефтей из «аномальных» скважин полностью совпадают по формам с типичными нефтями, характеризующими остальной разрез (рис. 4а). Среди «аномальных» образцов также обнаруживаются кривые, как с отклонением асфальтеновой фракции, так и без него. Идентичность изотопно-фракционных характеристик «аномальных» и обычных нефтей указывает на их общность. Сходство «аномальных» и обычных нефтей подтверждается значениями изотопного состава общего углерода -29.5÷-28.7‰, входящими в узкий диапазон углерода нефтей по разрезу.

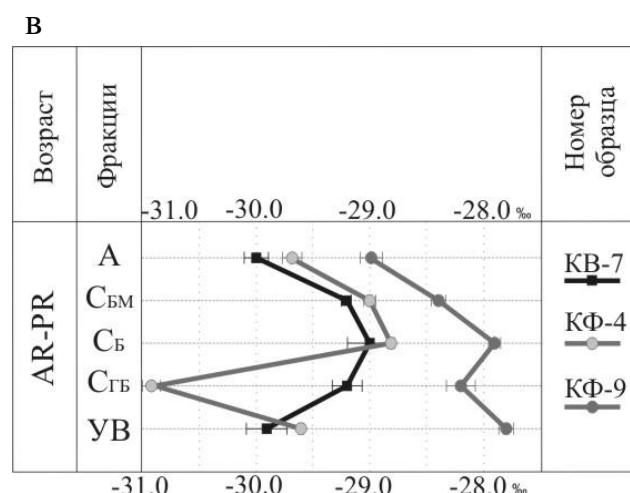
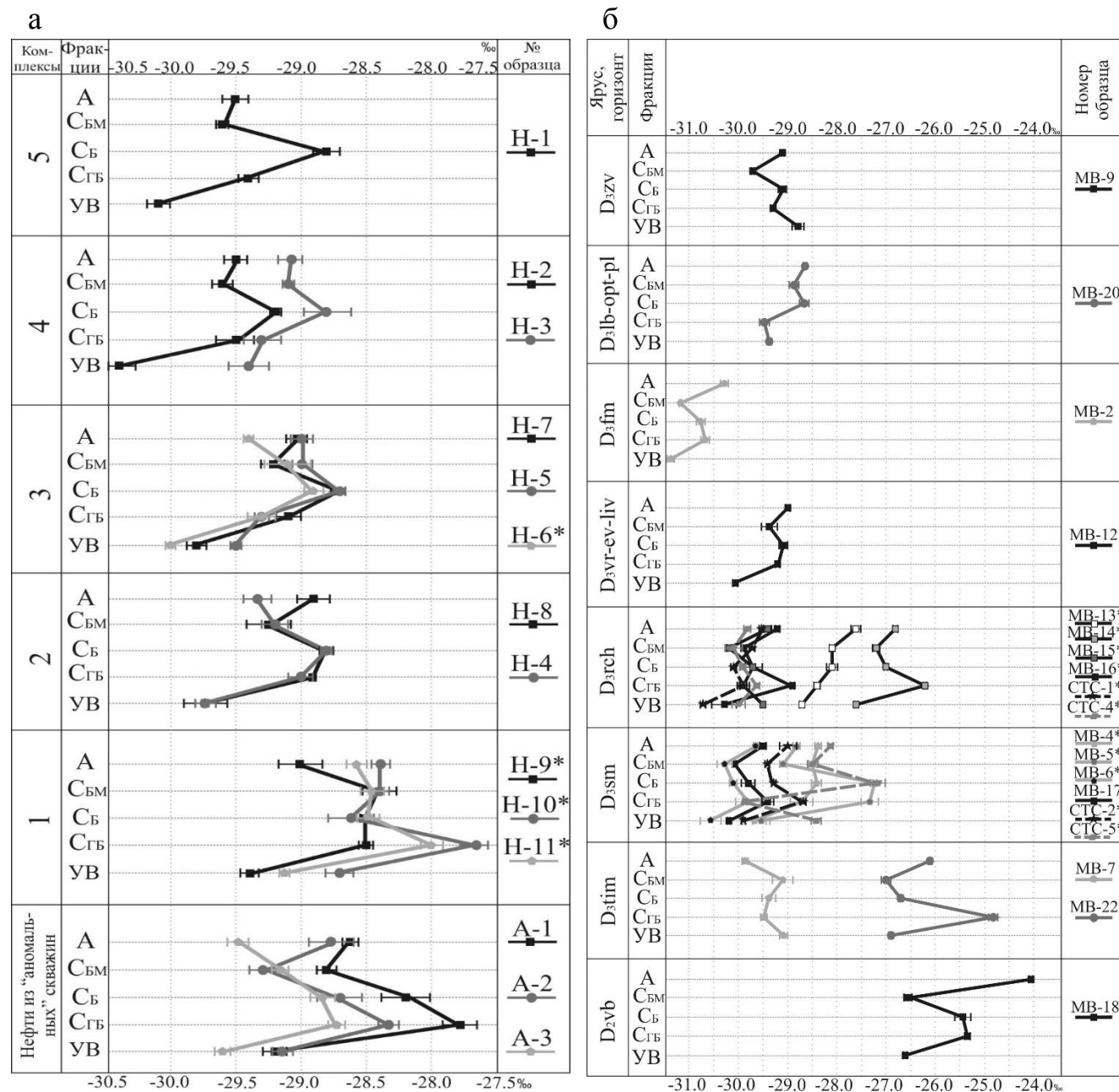


