

Металлоносность нефтей, генетический аспект

М.А.ЛУРЬЕ (Иркутский государственный университет (ИГУ); 664003, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 126)

Рассмотрены возможные источники металлов (V, Ni) и пути их проникновения в нефтяные системы. Сделан вывод, что представления о попадании металлов из биологических структур, а также из окружающих нефть горных пород и водных растворов недостаточно согласуются с имеющимися данными о металлоносности нефтей. Предложено считать одним из источников «нефтяных» металлов глубинные углеводородные металлосодержащие флюиды, в результате эволюции которых образуется углеводородная система, содержащая металлы. Последние благодаря своим физико-химическим и каталитическим свойствам играют существенную роль в формировании геохимического типа нафтидов.

Ключевые слова: нафтиды, источники металлоносности, геохимический тип нафтидов.

Лурье Михаил Абрамович



miklur@rambler.ru

Metal content of oils, a genetic aspect

M.A.LUR'Е

Possible sources of metals (V, Ni) and ways of their penetration to oil systems are discussed. It is concluded that ideas about biological structures as well as rocks surrounding oils and aqueous solutions as sources of metals insufficiently agree with the available data on metal content of oils and do not correlate with the relationship between the metal content. It is assumed that one of the main sources of «oil» metals is deep hydrocarbon metal-containing fluids, the evolution of which leads to the formation of hydrocarbon system containing metals. Owing to its physical-chemical and catalytic properties, this system plays an essential role in the formation of geochemical type of naphthides.

Key words: naphthides, sources of metal content, geochemical type of naphthides.

Металлоносные нафтиды представляют собой крупномасштабную сырьевую базу для извлечения ценных, промышленно важных металлов, в частности ванадия. Особенно высока технико-экономическая целесообразность использования для этой цели гудронов, асфальтитов и нефти с ураганскими концентрациями этого металла. Мировые потенциальные ресурсы ванадия в тяжелых нефтях и битумах оцениваются ~125 млн. т, а в добываемой обычной нефти – 20 млн. т [25]. Например, только в нефтях Бузачинской нефтегазоносной области (Казахстан) сосредоточено 40343 т ванадия [18]. Помимо указанного направления практического использования металлоносности нафтидов, важное значение этот показатель имеет для изучения их генезиса. Необходимо выяснить, являются металлы лишь примесями (спутниками), попавшими в углеводородную систему в некотором количестве на той или иной стадии ее эволюции или они, находясь в составе источников нафтидов, благодаря своим физико-химическим свойствам взаимодействуют с другими компонентами этих источников и придают нафтидам определенный геохимический облик. С этой целью представляет ин-

терес выявление источников металлов, механизмов их «встраивания» в углеводородную систему и взаимодействия с ее компонентами, исследование качественного и количественного состава металлосодержащих структур, закономерностей взаимосвязи металлоносности с другими показателями, а также пространственного расположения нафтидов с тем или иным количеством металлов.

Одна из главных особенностей и характеристик металлоносности нефтей – площадная изменчивость концентрации металлов и прежде всего основных их представителей (V, Ni). По данным, приведенным в работе [25], наибольшие содержания ванадия обнаружены в месторождениях Южно-Таджикской впадины (до 700 г/т), Волго-Уральского региона (до 500–800 г/т), Прикаспия (~250 г/т) и Центрально-Приобского региона. Высокие содержания V выявлены также в ряде нефтей Казахстана (>200 г/т), а высокие содержания Ni характерны для Пермской области (до 170–255 г/т), Прикаспия (130 г/т) и Уральских провинций [25]. Высокие содержания как V, так и Ni обнаруживаются, прежде всего, в тяжелых нефтях и битумах Венесуэлы,

