

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ОСАДОЧНАЯ ПОРОДА – ФЛЮИД В ЮЖНО-КАСПИЙСКОМ БАССЕЙНЕ В СВЯЗИ С ОНТОГЕНЕЗОМ НЕФТИ И ГАЗА

А.А.Фейзуллаев

*Институт геологии НАН Азербайджана  
AZ1143, Баку, просп. Г. Джавида, 29А*

В статье на фоне анализа достижений зарубежных исследователей по исследуемой проблеме рассматриваются физико-химические взаимодействия и свойства осадочной среды Южно-Каспийского бассейна на всех этапах онтогенеза нефти и газа. Показано, что эволюция указанного бассейна и сопровождающие ее такие природные процессы, как неравновесное уплотнение, образование аномально-высоких давлений, диапиризм и грязевой вулканизм, активная флюидодинамика, сопровождаемая фазовыми переходами, находят свое отражение в физических и химических параметрах флюидов и вмещающих их пород.

### Введение

Достижения в области наук о Земле во второй половине XX века настолько расширили наши представления о процессах концентрации и рассеивания минеральных веществ в земной коре, что стало очевидным единство многих фундаментальных законов, контролирующих генерацию, миграцию и аккумуляцию промышленных скоплений полезных ископаемых, в том числе нефти и газа.

Онтогенез нефти и газа представляет собой очень сложный и длительный, многоэтапный процесс, включающий:

- накопление в бассейне, где наблюдаются нисходящие тектонические движения осадков, в том числе богатых органическим веществом (ОВ), которое является прародителем углеводородов (УВ);

- литогенез и диагенез осадков, сопровождающийся образованием биохимического метана;

- катагенез пород и ОВ с образованием нефти и газа;

- процесс эмиграции УВ из материнской породы в породы-проводники (первичная миграция) и далее миграция и аккумуляция их в ловушках, с формированием залежи/месторождения УВ.

- метагенез пород, ОВ и крекинг нефти с образованием высокотемпературного метана;

- переформирование или даже разрушение первичных залежей в зависимости от ус-

ловий сохранения скоплений УВ.

Весь этот процесс онтогенеза нефти и газа сопровождается целым рядом таких сопутствующих физико-химических процессов, как:

- отжатие седиментационных вод из осадков в процессе их уплотнения и литификации;

- фазовые переходы в процессе субвертикальной миграции флюидов;

- термальный процесс дегидратации глинистых минералов (преобразование смектита в иллит), сопровождающийся выделением межслоевой воды;

- формирование в бассейнах с высокой скоростью осадконакопления аномально-высоких флюидных давлений, обусловленное неравновесным уплотнением осадков, образованием УВ в массивных глинах, трансформацией глинистых минералов и т.д.;

- внедрение в осадочный комплекс высокотемпературных флюидов из консолидированной земной коры и, возможно, мантии.

Все вышеуказанные процессы, действуя в комплексе, приводят к различным физико-химическим взаимодействиям между компонентами среды и к соответствующим изменениям ее свойств в системе осадочная порода – флюид, которые в последние годы активно изучаются специалистами широкого профиля.

В данной статье на фоне анализа достижений зарубежных исследователей по исследуемой проблеме рассматриваются физико-химические взаимодействия и свойства оса-

дочной среды Южно-Каспийского бассейна (ЮКБ) на всех этапах онтогенеза нефти и газа.

### О зарубежном опыте изучения проблемы

Физико-химические взаимодействия в системе флюид – вмещающие их породы в осадочных бассейнах наблюдаются на всех стадиях их эволюции и онтогенеза углеводородов. Уже на стадии сноса и накопления в морском водоеме осадков, органических и растительных остатков, последующего их литогенеза и диагенеза в флюидно-породной системе происходят различные физико-химические взаимодействия между компонентами ее вещественного состава (Jones, 2001; Seewald, 2003).

Комбинация придонной анаэробной среды с высокой биопродуктивностью в верхних аэрированных слоях воды морей и океанов определяет формирование в морских осадках стабильной парагенетической ассоциации органического вещества, фосфора и других металлов, как например, отложения органогенного фосфата (Пеньков, 1989; Горжевский и др., 1990; Monson and Parnell, 1992; Kochenov and Baturin, 2002), и металл-силикат-органические взаимодействия в период формирования нефтяных сланцев в умеренных сульфат-восстанавливающих условиях (Pfundt et al., 1990).

Другим широко известным геологическим феноменом является сингенетичное или раннедиагенетическое обогащение ураном насыщенных ОВ черных глин (Bates and Strahl, 1958; Swanson, 1960; Turekian and Wedepohl, 1961; Breger and Brown, 1963). Так, если в обычных глинах среднее содержание урана составляет 3-7 ppm, то в черных глинах среднее содержание его изменяется от 3 до 1244 ppm (Ronov and Migdisov, 1971; Degens et al., 1977; Olson, 1982). Такая ассоциация ОВ (торф, уголь, кероген, битум) с ураном объясняется способностью ОВ извлекать уран из раствора с последующей концентрацией его в кислородсодержащих функциональных группах в форме урано-органических комплексов (Eakin, 1989).