Рис. 4. Изотопно-фракционные кривые: а – нефтей, б – битумоидов пород девона, в – экстрагированного вещества пород архей-протерозойского комплекса.

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

Образцы пород на рисунке «б», а также в таблице на с.19 расположены в соответствии со стратиграфической схемой залегания отложений Восточно-Европейской платформы по данным «Геология Татарстана: стратиграфия и тектоника» (2003).

«*» отмечены образцы, данные для которых получены сотрудниками группы Л.А. Кодиной.

То же касается и углеводородного состава нефтей из «аномальных» скважин. Установлено соответствие кривых распределения *n*-алканов с кривыми типичных нефтей осадочного чехла, и выявлена близость их углеводородных характеристик.

Впервые полученные изотопно-молекулярные данные нефтей из «аномальных» скважин указывают на единство происхождения нефтей Татарстана и, следовательно, отсутствие оснований для предположения абиогенного подтока в «аномальные» скважины. Отмечаемые в качестве «аномальных» их нефтепромысловые характеристики, очевидно, связаны с гидродинамическими особенностями и историей эксплуатации залежей.

Породы девона

Содержание рассеянного органического углерода в осадочных породах девона колеблется в широких пределах с отчетливо наблюдаемой зональностью, обусловленной литолого-фациальными особенностями пород. В нижней терригенно-глинистой части разреза содержание органического вещества незначительное, в отличие от верхней – доманикоидной, где оно достигает 33.5%. При этом в породах Северо-Татарского свода содержание органического углерода несколько ниже, чем в породах Мелекесской впадины.

Выявленная зональность обнаруживается и по данным пиролитического анализа. Наиболее высокими значениями водородного индекса и генерационного потенциала обладает органическое вещество доманикоидов Мелекесской впадины (рис. 5).

Разнообразные условия седиментации и диагенеза отложений девона нашли также отражение в результатах хроматографического анализа. Данные основной массы углеводородов пород близки и указывают на восстановительные условия осадкообразования, преимущественно морской источник накопления вещества, что согласуется с ранее полученными результатами (Гордадзе и Тихомиров, 2007; Каюкова и др., 2009).

Формы изотопно-фракционных кривых битумоидов пород девона схожи (рис. 4б), что указывает на их единство. Кривые практически воспроизводят серповидную форму, характерную сапропелевому веществу. Вновь нарушают типичную картину асфальтены, утяжеление которых связано с присутствием некоторой доли гумусовых и аквагумусовых веществ.

Отличие исследованных битумодов от типичных сапропелей подтвердилось результатами инфракрасной спектроскопии. Спектры битумоидов девона обладают ярко выраженным алифатическим характером вещества. При этом обнаруживаются дополнительные полосы поглощения,

относящиеся к группам алифатических кислот и аминок группам. Повышенное содержание атомов азота и кислорода в битумоидах пород Татарстана, в отличие от сапропелитов (Кодина и Богачева, 1991), вероятно, связано с примесью гумусовых и аквагумусовых веществ.