Западной Канады (V до 600–1400 и Ni до 100–200 г/т), а минимальные концентрации V и Ni характерны для нефтей Днепровско-Припятской впадины (до 2 г/т) [25]. Низкими содержаниями V и Ni отличаются в целом многие нефти Западной Сибири, содержание V в которых изменяется от 1,05 до 73, а Ni от 1,3 до 44 г/т. Относительно низкие содержания V и Ni наблюдаются в нефтях большинства месторождений США (от 8 до 70 г/т). Характерным для металлоносности нефтей является тот факт, что основные количества V и Ni сосредоточены в нефтях с резко повышенной металлоносностью [25]. Это означает, что количество нефтей с высокой металлоносностью гораздо больше остальных, что и подтверждается в действительности [20]. Площадная изменчивость металлоносности, а также других показателей выявлена при изучении различных типов нефтей Урало-Поволжья [16]. Например, для Девонского типа концентрация V составляет 0,88–279 г/т, Ni 0,44–50 г/т, S 0,03–4,9% асфальто-смолистых компонентов (АСК) 2,0–18,5%, плотность изменяется от 0,770 до 0,918 г/см³, а выход бензиновой фракции колеблется в пределах 7–48%. Чем более тяжелая нефть, тем выше в ней концентрации V, Ni и S и меньше легких фракций. При этом в легких нефтях асфальтены вовсе могут отсутствовать. Очевидно, предполагаемая латеральная миграция нефтяного вещества [21] очень незначительна, иначе она приводила бы к нивелированию площадной изменчивости состава нефтей.

В Западной Сибири при исследовании нефтей основных продуктивных комплексов [6] в пределах каждого из них обнаружена площадная концентрическая зональность состава. В направлении от центров, где расположена наиболее тяжелая нефть с высоким содержанием V, других металлов, серы и АСК, к периферии с уменьшением содержания этих компонентов увеличивается содержание легких фракций и газа. В частности, плотность изменяется от >0,89 до <0,83 г/см³, содержание S от >1,5 до <0,25%, а газовая составляющая, напротив, увеличивается от <100 до >300 м³/т. Таким образом, структура этих продуктивных комплексов имеет единый характер с ярко выраженной закономерностью. Нефти с более высокими содержаниями металлов, серы и АСК центральных областей комплексов окаймлены облегченной (с меньшим количеством металлов) низкосернистой, обогащенной газом нефтью. Налицо тенденция к повторению набора устойчивых структурных узоров с соблюдением закономерных связей металлоносности, сернистости и количества АСК. При этом более масштабные скопления нефти сосредотачиваются в центральных частях комплексов этой нефтегазоносной провинции [12].

Многочисленные сведения о металлоносности нефтей [13, 25] указывают на отчетливое усиление ее в направлении к поверхности Земли. Это сопровождается утяжелением нефти и увеличением концентраций АСК и серы. В частности, исследования нефтей Урало-

Поволжья [16] подтверждают указанные закономерности. Самые легкие нефти с низким содержанием металлов, серы и АСК расположены в наиболее погруженной части Бузулукской впадины. При этом нефти, более богатые металлами, тяжелые с соотношением V/Ni >1 (ванадиевые) располагаются на средних и небольших глубинах (до 2,5 км), а никелевые (Ni >V) – легкие, с низким содержанием металлов, серы и АСК расположены дальше от поверхности Земли. Основные количества V и Ni сосредоточены в АСК [25].

На более глобальном уровне на примере нефтегазоносных бассейнов (НГБ) многих стран обобщены данные об изменчивости металлоносности и изложены возможные причины этого, заключающиеся в следующем [21]. Накопление металлов происходит при попадании нефти в зоны гипергенеза, активизируемого восходящими движениями в НГБ. Движущей силой вертикальных движений является геодинамическая активность. Нефти подвергаются выветриванию, биохимическому и химическому окислению, вымыванию водами, биодеградации и осернению. Обогащение металлами может происходить как без дополнительного их привноса в первично обогащенные или обедненные металлами нефти, так и за счет дополнительного обогащения, которое совершается в результате сорбции металлов асфальто-смолистыми компонентами из подземных вод. Гипергенные процессы на путях миграции могут значительно усилить диапазон различий в концентрациях металлов. Отмечается также [21], что золы нефтей обогащены относительно кларков содержания V в 1000, а Ni в 100 раз. Как для отдельного региона (Урало-Поволжье) [16], так и на глобальном [21] уровнях особенности металлоносности нефтей в рамках концепции их происхождения из органического вещества (ОВ) объясняются различиями типов ОВ материнских толщ. Полагают, что нефти, обогащенные металлами, генерированы сапропелевым ОВ, а обедненные – преимущественно гумусовым. Большие соотношения V/Ni >1 в нефтях и битумоидах связывают с нефтематеринскими толщами сапропелевого типа, а меньшие V/Ni <1 – с гумусового и смешанного типов [25].