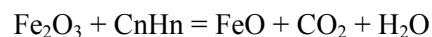
В зависимости от условий накопления осадков (континентальные, мелководные или глубоководные морские) в них преобладают

либо окислительные, либо восстановительные реакции. Цвет пород является одним из наиболее очевидных индикаторов этих процессов. Хотя вопрос – Когда и как формируется широкий диапазон цветов осадочных пород? – длительное время является предметом научных дебатов, однако доминирует мнение, что окраска пород имеет в основном диагенетическое происхождение (McBride, 1974; Fichter et al., 1991; Winkler, 1997).

Красные или красно-бурые песчаники, известняки или сланцы являются производными кислой среды (условия речных каналов, пойм рек и мелководного моря). Зеленые цвета означают окружающую среду с недостатком кислорода, часто ассоциирующимся с морскими средами. Породы темно-серого до черного цвета отражают бескислородные (анаэробные) условия осадконакопления (глубоководную или болотистую окружающую среду), формирующие отложения, богатые ОВ.

Железо – наиболее общий и самый сильный пигмент в осадочных породах. Являясь функцией количества и степени окисления, оно может служить причиной широкого диапазона цветов. Соединения трехвалентного железа ( $Fe_2O_3$ -окись железа) производят красные, фиолетовые и желтые цвета (от минералов подобно гематиту и лимониту). Двухвалентное железо ( $FeO$  – закись железа) производит зеленоватые цвета (Fichter et al., 1991). Однако цвет большинства осадочных пород и почв зависит от различных количеств главным образом аморфной гидроокиси (гидрата окиси) железа ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ) (Winkler, 1997).

Установлено, что переход окиси железа в закись может происходить при непосредственном участии органических соединений (Patnode, 1941; Карцев, 1978; Shebl and Surdam, 1996) по схеме:



В окислительно-восстановительных реакциях железа, как правило, выпадает в осадок и может быть представлено как вторичный цемент. Установлено, что многие брекчии, конгломераты и песчаники часто цементируются красновато-коричневым межзерновым цементом (Winkler, 1997), природа, распределение и геометрия которого – важные

параметры, определяющие емкостно-фильтрационные свойства резервуара. Цементация, уменьшая объем пор, действует как барьер для миграции флюидов, может даже привести к разобщению пород в резервуаре (Gibbons et al., 1993; Prosser et al., 1993).

Саморазвитие осадочного бассейна, испытывающего непрерывное погружение, сопровождается прогрессивным увеличением температур. В условиях низких температур (до 60-80<sup>0</sup>С) преобразование ОВ происходит в основном с участием микроорганизмов и образованием биохимического метана с легким изотопным составом углерода (ИСУ) метана – верхняя главная фаза газообразования (ГФЗ) (Вассоевич, 1974). Как правило, этот метан не сохраняется и разгружается в атмосферу. Однако известны факты, когда благодаря благоприятным для сохранения этих газов условиям (зоны вечной мерзлоты, наличие литологически- и стратиграфически-ограниченных ловушек) образуются их промышленные скопления (месторождения в Зап.Сибири, Италии, Канаде, Японии).

Выявлено необычное свойство этих газов формировать в присутствии воды и при соответствующих температурах (< 4<sup>0</sup>С) и давлениях скопления УВ газов в твердой фазе, так называемые газогидраты (Васильев и др., 1970). Такие условия существуют на дне морей и океанов и в зонах вечной мерзлоты. Впервые месторождение газогидратов было выявлено Андреем Трофимуким с коллегами еще в 1975 году. Энергетические ресурсы газогидратов оцениваются цифрой, превышающей их количество во всех остальных видах топлива, вместе взятых. Природные термобарические условия газогидратов находятся вблизи границ их устойчивости, и поэтому даже относительно небольшие изменения условий могут привести к разложению природных газогидратов, сопровождаемому неконтролируемыми выбросами газа в атмосферу, взрывами, пожарами, многократным усилением парникового эффекта, а также могут явиться причиной механической неустойчивости инженерных сооружений (Истомин, Якушев, 1992).

Установлено, что при гидратообразовании наблюдается процесс фракционирования, который проявляется, в частности, в обогаще-

нии УВ газовой фазы гидрата пропаном и бутаном, разделении изотопов воды и газов, опреснении воды, захватываемой при гидратообразовании из океанской/морской среды (Бык и Фомина, 1970; Трофимук и др., 1974).

При достижении температур в недрах определенных значений происходит интенсивное преобразование керогена в нефть («нефтяное окно» или «главная фаза нефтеобразования» (ГФН) с верхней пороговой температурой около 100<sup>0</sup>С), крекинг остаточного керогена и нефти в газ (нижняя ГФЗ с верхней пороговой температурой около 150<sup>0</sup>С) (Вассоевич, 1969;1974; Cooles et al., 1985; Mackenzie and Quigley, 1988; Wood, 1988; Соколов и Старостин, 2000).

Формирование глубоких флюидов практически всегда сопровождается фазовыми переходами в системе флюид – порода. Эти взаимосвязанные процессы при переменных во времени термодинамических условиях приводят к частичному или полному преобразованию как флюида, так и вмещающих их пород: существенному изменению емкостных и фильтрационных свойств пород, химического и газового состава флюидов, минералообразованию и т.д.

В силу многообразия и неоднородности минералого-литологического состава пород, неоднородности теплового и флюидодинамического полей, неоднородности поля напряженности эти процессы протекают с разной интенсивностью и с разными последствиями в каждой точке пространства, что формирует существенную неоднородность многих геологических и физических полей.