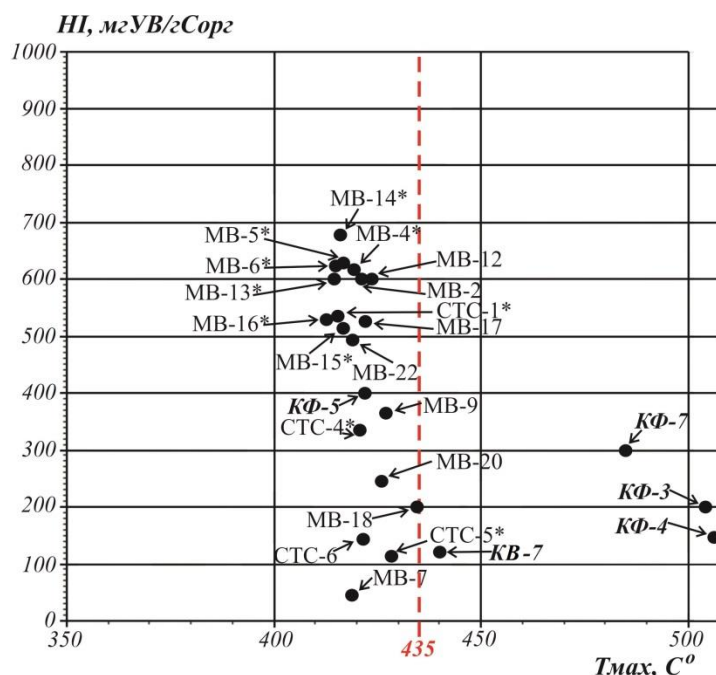


Рис. 5. Дифференциация органического вещества пород девона и углеродистого вещества кристаллического фундамента по водородному индексу (HI) и температуре максимального выхода продуктов пиролиза (T_{max}).

Результаты пиролитического анализа демонстрируют достаточно низкую степень зрелости органического вещества исследованных пород (рис. 5). Значения температуры максимального выхода продуктов пиролиза не превышают 435°C , что характерно для стадии ПК₃ (Espitalie et al., 1985).

Таким образом, битумоиды пород девона относятся к единому генетическому типу. Наиболее высокими нефтегенерационными свойствами обладают доманикоиды Мелекесской впадины. Однако обнаруженная недостаточная степень ката-

генетической зрелости органического вещества исследованных пород исключает их нефтематеринскую роль.

Кора выветривания и кристаллический фундамент

В породах фундамента обнаружено незначительное содержание углерода ($<0.04\%$). Установлено, что количество углеродистого вещества в породах коры выветривания несколько выше (до 0.05%), чем в фундаменте. Хотя в работе Г.П. Каюковой и др. (2009) отмечается, что на территории Татарстана расположен ряд скважин, в породах фундамента которых содержание углеродистого вещества достигает 0.8% .

Пиролитическое исследование подтвердило крайне низкое содержание углеродистого вещества в породах архей-протерозойского комплекса (<0.06 мгУВ/г_{обр}). Установлено уменьшение содержания вещества с глубиной. Обнаружена тенденция повышения значений температуры углеродистого вещества пород фундамента (до 509°C) относительно данных, полученных для

осадочного разреза (рис. 5), что указывает на более высокую степень катагенетической преобразованности вещества фундамента.

Количество растворимой фракции в породах архей-протерозойского комплекса крайне низкое ($<0.006\%$), при этом содержание фракции уменьшается с глубиной.

Обнаружено различие состава и изотопной характеристики углеродистого вещества (нафтидов) коры выветривания и собственно кристаллического фундамента. В образцах коры выветривания проявляется серповидная форма изотопно-фракционной кривой экстракта (рис. 4в), соответствующая базовой форме кривых нефтей осадочной толщи.

Значения изотопного состава углерода экстрагируемого вещества исследованных образцов изменяются в диапазоне $-29.8\div-28.4\text{‰}$, близком к значениям изотопного состава углерода битумоидов пород осадочного чехла.

В углеводородном экстракте коры выветривания выявлено присутствие изопреноидов и *n*-алканов ряда C_{16} - C_{31} , а также низкие значения отношения пристана к фитану и преобладание четных гомологов. Для углеводородов пород архей-протерозойского комплекса установлены следы термального воздействия, проявляющиеся в уменьшении пиков высококипящих *n*-алканов и изопреноидов.