Для уточнения причин наблюдаемых явлений изменчивости характера металлоносности нефтей следует рассмотреть различные возможные их источники и процессы образования металлосодержащих компонентов нефтяного вещества. Наземные растения, являющиеся согласно биосферной концепции образования нафтидов одним из их источников, характеризуются следующим соотношением концентраций минеральных компонентов [2]: Ca>Mg>P>Al>Mn>Fe>Zn>Cu>>Ni>V>Co>Cr. Количество Si изменяется в широком диапазоне (более чем на порядок). Он может занимать место как между Ca и Mg, так и между Al и Fe. Содержания в этом типе ОВ первых членов ряда превосходят таковые для V и Ni (главных нефтяных металлов) примерно на 4 порядка, а в нефтях средние concentra-

ции металлов-лидеров (V, Ni, Fe) в разы превосходят содержания металлов, преобладающих в растениях. Содержание V в нефтях примерно в 30 раз выше, чем в растениях (в расчете на сухое вещество). Наибольшее количество V и Ni находится в нефтях с резко повышенной их концентрацией [25], следовательно, такие нефти преобладают.

В сапропелях также, как и в наземных растениях, сохраняется последовательность количеств основных минеральных компонентов (Ca, Mg, P, Mn, Zn, Cu). Сохраняется, в частности, соотношение концентраций Ca и Mg, а также Mn и суммарного количества Cu и Zn. Минеральная часть гумуса по составу существенно отличается от нефти и сапропеля: свыше 50% представлена кремнеземом, на глинозем приходится до 25%, на оксид железа – до 10%, а 5% на оксиды Mg, Ca, K и др. Таким образом, нефти по содержанию металлов резко отличаются от предполагаемых органических источников. Кроме отмеченных выше, имеются следующие существенные отличия [2, 25]. Количества Ni и V в растениях примерно на 3 порядка уступают Mn, а в нефтях первых больше, чем Mn, примерно на порядок. В растениях количества Ni и V значительно уступают меди и цинку примерно на 2 порядка, а в нефтях, напротив, количества Ni и V на 1–2 порядка больше. Cu и Cr содержатся в нефтях в близких количествах, а в растениях Cr на 2 порядка меньше, чем Cu. Таким образом, можно предположить, что, поскольку пропорционального соотношения металлов в нефтях и в ОВ не наблюдается, то оно не может быть единственным поставщиком металлов.

Помимо возможного поступления определенного количества металлов из ОВ предполагается также [17, 21, 29], что их накопление в нефтях происходит в результате перехода из породных частиц, поступающих в нефтеносные толщи на стадиях гипергенеза. Однако с учетом того, что наиболее металлоносные нефти сосредоточены в больших месторождениях [20], поступление металлов в нефть этим путем маловероятно, так как проникновение их в крупные массивы нефтяного вещества должно быть затруднено. Следовательно, в крупномасштабных нефтяных месторождениях металлов должно быть меньше, а в действительности [20] наблюдается противоположное явление. К тому же, как указывается в работе [25], нефти во много раз обеднены элементами, образующими основную массу горных пород (Si, Al, Fe), и их привнос не имеет существенного значения для накопления металлов. Практически в подавляющем большинстве месторождений нефти не обнаруживается ярко выраженной взаимосвязи между металлосодержанием вмещающих пород и нефтей. Следует добавить, что содержание металлов (в расчете на золу) в любых нефтях выше их кларков в осадочных породах [25]. В связи с этим особое значение отводится [21, 25] рассмотрению вероятности взаимодействия водных растворов соединений металлов с нефтяными массами.