Проведенными исследованиями и модельными экспериментами выявлена каталитическая роль минеральной матрицы осадочных пород в реакциях крекинга керогена (Brooks, 1952; Клубова, 1965; Johns and Shimoyama, 1972; Johns, 1979; Davis and Stanley, 1982; Li et al., 1998). Установлено, что при термодеструкции органического вещества минералы способствуют увеличению выхода жидких УВ продуктов, снижению содержания смолисто-асфальтеновых веществ, преобладанию термодинамически стабильных изомеров УВ.

Так, экспериментами по пиролизу изолированного керогена и керогена в смеси с

глинистыми минералами и солью установлено, что монтмориллонит и карбонат калия ( $K_2CO_3$ ) активизируют трансформацию керогена, увеличивая выход газа и легких УВ. Монтмориллонит, кроме того, снижает выход тяжелых УВ, удерживая их на поверхности минералов. Интенсивное образование пиролизата при термоллизе ОВ в среде воды установлено и в присутствии карбоната кальция (Eglinton et al., 1986). Однако существует мнение, что наибольшее количество жидких нефтеподобных продуктов образуется в присутствии кварца и монтмориллонита (Савельев, 2005).

ГФН с позиций геохимии подземных вод выступает как этап максимального обогащения подземных вод микроэлементами, органическими веществами, с увеличением в составе водорастворенных газов, тяжелых УВ при одновременном уменьшении концентрации метана, утяжеления изотопного состава углерода метана свободных и водорастворенных газов (Матусевич и Попов, 1982).

Образующиеся УВ, закономерно являясь составной частью вертикальных флюидных потоков, мигрируют по трещинам и порам вверх по разрезу, попадая в породы-резервуары, и в конечном итоге – в ловушки. Установлено, что в каналах миграции и резервуарах молодых мобильных бассейнов, характеризующихся активной флюидодинамикой, нефть, вода и газ находятся в непрерывном взаимодействии (Helgeson et al., 1993). В частности, в процессе миграции газы вымываются из пород, насыщенных нефтями, ее легкие фракции (Whelan, 2001), а жирные УВ газы, мигрируя через плохопроницаемые породы, теряют тяжелые компоненты и становятся более «сухими».

Объектом наибольшего внимания ученых и специалистов являются физико-химические процессы, происходящие в нефтегазовом резервуаре, которые изучаются в рамках относительно нового направления «Геохимия резервуаров» (Larter et al., 1997).

Геохимия нефтяных и газовых резервуаров направлена на установление пространственно-временных химических изменений нефтегазовых и водных фаз, а также вмещающих их пород. Цель состоит в том, чтобы понять эти изменения в результате влияния таких процессов, как диффузное и конвектив-

ное смешивание, гравитационная и термальная дифференциация, фазовые переходы, биodeградация и утечки. Важная практическая цель состоит в том, чтобы использовать эту информацию, для выявления в резервуаре зон с низкой проницаемостью, что имеет важное значение при добыче углеводородов. В разработке месторождений нефти и газа «геохимия резервуара» уже утвердилась как самостоятельный чрезвычайно полезный инструмент, помогая в выборе наиболее эффективной технологии применительно к конкретным геологическим условиям (England, 2007).

Хотя в классической теории нефтегазовой геологии до сих пор считалось, что нефть нейтральна и практически не реагирует с вмещающими ее породами и не влияет на их петрофизические свойства, однако результаты исследований последних лет указывают по меньшей мере на неоднозначность этого утверждения.

Миграция и распределение сырой нефти, газа и пластовой воды в пористой среде нефтегазовых резервуаров контролируются в значительной степени взаимодействиями, которые наблюдаются на поверхности раздела различных флюидов и пород.

Большую роль в онтогенезе нефти играет вода, которая, внося водород и кислород и насыщенные кислородом продукты-окислители, способствует физико-химическим реакциям, не возможным в сухих средах.

В качестве примера, отражающего взаимодействие между нефтью и пластовой водой, можно привести результаты корреляции изотопного состава водорода (отношение D/H) около 50 образцов нефтей (различных их фракций) и находящихся в контакте с ними пластовых вод месторождений Австралии (Schimmelmann and Mastaler, 2001). Как видно из рис.1, отмечается заметная прямая корреляция между изотопными составами водорода воды и углерода различных фракций нефтей.

Несмотря на то, что многие аспекты геохимии нефтегазовых резервуаров начали исследоваться только недавно, однако уже имеются определенные достижения, описанные в многочисленных публикациях (Cuiec L., 1984; Bennett et al., 2005; Bennett and Larter, 2008 и др.). Установлено, что породы и их органические составляющие в нефтегазовых

резервуарах часто характеризуются как латеральными, так и вертикальными композиционными изменениями, которые контролируются геологическими и геохимическими условиями. Часто эти изменения «унаследованы» от процесса формирования месторождений, продолжающегося в молодых бассейнах до настоящего времени.