Изотопно-фракционные кривые экстрагированного вещества кристаллического фундамента показаны на рисунке 4в. Наблюдаемая форма распределения изотопов углерода по фракциям пород фундамента возникла, по-видимому, вследствие достаточно высокой степени термального воздействия. Такой характер влияния термальных процессов на форму изотопно-фракционной кривой установлен в работе Э.М. Галимова и Б. Симоне (Galimov and Simoneit, 1982). Проявление гидротермальной деятельности в исследованных интервалах фундамента обнаружено с помощью минералого-петрографического исследования (Королев и др., 2012).

В результате впервые проведенного изотопно-геохимического изучения пород архей-протерозойского комплекса Татарстана выявлено крайне низкое уменьшающееся с глубиной содержание углеродистого вещества. Обнаружено, что углеродистое вещество исследованных пород подверглось достаточно высокой степени термального воздействия, особенно ярко проявившегося для углеродистых компонентов фундамента.

Глава 6. Природа нефти Татарстана

Сравнительный анализ изотопных отношений углерода фракций нефтей и битумоидов пород

Высокие положительные значения коэффициента сходства в пределах осадочного чехла обнаружены для битумоидов пород доманикоидов, а именно воронежско-евлановско-ливенского ($D_3^{vr-ev-liv}$) и семилукского (D_3^{sm}) горизонтов (табл.). Для некоторых битумоидов пород речицкого горизонта (к примеру, МВ-14 и МВ-16) и ряда нефтей также обнаружены значения коэффициента сходства более 0.7.

Одновременное сходство изотопно-фракционных характеристик нефтей с битумоидами доманикоидов из разновозрастных отложений обусловлено генетическим родством органического вещества данных пород, что подтверждается полученными для битумоидов пород высокими значениями коэффициента сходства (>0.8).

Обнаруженная по результатам пиролиза низкая степень зрелости органического вещества пород девона исследованных скважин не позволяет рассматривать их в качестве нефтематеринских. Однако установленное сходство изотопно-геохимических характеристик органического вещества доманикоидов с таковыми для нефтей дает возможность предполагать нефтематеринскую роль их более катагенетически зрелых аналогов.

Существенно, что для углеродистого вещества фундамента, вне зависимости от глубины отбора образцов пород, корреляция с нефтями не обнаружена (табл.), но она имеет место для битумоида из коры выветривания. Отличие форм изотопно-фракционных кривых экстрагируемых компонентов фундамента и нефтей обусловлено влиянием термальных воздействий на вещество фундамента.

Отсутствие в нефтях следов вторичных преобразований, характерных для углеводородов фундамента, в совокупности с крайне низким уменьшающимся с глубиной содержанием вещества пород архей-протерозойского комплекса позволило предположить, что миграция нафтидов осуществлялась сверху вниз. Вероятно, углеводороды просачивались в сильно разуплотненные породы коры выветривания, а следом и в кристаллический фундамент из нефтенасыщенных осадочных отложений.

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

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

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

Примечание. Полужирным курсивным шрифтом с затемнением отмечены значения коэффициента сходства >0.7 , указывающее на сходство кривых исследованных объектов и, следовательно, их генетическую связь.

Источники нефти и процессы формирования месторождений Татарстана

Большая часть территории Татарстана характеризуется достаточно низкой степенью катагенетической зрелости органического вещества доманикоидов (Аммосов, 1971; Гатиятуллин и др., 2005; Каюкова и др., 2009) (рис. 6), что указывает на неспособность данных отложений быть непосредственно нефтематеринскими для нефтей республики. Только в южной наиболее погруженной на территории Татарстана части Мелекесской впадины наблюдается незначительное увеличение степени зрелости органического вещества пород (Дахнова, 2007; Ананьев, 2010), позволяющее предполагать, что источниками нефтей могли быть доманикоиды более глубоко погруженных отложений примыкающих депрессий.

В пределах соседних областей обнаружено, что доманикоиды достигают стадии катагенеза МК₂ только в крайней юго-восточной части Мелекесской впадины, а также в пределах Сокской седловины и Радаевской палеовпадины (Аммосов, 1971; Ларская, 1983) (рис. 6). По направлению к центральной части Бузулукской впадины и прибортовой зоне Прикаспийской синеклизы катагенез органического вещества доманикоидов возрастает до МК₃.

Значительное повышение (до МК₅) зрелости органического вещества доманикоидов обнаружено с приближением к Уральскому складчатому поясу (Аммосов, 1971; Карасева, 1996) (рис. 6). Здесь, на сравнительно небольшой территории, происходит существенное сокращение зональности катагенеза за счет увеличения глубины погружения осадочных пород.