Возникает вопрос, возможна ли сорбция металлов из водных растворов и каков механизм процесса, в результате которого образуются химические связи металлов с углеводородными структурами. В работе [17] при изучении взаимодействия растворов V и других металлов с нефтью значительной ее адсорбционной способности не обнаружено. Предполагается, что это связано с гидрофобностью нефти. Если придерживаться органической концепции, необходимо учитывать наследование этого свойства от гидрофобных липидов. Учитывая то, что металлы содержатся в основном в АСК, а последние еще более гидрофобны, чем другие компоненты нефтей, следует признать возможность реализации этого пути проникновения металлов в нефтяное вещество несущественной. В работах [25, 29] сделан вывод о том, что из всех рассмотренных выше причин концентрирования металлов в нефтях (нахождение металлов в ОВ, диагенетические и протокатагенетические его преобразования, попадание из породных частиц, сорбция из подземных вод) не выявлена ведущая роль какой-либо из них.

В нефтях V и Ni находятся в составе порфиринов и соединений других типов, причем количество первых колеблется в пределах от 30 до 90% [25]. Порфирины являются устойчивыми структурами из-за наличия в них макроцикла, состоящего из тетрапиррольных колец, с многоконтурной сопряженной системой связей. Помимо нефти, металлопорфирины обнаруживаются в продуктах извержения вулканов, метеоритах, лунном грунте и др. [25]. В биосистемах подобные структуры содержат Mg и Fe. По-видимому, подход к разгадке причин металлоносности нефтей нельзя рассматривать в отрыве от исследования общих причин и закономерностей гетеронасыщенности. Из всех работ, посвященных изучению состава нефтей, следует, что независимо от различных факторов наблюдается устойчивая прямая корреляция между концентрациями металлов, серы, АСК, содержанием тяжелых фракций в нефтях, плотностью и масштабами нефтенакпления. Особенно высокая концентрация V сопровождается высокой сернистостью (парагенез V-S) и характерна для битумоидов, асфальтитов. Однако к настоящему времени исследователи ограничиваются лишь констатацией указанной закономерности. Универсальный характер связи сернистости и металлоносности позволяет признать наличие общих источников и процессов гетеронасыщения, управляющих формированием состава гетерокомпонентов, а не считать «осернение» и «металлонасыщение» автономными процессами.

Рассмотрим возможные источники серосодержащих компонентов нефти. С точки зрения органической концепции ими считаются биоструктуры и сульфатсодержащие воды. Однако сера входит в состав всего лишь двух из десяти основных аминокислот (метионина и цистеина), образующих белки всех биоструктур [2]. Белки являются наименее устойчивой частью биосистем и