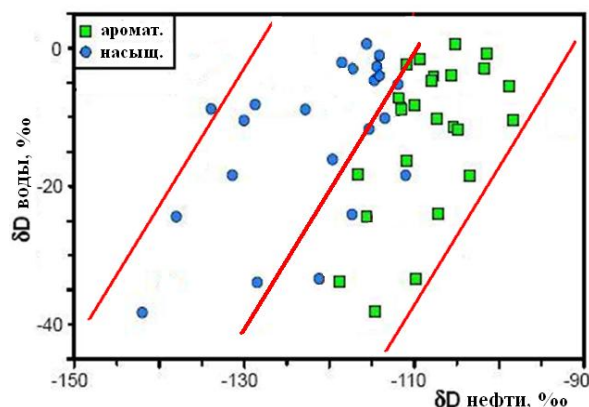


Рис. 1. Зависимость между изотопными составами водорода пластовой воды и углерода различных фракций нефти (Schimmelmann, Mastaler, 2001)

Изучение граничных взаимодействий в системе «порода – нефть – пластовая вода» имеет большое прикладное значение и применялось к решению таких проблем, как дестабилизация асфальтенов в нефтях, влияние изменение смачиваемости пород в месторождениях тяжелых нефтей в различных температурных условиях и т.д. (Rao, 2001).

Установлено, что высокомолекулярные, полярные фракции нефтей (смолы и асфальтены) богаты поверхностно-активными компонентами и они чувствительны к свойствам пород (Bennett et al., 2005; Bennett and Larter, 2008). В связи с этим представляют интерес экспериментальные исследования, выполненные М.А.Шебл и Р.С. Сурдама (1996), результаты которых показали, что существует значительный потенциал для окислительно-восстановительных реакций между сырой нефтью и окисленными минеральными фазами пород. Нефть и минералы-окислители, приходя в контакт, в присутствии воды провоцируют окислительно-восстановительные реакции с образованием органических кислот, которые растворяют зерна матрицы и цемент (главным образом карбонатный), увеличивая

пористость пород. В результате этих окислительно-восстановительных реакций в породе, насыщенной нефтью и водой, пористость образцов возрастает на 13-20% от первоначальной пористости. Особенно интересен тот факт, что использовавшиеся в эксперименте красные (окисленные) песчаники, содержавшие 10-25% карбонатного, ангидритового и межгранулярного глинистого цемента, после эксперимента приобретали серую или белую окраску, главным образом благодаря растворению карбоната (Shebl and Surdam, 1996).

Резкое уменьшение содержания карбонатного цемента как в песчаниках, так и в алевролитах нефтенасыщенной части коллектора было установлено на Федоровском месторождении в Западной Сибири (Сахибгареев, 1989).

Как полагает В.И.Созанский (1991), углеводороды, внедряясь в ловушки, разуплотняют и химически взаимодействуют с вмещающими породами, улучшая их коллекторские свойства. Действительно, на сегодняшний день уже накоплено множество фактов, свидетельствующих, что коллекторы в залежах нефти имеют более благоприятные емкостные характеристики, чем за их пределами (Шаронова и Шаронов, 1981; Михайлов и др., 1991; Pottorf et al., 1991; Shebl and Surdam, 1996; Созанский, 1991; Тараненко и др., 2001). Так, на некоторых площадях Волго-Уральского региона, в частности на Кукуйском месторождении, средняя пористость пород в залежи составляла 10,7 %, в законтурной части – 7,4 %; проницаемость в залежи более чем в 5 раз превышала проницаемость в законтурной части (Шаронова и Шаронов, 1981). Повышенную пористость и проницаемость в нефтенасыщенных коллекторах в сравнении с законтурной областью установили также И.М.Михайлов и др. (1991) на Кулешовском поднятии (Куйбышевское Поволжье), где на своде пористость составляла 20-30 %, а ниже водонефтяного контакта (ВНК) – 10-20 %.

Преобразование коллекторов в нефтяных залежах обнаружили также Е.И. Тараненко и др. (2001), которые отмечают, что в нефтегазовых залежах пористость и проницаемость пород выше, а объемная плотность и содержание цемента ниже, чем за его пределами.

Более высокую пористость и проницае-

мость в углеводородсодержащих породах в сравнении с водонасыщенными породами обнаружили также Pottorf R.J. и др. (1991). По результатам выполненного ими анализа образцов керна общий эффект позитивного влияния УВ на их пористость был оценен в порядка 2-3% от объема породы; эффект влияния на проницаемость был более значимый.

Взаимодействие флюидов и минеральной матрицы пород особенно контрастно на контакте воды и нефти (ВНК), где отмечены значительные изменения состава компонентов, рН и Eh, некоторых физических полей, содержания радия в подошвенных водах, концентрации низкомолекулярных органических веществ и микроэлементов (Матусевич, 1976; Щепеткин, 1986). ВНК выделяются повышенной плотностью нефти и более высоким содержанием цемента (Тараненко и др., 2001).

Изменения физико-химических свойств и состава нефтей обусловлены не только процессами, происходящими в зонах катагенеза и метаморфизма (в условиях высоких температур), но и в зонах гипергенеза-биodeградации на небольших глубинах. Биodeградация УВ – широко распространенное явление, которое установлено в большинстве осадочных бассейнов мира. Эти процессы наблюдаются при температурах в недрах не выше 70-80<sup>0</sup>С и в присутствии соответствующего микробного сообщества (Connan, 1984; Lafargue and Barker, 1988; Bernard and Connan, 1992; Head et al., 2003; Larter et al., 2005). Обнаруживаемые различия в деградации УВ на различных месторождениях, наиболее вероятно, обусловлены соответствующими различиями в микробных ассоциациях (Elias et al., 2007).