Таким образом, наибольшие значения катагенеза органического вещества обнаружены в доманикоидах Бузулукской впадины и Предуральского прогиба. Интенсивная генерация углеводородов в этих условиях должна была привести к первичной миграции нефти в породы-коллекторы и последующему их перемещению вверх по региональному подъему пластов подземными водами.

Подземные воды нижнего водонасыщенного комплекса Волго-Уральской нефтегазоносной области движутся от передовых хребтов Урала к его северным и южным частям, огибая и частично переваливаясь через структурные барьеры, наиболее крупным из которых является Южно-Татарский свод (Силина-Бекчурин, 1949). В связи с этим происходит образование трех основных направлений движения: северное, центральное и южное (рис. 6).

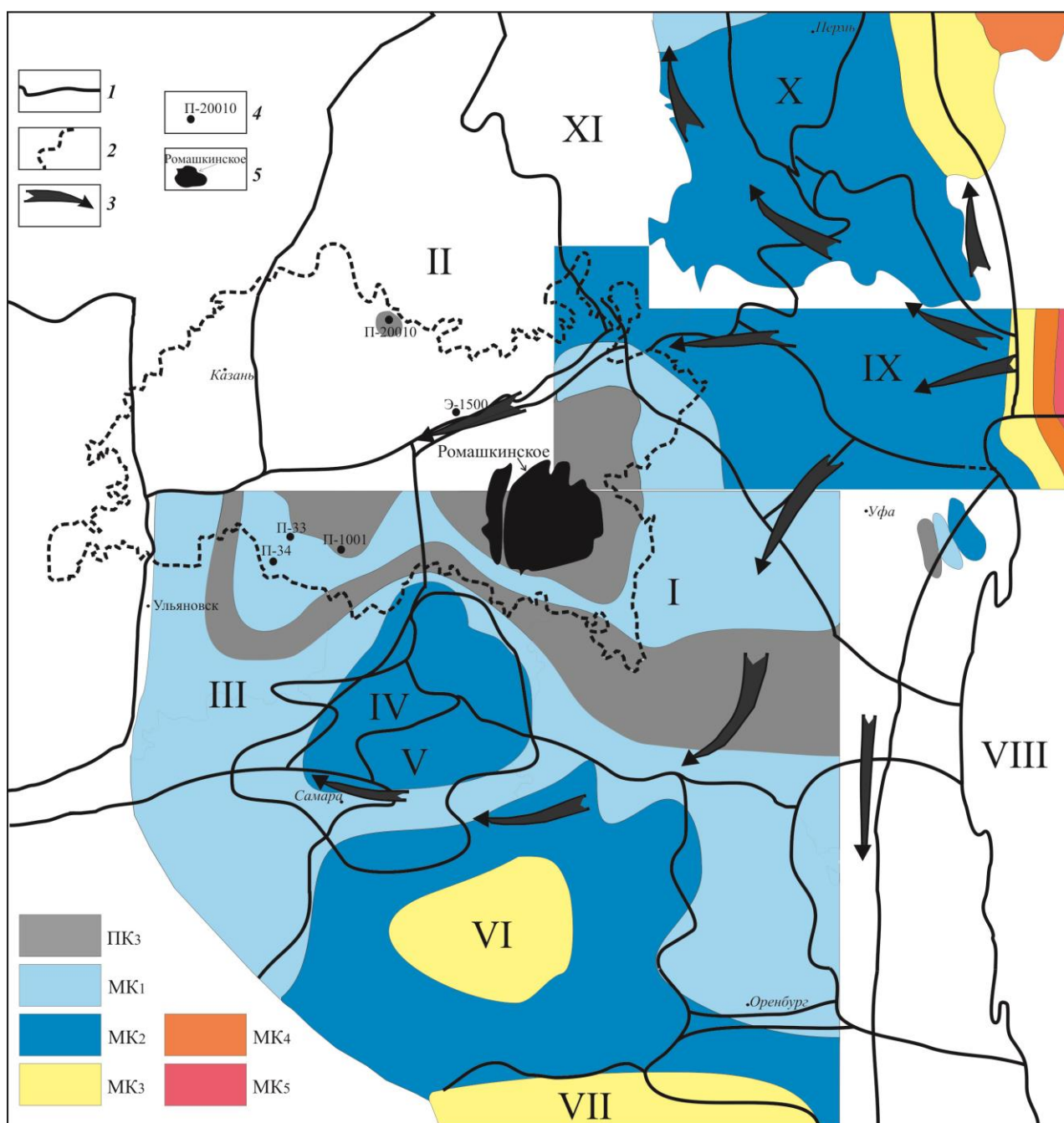


Рис. 6. Зональность катагенеза доманикоидов Волго-Уральской нефтегазоносной провинции и движение подземных вод нижнего (докунгурского) комплекса.