разрушаются в процессе их преобразования. Липиды – более устойчивая составляющая, но они в основном не содержат серы. Предполагаемое «осернение» нефти в результате сульфат-редукции на стадии гипергенеза [21] должно быть, во-первых, затруднено из-за окислительной обстановки. К тому же образующийся в этом процессе Na_2S должен претерпеть гидролиз с образованием H_2S [22]. Последний будет продуцировать различные сульфиды металлов, а реагировать с образованием сероорганических соединений может только лишь с ненасыщенными углеводородными связями [31]. В ОВ современных осадков липидоподобные структуры содержат серу в виде сульфидных или полисульфидных мостиков [4], что указывает не на внутримолекулярный ее тип с образованием S-органических соединений нефти, а на образование лишь межмолекулярных связей, разрушение которых при преобразовании липидов в нефтяные компоненты должно происходить достаточно легко. Если допустить реализацию процесса сульфат-редукции, то в случае его протекания на стадии «капельной» нефти, объединяющейся затем в крупные массы, не следует ожидать какой-либо зависимости степени осерненности от размеров залежи. Если осернение происходило бы после этапа объединения нефтяного вещества в большие скопления, то следовало ожидать уменьшения сернистости с увеличением размеров скоплений, так как доступ сульфатсодержащих вод во внутренние части залежей должен быть ограничен или прекратится совсем. В действительности же наблюдается совершенно противоположное явление. С увеличением концентрации серы в нефтях в ряде стран и континентов наблюдается увеличение масштабов залежей. При увеличении концентрации серы с 0,1 до 3% масштабы залежей возрастают с 0,1 до 40 млрд. т [13, 31]. Подобное явление наблюдается и на локальном уровне (Западная Сибирь) [6]. Эта закономерность подтверждается данными для залежей тяжелых, высоковязких нефтей, битумов, то есть высокосернистых углеводородных систем, запасы которых в несколько раз превышают запасы обычных нефтей [5, 20]. В том же темпе, что и увеличение запасов нефтей, происходит уменьшение доли газовой составляющей нефтегазовых систем и газового фактора нефти. Соотношение запасов газа и нефтей в нефтегазовых комплексах и газовый фактор нефтей с увеличением серосодержания снижаются на 2 порядка [13, 31]. Объяснение этих наблюдаемых явлений заключается в том, что элементная сера является инициатором и катализатором процессов полимеризации и поликонденсации углеводородов, а также образует сероорганические соединения, подобные нефтяным [13, 31]. Совместное присутствие серы и легких углеводородов (УВ) в составе глубинных флюидов, очевидно, и приводит к образованию нефтяного вещества. В составе глубинных флюидов может содержаться различное количество серы [10, 11]. Поэтому, чем оно выше, тем интенсивнее вовлекается в процесс нефтеобразования

легкий УВ и тем меньше остается его в нефтяной системе в неконвертированном виде.

Тесная связанность металлоносности и сернистости нефти, а также отсутствие четких признаков автономности процессов металло- и серонасыщения нефтей, очевидно, обусловлены присутствием металлов и серы в глубинных флюидах и участием в общем процессе их трансформации в нефтяное вещество с включением этих гетероэлементов в состав нефти. Известно [8, 11, 14], что наряду с такими летучими компонентами, как H_2 , S, C, CH_4 , в глубинных флюидах имеются и металлы – «мантийные метки» (V, Ni, Fe, Cr, Co и др.) [10]. Они могут находиться в виде элементоорганических соединений, а возможное их участие в эндогенных магматических процессах, а также устойчивость на больших глубинах убедительно обоснована в работе [24]. В настоящее время известны элементоорганические соединения почти всех элементов, в том числе металлов. Такие соединения, образуясь в восстановительной среде, распадаются при эвакуации глубинных флюидов из зон высокого давления [23]. Ванадий, обнаруженный в вулканогенных структурах в виде порфириновых комплексов, предложено [24] относить не к продуктам трансформации биомолекул, а к продуктам интенсивного магматизма. Участие серы в нефтегенезе уже на ранней его стадии в едином комплексе превращений исходного материала, содержащего серу и CH_4 , было обосновано ранее в результате исследований закономерностей фракционного и химического состава нефтей [27, 28].

В соответствии с геохимической систематикой металлов [15] их поведение в геологических процессах в целом и, в частности, миграционная способность и распределение по глубинам во многом определяется сродством к сере. Особенно значительной миграционной способностью обладают металлы с высоким сродством к сере (халькофилы). По-видимому, высокое сродство к сере «нефтяных» металлов благоприятствует их сонахождению в нефтях с отмеченными выше корреляциями между концентрациями металлов, серы и другими показателями.

Разгадку причин парагенеза V и S следует искать в совместном их присутствии в глубинном флюиде и в физико-химических свойствах этих элементов. Сера, обладая способностью инициировать окислительные полимеризационные превращения УВ, может приводить к образованию нефтяного вещества [13, 31]. Ванадий, находящийся в составе различных структур, также проявляет окислительные, каталитические, полимеризационные свойства. Известно [1], в частности, что нефтяные порфирины обладают способностью окислять УВ.