Биологическое разложение нефтей в глубокозалегающих резервуарах, характеризующихся анаэробными условиями происходит главным образом на или вблизи ВНК (Spormann and Widdel, 2000). Однако реальный механизм этого процесса остается пока не достаточно ясным (Huang et al., 2004).

Биodeградация сырой нефти в резервуарах приводит к существенному ухудшению качества остаточной нефти: значительному уменьшению ее объема, увеличению плотности, кислотности и вязкости нефти и содержания в его составе серы (Hunt, 1961; Volkman et al., 1984; Connan, 1984; Peters and

Moldovan, 1993; Wenger et al., 2001; Head et al., 2003; Erstad et al., 2009), что делает добычу и переработку такой нефти более дорогостоящей (Head et al., 2003; Jones, 2008). Это явление ответственно за возникновение крупных залежей тяжелых нефтей и битумов. Хорошим примером являются обширные запасы вязкой нефти и битумов в северной части Западно-Канадского осадочного бассейна, где оцениваемые геологические запасы составляют 1,7 трлн. баррелей и размещаются в основном на трех месторождениях – Атабаска, Колд-Лейк и Пис-Ривер. В настоящее время Канада добывает более 1,2 млн баррелей битумов в день (Cold..., 2010).

Рядом авторов (Jeffrey et al., 1988), исследовавших геохимию нефтяных и газовых систем, установлено, что процессы преобразования нефти отражаются и на изотопно-геохимическом составе углеродсодержащих газов (Stahl, 1980; Jenden and Kaplan, 1987; Jeffrey et al., 1988).

Различие в физических свойствах вмещающей их среды обуславливает также дифференциацию флюидов в процессе их субвертикальной миграции с образованием УВ скоплений различного фазового состояния (нефтяных, нефтегазовых, газоконденатных, газовых) и их залегание в различных термобарических условиях. По данным многочисленных геотермических исследований нефтегазоносных бассейнов установлено существование положительных аномалий температуры, геотермических градиентов и тепловых потоков над залежами нефти и газа. Тепловые аномалии отчетливо проявляются в самих залежах и над ними, прослеживаясь с постепенным затуханием вплоть до приповерхностных слоев. Так замеры показывают, что температура в залежах может на 10-20<sup>0</sup>С превышать региональный фон. Причем газовые залежи сопровождаются более резкими положительными аномалиями, чем нефтяные (Тараненко и др., 2001).

Установлен также флюидный контроль сейсмо-волнового поля осадочного разреза (Wang et al., 1990; Batzle and Wang, 1992; Simmons and Backus, 1994; Klimentos, 1995). В качестве примера на рисунке 2 показано влияние различных флюидов на плотностно-скоростные свойства пород-резервуаров (Simmons and Backus, 1994).

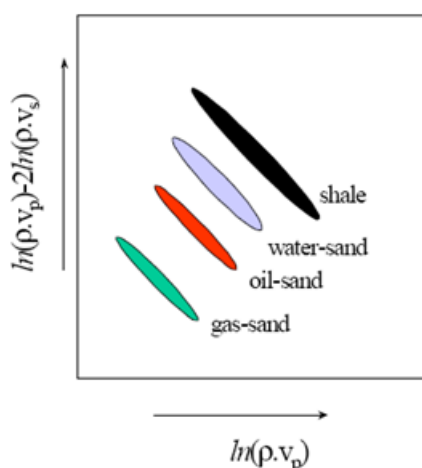


Рис. 2. Дифференциация пород, насыщенных различными флюидами путем комбинации поперечного ( $\rho V_s$ ) и продольного ( $\rho V_p$ ) импедансов

Зоны интенсивного процесса нефтегазообразования, сопровождающегося возрастанием значений поровых давлений, приводят к уменьшению интервальных скоростей упругих сейсмических волн на 30-50% (Добрынин, Серебряков, 1989).

### О физико-химических процессах в осадочной толще ЮКБ

Южно-Каспийский бассейн (ЮКБ), расположенный в Альпийско-Гималайском тектонически-активном поясе, характеризуется уникальными особенностями истории развития и геологического строения земной коры: лавинной скоростью осадконакопления в плиоцен-четвертичное время, огромной мощностью осадочного чехла, где преобладают тонкопелитовые фракции пород, anomalно-низкими градиентами температур. Как следствие, здесь пик катагенетической трансформации ОВ и генерации УВ опущен на значительные глубины, широко развиты anomalно-высокие флюидные давления, диапиризм и грязевой вулканизм. Все эти процессы, а также сопутствующие им физико-химические взаимодействия в системе осадочная порода – флюид продолжают до настоящего времени и могут наблюдаться в реальном масштабе времени.

Характер геологической эволюции ЮКБ определял региональные и локальные особенности происходящих здесь процессов

на всех этапах онтогенеза нефти и газа. В процессе осадконакопления и формирования осадочной толщи ЮКБ, в том числе богатых органикой нефтегазоматеринских отложений и обладающих благоприятными емкостно-фильтрационными свойствами пород-резервуаров, принимали участие горно-складчатые массивы, окаймляющие впадину.