Условные обозначения: 1 – границы тектонических элементов I порядка, 2 – административные границы Татарстана, 3 – направление движения подземных вод, 4 – исследованные в работе скважины, 5 – крупные месторождения Татарстана, ПК₃-МК₅ – градации катагенеза; римскими цифрами обозначены: I – Южно-Татарский свод, II – Северо-Татарский свод, III – Мелекесская впадина, IV – Сокская седловина, V – Радаевская палеовпадина, VI – Бузулукская впадина, VII – Прикаспийская синеклиза, VIII – Уральская складчатая система, IX – Башкирский свод, X – Пермский свод, XI – Верхнекамская впадина.

Данные о катагенетической зрелости доманикоидов получены из работ И.И. Аммосова (1971), Е.С. Ларской (1983), Т.В. Карасевой (1996), Ю.И. Галушкина и др. (2004), Н.С. Гатиятуллина и др. (2005), М.В. Дахновой (2007), Г.П. Каюковой и др. (2009), В.В. Ананьева (2010). Данные о направлении движения подземных вод заимствованы из работы А.И. Силина-Бекчурина (1949).

Принятая за время вступления в главную фазу нефтеобразования катагенетически зрелых доманикоидов отметка триасового периода (Галушкин и др., 2004; Дахнова, 2007), позволяет предположить, что расстояние, которое преодолено углеводородами, перемещаемыми подземными водами со скоростью 0.2 см/г. (Силина-Бекчурин, 1949), составляет приблизительно 470 км. Несколько меньшие масштабы латеральной миграции углеводородов на территории Урало-Поволжья (около 150 км) выделены В.А. Чахмахчевым (1983).

Таким образом, формирование нефтяных месторождений Татарстана могло осуществляться как по центральному направлению движения подземных вод от катагенетически зрелых доманикоидов Предуральского прогиба, так и по южному – вдоль северной части Бузулукской впадины и сопредельных участков, характеризующихся степенью катагенеза МК₂. Поскольку Татарский свод, особенно его южная часть, является одной из наиболее приподнятых структур на исследованной территории, именно в его пределах сосредоточены наиболее благоприятные условия для аккумуляции мигрирующих углеводородов. Подтверждает наше предположение работа Г.Н. Гордадзе и В.И. Тихомирова (2005), в которой нефти наддоманикового типа Татарстана, Оренбургской и Самарской областей обнаруживают высокую степень сходства с битумоидами из отложений семилукского и речицкого горизонтов (доманикоидов) по данным исследования углеводородов-биомаркеров.

Изложенные выше экспериментальные данные в совокупности со сделанными выводами свидетельствуют о том, что природа нефтей Татарстана соответствует требованиям осадочно-миграционной теории нефтегазообразования.

Защищаемые положения

1. Проведенные изотопно-молекулярное и хроматографическое исследования позволяют сделать вывод, что нефти Татарстана относятся к близкому генетическому типу, образованному в восстановительных условиях, вероятно, на разных этапах нефтегенерации из сапропелевого органического вещества с незначительной примесью гумусовой и аквагумусовой составляющих.

2. Изотопно-геохимические характеристики нефти из «аномальных» скважин Миннибаевской площади Ромашкинского месторождения близки

между собой и с обычными нефтями, в связи с чем отсутствуют основания для предположения абиогенного источника углеводородов.

3. Углеродистое вещество пород коры выветривания и кристаллического фундамента по результатам изотопно-молекулярного и хроматографического исследований несет следы термального воздействия. Изученное вещество, вероятно, является продуктом термального разложения осадочных нефтидов.

4. Основная масса битумоидов пород девонского возраста (доманикоиды) Мелекесской впадины и Северо-Татарского свода относится к тому же генетическому типу, что и исследованные нефти. Выявленная по данным пиролитического анализа низкая степень катагенетической зрелости органического вещества доманикоидов в пределах Татарстана исключает их нефтематеринскую роль для изученных нефтей.