В высококонденсированных нафтидах ванадий обнаруживается в виде VS_4 (патронит). В работе [30] выявлено, что сульфид ванадия способен при контакте с H_2S окислять его до S^0 и таким образом способствовать появлению дополнительного количества серы,

активной в конденсационных преобразованиях углеводородов. По-видимому, это кооперативное воздействие (синергетический эффект) и приводит к образованию тяжелых нефтей, битумов, асфальтитов. Видимо, находясь в составе глубинных углеводородных флюидов, V способствует формированию тяжелой части нафтидов, а не привносится извне. Полный переход его в состав высококипящих фракций и кокса при переработке нефтей [25, 29] может являться дополнительным подтверждением способности ванадия концентрироваться в наиболее углеродистых структурах. Вероятно, что при этом он не только «переходит» в данные структуры, а способствует увеличению их количества. Следует напомнить о гигантских количествах ванадия, концентрирующихся в нафтидах.

К настоящему времени не объяснены возможные причины различного состава и пространственного расположения «ванадиевых» и «никелевых» нефтей. По мнению автора, причинами большей степени конденсированности и сернистости первых по сравнению с менее сернистыми и легкими никелевыми, скорее всего, могут быть различные каталитические свойства этих металлов. Во всяком случае, по отношению к углеводородной системе они являются антагонистами. Ванадий и его соединения обладают полимеризационной активностью и, воздействуя на УВ совместно с S^0 , могут придавать нефти более конденсированный, тяжелый, сернистый характер. В отличие от этого никель и его соединения, обладая гидрирующей и гидрообессеривающей активностью (Ni входит в состав соответствующих катализаторов) делает нефть легче и менее сернистее. Более близкое расположение ванадиевых нефтей к поверхности Земли может быть связано с различным миграционным поведением этих металлов. V и Ni, обнаруживаемые в породах на территориях размещения нефтей, различаются распределением по глубине. При исследовании кернов методами масс-спектрометрии [3] выявлено, что с уменьшением глубины увеличивается интенсивность пиков, относящихся к V, а для Ni таких изменений не наблюдается. Результаты сравнительного анализа данных о содержании V и Ni в земной коре и верхнем почвенном слое мощностью до 2 км также показали [19] разнонаправленное изменение содержания этих металлов. Концентрация Ni снижается в направлении к верхнему слою, а V – увеличивается. Как видим, пространственное расположение V и Ni в окружающих нефть породах аналогично таковому в нефтях. Причиной наблюдаемого может быть подвижность V и его соединений. Многовалентность V (3^+ , 4^+ , 5^+) делает его чрезвычайно чувствительным по отношению к окислительно-восстановительной обстановке [26]. При усилении окислительной обстановки (с уменьшением глубины) V^{3+} переходит в V^{5+} , который является миграционно более подвижным [9] и, по-видимому, способен в отличие от Ni мигрировать в менее глубокие слои, что соответствует закономерности пространственного рас-