Изоляция ЮКБ в позднем миоцене от Черного моря и остальной части Паратетиса способствовала в аридном климате интенсификации процесса испарения, что привело к резкому понижению уровня моря. С позднего миоцена до современного времени бассейн заполнился осадками общей мощностью около 10 км, представленными аллювиальными, дельтовыми, мелководно-морскими до глубоководных, терригенными отложениями. Осадки поступали с севера по Палео-Волжской речной системе, с востока по Палео-Амударьинской речной системе и с запада по Палео-Куре.

Различие источников сноса осадочного материала и палеогеографических условий их накопления (изменение в пространстве и во времени скорости осадконакопления, глубины моря, климатических и геохимических условий) контролировали физико-химические свойства осадочной среды бассейна, имеющие как глобальный, так и местный характер.

Так, широко известный факт парагенезиса металлов и радиоактивных элементов с ОВ был обнаружен и в ЮКБ (Алиев и др., 2005; Hudson et al., 2008). Комплексным изучением естественных обнажений осадочных пород юго-восточного окончания Б.Кавказа (стратиграфический интервал юра-плиоцен) установлена прямая корреляция интегральной радиоактивности пород и концентрации металлов (молибден, ванадий и уран) с суммарным содержанием органического углерода (ТОС) (рис.3).

Весьма специфические условия наблюдались в период формирования осадков главного нефтегазового резервуара ЮКБ в нижнеплиоценовое время. Различные источники и главные транспортные артерии (Палео-Волга, Кура и Амударья), поставлявшие материал во впадину, а также мелководные условия осадконакопления (особенно на восточном борту ЮКБ) определили пространственную гетеро-



генность нижнеплиоценового резервуара. Одним из очевидных признаков является характерная красно-бурая окраска нижнеплиоценовых пород на восточном борту ЮКБ (туркменский сектор), в отличие от пород на западном борту бассейна (азербайджанский сектор).

Красная окраска пород КТ в ЮКБ может быть обусловлена несколькими причинами:

- результат размыва пестроокрашенных пород Большого и Малого Балхана, Западного Копет-Дага, основной речной водной артерией которых служила Палео-Амударья.

- преобладание в породах КТ окислительной обстановки осадконакопления и повышенное содержание окисленных форм железа: окиси ( $Fe_2O_3$ ) и гидрата окиси ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ) железа.

- различие физико-химических процессов в породах, насыщенных разными флюидами (углеводородами, пластовой водой).

Рассматривая роль вышеотмеченных факторов, можно отметить нижеследующее.

Согласно мнению О.А.Арефьева и др. (1992), в породах КТ преобладала окислительная обстановка осадконакопления, и ОВ подвергалось глубокой биодеградации, что в свою очередь привело к необратимым химическим изменениям в его составе.

Действительно, сравнение результатов пиролиза пород ПТ и КТ по площадям Абшероно-Прибалханского порога показало, что ОВ в породах КТ обладает более высокой степенью окисленности – относительно более высо-

кими значениями кислородного индекса (ОИ) и сравнительно более низким УВ потенциалом (суммарное содержание органического углерода (ТОС), в сравнении с породами ПТ (рис.4).

Интересно, что при анализе распределения во вмещающих ОВ породах ПТ-КТ значений коэффициента окисления (отношение  $FeO/Fe_2O_3$ ) отмечается обратная картина: в породах ПТ преобладает окисленная форма железа (табл.1). Иначе говоря, окислительно-восстановительные изменения ОВ и пород характеризуются обратно-пропорциональным равновесным состоянием.

Данные таблицы 1 позволяют также заключить, что происхождение красно-бурой окраски пород КТ связано не с повышенным содержанием  $Fe_2O_3$ , а, главным образом с содержанием аморфной гидроокиси (гидрата окиси) железа ( $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ ), что согласуется с выводом А.А.Карцева (1978) о резкой обогащенности пород КТ гидроксидами железа.

Что касается окислительно-восстановительных реакций между сырой нефтью и окисленными минеральными фазами пород и их значения в формировании цвета пород, то в связи с этим весьма интересны наблюдения А.А.Карцева (1978), согласно которым участки песчаников КТ, пропитанных нефтью, всегда окрашены в зеленовато-серый или синевато-серый цвет. В тех же частях пластов, где нефтяные углеводороды отсутствуют, они представлены бурыми и ржаво-красными разновидностями.

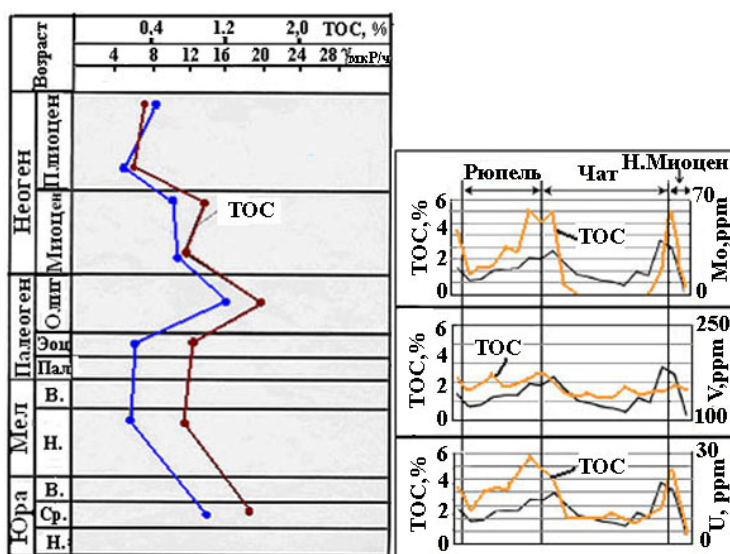


Рис. 3. Зависимость между радиоактивностью (слева), концентрацией металлов и содержанием ТОС в осадочных породах естественных обнажений юго-восточного окончания Б.Кавказа