5. На основании обобщения литературных и полученных в ходе настоящего исследования данных выдвинуто предположение о формировании месторождений нефти Татарстана в результате миграции углеводородов из наиболее погруженных и катагенетически зрелых доманикоидных отложений Предуральского прогиба, Бузулукской впадины и прилегающих к ним территорий.

ОСНОВНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Королев Э.А., Камалеева А.И., Плотникова И.Н. Минералогические индикаторы флюидодинамической активности кристаллического фундамента нефтегазоносной области // *Геохимия*, №11. 2012. С. 1070-1080 (*Geochemistry International*, V.50. №11. P. 964-973).

2. Камалеева А.И., Кодина Л.А., Власова Л.Н., Галимов Э.М. Исследование органического углерода в породах кристаллического фундамента и коры выветривания Татарстана // *Геохимия*, №1. 2013. С. 16-26 (*Geochemistry International*, V.51. №1. P. 13-22).

3. Камалеева А.И., Кодина Л.А., Власова Л.Н., Богачева М.П., Галимов Э.М. «Аномальные» нефти Татарстана: генетические корреляции, возможное происхождение // *Доклады академии наук*, Т.458. №2. 2014. С. 201-205 (*Doklady Earth Sciences*, V.458. №1. 2014. P. 1132-1135).

4. Галимов Э.М., Камалеева А.И. Источник углеводородов супергигантского нефтяного месторождения Ромашкино (Татарстан) – приток

из кристаллического фундамента или нефтематеринские осадочные отложения? // *Геохимия*, №2. 2015 (принята к печати).

5. Камалеева А.И. Isotope analysis of petroleum geochemistry // Abstracts of the III Internat. student scientific and practical confer. "Oil and Gas Horizons". – М: Gubkin University of oil and gas, 2011. P. 114.

6. Камалеева А.И. Геохимическое исследование заведомо осадочных и «проблемных» образцов нефти Татарстана // Материалы XIX Междунар. молодежной науч. конферен. студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2012» (МГУ). М.: МАКС Пресс, 2012. Электронный ресурс.

7. Камалеева А.И. Изотопный анализ органического вещества в породах кристаллического фундамента // Тезисы докладов VIII Междунар. школы наук о Земле им. профессора Л.Л. Перчука. – Одесса: ОНУ им. И.И. Мечникова, 2012. С. 52-56.

8. Камалеева А.И., Королев Э.А. Карбонатизация зон разуплотнения кристаллического фундамента как признак восходящей миграции углекислых флюидов // Материалы VI Междунар. науч. конферен. студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодые – наукам о Земле» по актуальным проблемам геологии и недропользования (РГГРУ). – М.: Экстра-Принт, 2012. С. 87-89.

9. Камалеева А.И., Королев Э.А. Следы гидротермальной активности в породах кристаллического фундамента Северо-Татарского свода // Сборник статей науч. конферен. «Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Чтения памяти П.Н. Чирвинского». – Пермь: ПГНИУ, 2012. В.15. С. 223-229.

10. Kamaleeva A.I., Galimov E.M. About the source of oil in Tatarstan // Abstracts of Kazan workshop on abiotic hydrocarbons. – Kazan: Kazan (Volga Region) Federal University, 2013. P. 19-21.

11. Kamaleeva A.I., Galimov E.M. Biogenic or abiogenic hydrocarbon source of Melekes Depression // Goldschmidt 2013 conferen. abstracts. Mineralogical Magazine, 77(5). 2013. P. 1421.

12. Камалеева А.И., Кодина Л.А., Галимов Э.М. Изотопно-геохимическое исследование органического вещества потенциальных нефтематеринских пород Мелекесской впадины (Татарстан) // Тезисы III Междунар. науч.-практической конферен. молодых ученых и специалистов памяти академика А.П. Карпинского. – С.-П.: ВСЕГЕИ, 2013. С. 575-578.

13. Камалеева А.И., Галимов Э.М., Кодина Л.А. Применение изотопного метода выявления нефтематеринских пород для решения проблем нефтеносности Татарстана // Тезисы докладов XX Симпозиума по геохимии

изотопов им. академика А.П. Виноградова (ГЕОХИ РАН). – М.: Акварель, 2013.
С. 156-159.