положения ванадиевых и никелевых нефтей. К этому следует добавить, что Ni образует огромные запасы руд (сульфидных), а V находится в породах в рассеянном состоянии. Таким образом, различия ванадиевых и никелевых нефтей обусловлены комплексом рассмотренных выше свойств этих металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агагусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н. Каталитическое окисление олефинов нефтяными металлопорфинами // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 9. С. 12–15.
2. Бгатов А.В. Биогенная классификация химических элементов // Философия науки. 1999. № 2. С. 80–90.
3. Билотас О.П., Цыро Л.В., Унгер Ф.Г. Исследование кернов методом вторично-ионной масс-спектрометрии / Мат-лы 4-ой междунар. конф. Химия нефти и газа. – Томск, 2000. Т. 1. С. 101–103.
4. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Сероорганические соединения верхнеюрской сланцевосной толщи Сысольского района // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 4. С. 256–265.
5. Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти. Первичная переработка нефти. Ч. 1. – М.: Химия, 2006.
6. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. – М.: Недра, 1987.
7. Горжеский Д.И., Калинин М.К., Павлов Д.И. Типы нефтометаллогенических провинций и закономерности распределения металлов в нефтях, природных битумах и природных газах // Отечественная геология. 1994. № 9. С. 69–72.
8. Кузьмин М.И., Ярмолюк В.В. Мантийные плюмы Северо-Восточной Азии и их роль в формировании эндогенных месторождений // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 2. С. 153–184.
9. Куспанова Б.К., Насыров А.Р., Ишмуханбетова Н.К. Использование метода ЭПР для определения общего ванадия в нефтях и их золах / Мат-лы 4-ой междунар. конф. Химия нефти и газа. – Томск, 2000. Т. 1. С. 121–123.
10. Летников Ф.А., Дорогокупец П.И. К вопросу о роли суперглубинных флюидных систем земного ядра в эндогенных геологических процессах // Доклады академии наук. 2001. Т. 378. № 4. С. 535–537.
11. Летников Ф.А. Дегазация Земли как глобальный процесс самоорганизации / Мат-лы междунар. конф. Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ». – М.: ГЕОС, 2002. С. 6–7.
12. Лившиц В.Р. Математические модели распределения и выявления ресурсов углеводородов в крупных осадочных бассейнах. – Новосибирск: ИНГ СО РАН, 2011.
13. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. О возможности абиогенного образования нефтегазовых систем // Отечественная геология. 2008. № 1. С. 10–18.
14. Мальшев А.И. Особенности поведения серы в магматическом процессе // Доклады академии наук. 2000. Т. 374. № 5. С. 675–677.
15. Маракушев А.А. Миграционная способность и геохимическая систематика металлов // Вестник Академии наук СССР. 1972. № 6. С. 46–51.

16. Мухаметшин Р.З., Пунанова С.А. Геохимические особенности нефтей Урало-Поволжья в связи с условиями формирования месторождений // Геология нефти и газа. 2011. № 4. С. 74–83.
17. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. Новые нефти Казахстана и их использование. Металлы в нефтях. – Алма-Ата: Наука, 1984.
18. Нукенов Д.Н., Пунанова С.А., Агафонова З.Г. Металлы в нефтях, их концентрации и методы извлечения. – М.: ГЕОС, 2001.
19. Озол А.А. Процессы полигенного нефтегазо- и рудообразования и их экологические последствия. – Казань: Плу-тон, 2004.
20. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Закономерности изменчивости содержания смол и асфальтенов в нефтях Евразии // Геология и геофизика. 2003. Т. 44. № 7. С. 695–701.
21. Пунанова С.А. Гипергенно преобразованные нафтиды: особенности микроэлементного состава // Геохимия. 2014. № 1. С. 64–75.
22. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: ИД «Форум», 2014.
23. Слободской Р.М. Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах. – Новоси-бирск: Наука, 1981.
24. Углеводороды и металлопорфирины в вулканогенно-осадочных толщах триаса Сибири / О.В.Серебренникова, А.М.Казаков, Т.Ю.Филиппова, Ю.П.Туров // Доклады академии наук. 2001. Т. 379. № 5. С. 559–561.
25. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М.: Наука, 2012.
26. Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. – М.: Наука, 1973.
27. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей // Химия и технология топлив и масел. 1988. №10. С. 29–34.
28. Эйгенсон А.С. О противостоянии двух концепций нефтегазообразования // Химия и технология топлив и масел. 1998. №3. С. 3–5.
29. Якуцени С.П. Распространенность углеводородов, обогащенных тяжелыми элементами – примесями. Оценка экологических рисков. – С-Пб: Недра, 2005.
30. Janssens J.P., van Langeveld A.D., Moulijn J.A. Characterization of alumina and silica-supported vanadium sulphide catalysts and their performance in hydrotreating reaction // Applied Catalysis A: General. 1999. Vol. 179. № 1–2. Pp. 229–239.
31. Lur'e M.A., Shmidt F.K. Oil. Discussion of origin. Sulfur and metal content as genetic characteristics. – Saarbrucken: Lap Lambert Academic Publishing, 2013.