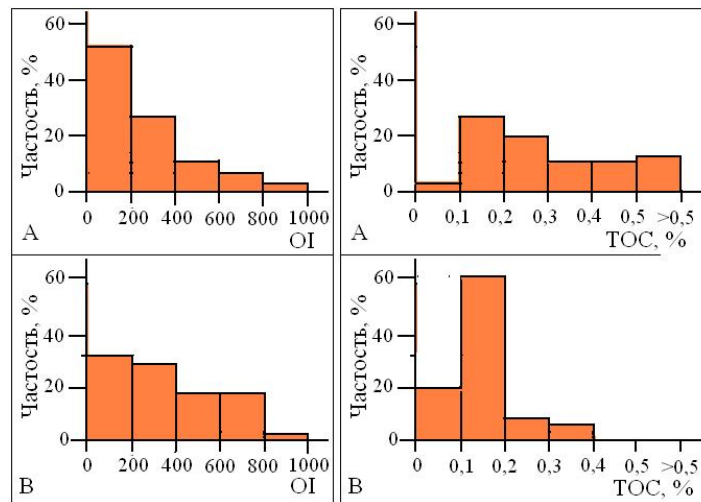


Рис. 4. Гистограммы распределения значений кислородного индекса (OI, слева) и суммарного содержания органического углерода (ТОС) в породах ПТ (А) и КТ (В)

Таблица 1

Сравнение значений отношения  $FeO/Fe_2O_3$  в породах ПТ и КТ

Месторождения Абшероно- Прибалханской зоны	Интервал глубин, м	Кол-во анализов	$FeO/Fe_2O_3$	
			Пределы	Среднее
Азербайджанский сектор	1275-4610	45	0,1-5,3	0,93
Туркменский сектор	1445-4820	44	0,4-33	3,1

Как отмечалось выше, этот вывод подтверждают экспериментальные работы М.А.Shebl и R.C. Surdama (1996), которые установили, что взаимодействие нефтей с окисленными минеральными фазами пород не только меняет окраску пород, но и улучшает

их емкостно-фильтрационные свойства. Выполненный в связи с этим сопоставительный анализ коллекторских свойств пород ПТ и КТ по площадям Абшероно-Прибалханского порога подтверждает результаты вышеуказанных экспериментов.

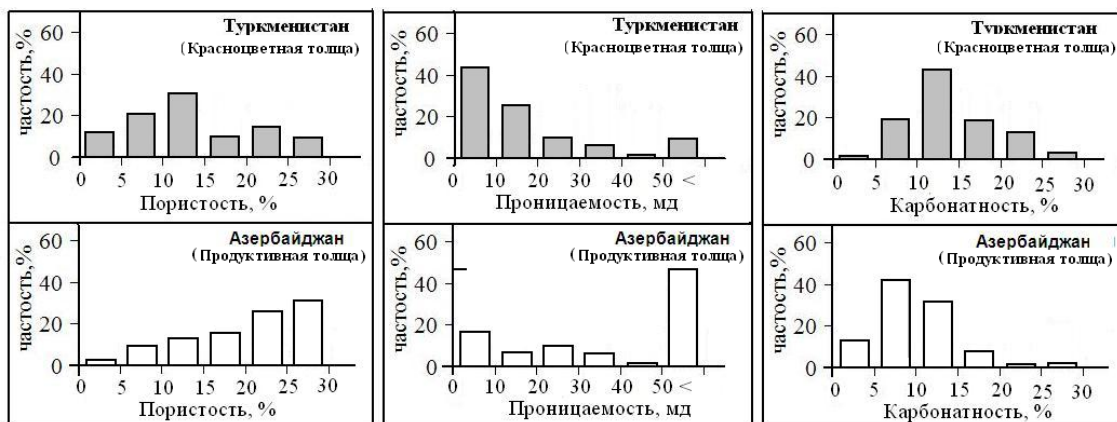


Рис. 5. Сравнительный анализ распределения значений петрофизических параметров пород ПТ и КТ по месторождениям Абшерон-Прибалханского порога

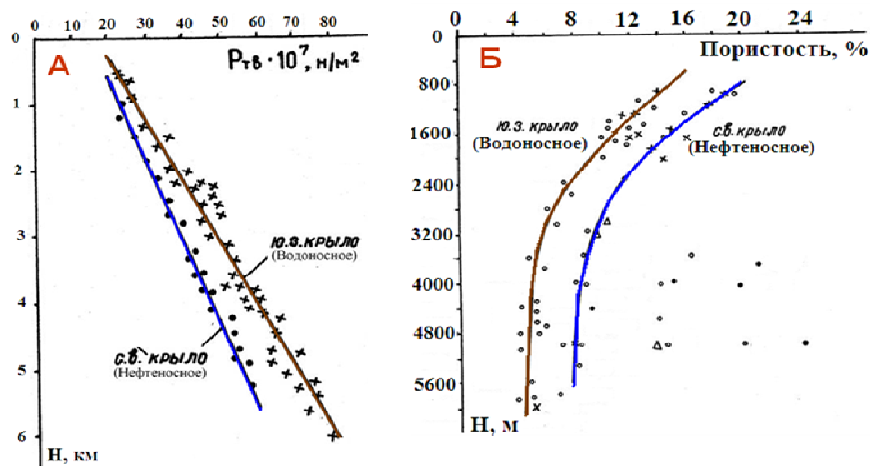


Рис. 6. Кривые изменения твердости (А) и пористости (Б) песчано-алевритовых пород ПТ с глубиной на площади Хара-Зиря (Иманов и др., 1981)

Как видно из представленных на рис. 5 гистограмм, по всем основным петрофизическим параметрам, отражающим коллекторские свойства пород (пористость, проницаемость и содержание карбонатного цемента) ПТ характеризуется более благоприятными показателями.

Приведенные выше данные позволяют заключить, что красноцветная окраска пород КТ восточного шельфа ЮКБ, вероятнее всего, имеет вторичный характер. Такого же мнения придерживаются и другие исследователи (Карцев, 1978; Арефьев и др., 1992).

Факт изменения свойств пород ПТ в присутствии нефти установлены и на других площадях ЮКБ (Хеиров, Даидбекова, 1977; Иманов и др., 1981) (рис.6 и 7).

Миграция УВ и сопровождающие ее физико-химические процессы также находят свое отражение в ЮКБ. Одним из известных факторов, характерных процессу миграции флюидов, является их различная фазовая проницаемость, что хорошо демонстрируют результаты экспериментальных исследований с использованием образцов пород ПТ (рис.8) (Иманов и др., 1991).

Другим явлением, наблюдающимся в процессе миграции УВ, является природный газохроматографический эффект.

Роль двух указанных выше факторов особенно контрастно проявляется в процессе миграции УВ газов по многокилометровому каналу грязевых вулканов, заполненных глинистой брекчией. Согласно оценкам зрелости этих газов по изотопному составу углерода

этана (Фейзуллаев, Тагиев, 2008) очаг их приурочен к зоне жирных газоконденсатных газов ( $R_0=1,3-1,8\%$ ). Это находит свое подтверждение в особенностях процесса горения УВ во время извержения грязевых вулканов, когда УВ газы достигают поверхности по открытому каналу без газохроматографического эффекта. Жирный состав УВ газа отражается черным цветом продуктов горения УВ газов (рис.9) и обнаружением на поверхности вулкана застывших каплей жидких УВ, выпавших из горящего газа. Однако в спокойные периоды деятельности грязевых вулканов, благодаря совокупному действию природного газохроматографического эффекта и различной фазовой проницаемости флюидов, поверхности достигает практически только метан, и газы характеризуются абсолютно сухим УВ составом (95-100%  $CH_4$ ).

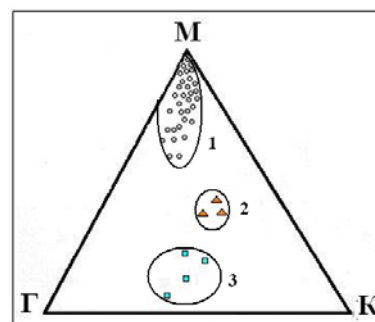


Рис. 7. Минералогический состав тонкопелитовой фракции песчаников ПТ Бакинского архипелага: Г-гидрослюда; М-монтмориллонит; К-каолинит: 1-водоносные; 2-водогазные; 3-нефтеносные (Хеиров и Даидбекова, 1977)

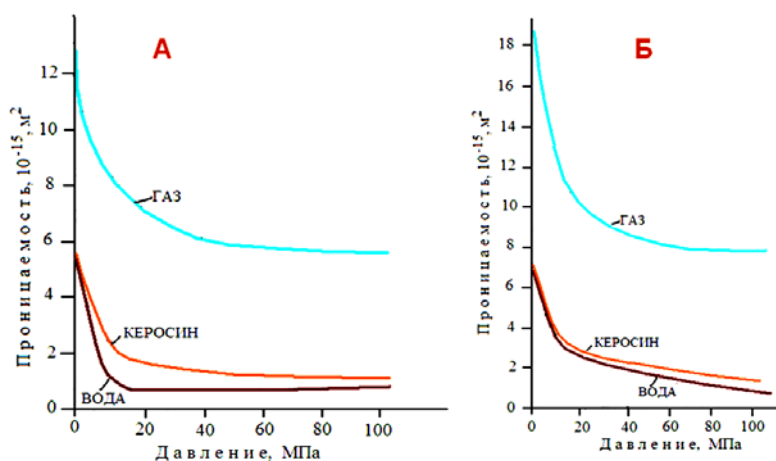


Рис. 8. Изменение проницаемости песчаника ПТ в зависимости от всестороннего давления и типа насыщающего флюида: А – НКП, скв. 14, глубина 3301-3306 м; Б – КаС, скв. 1, глубина 4055-4060 м

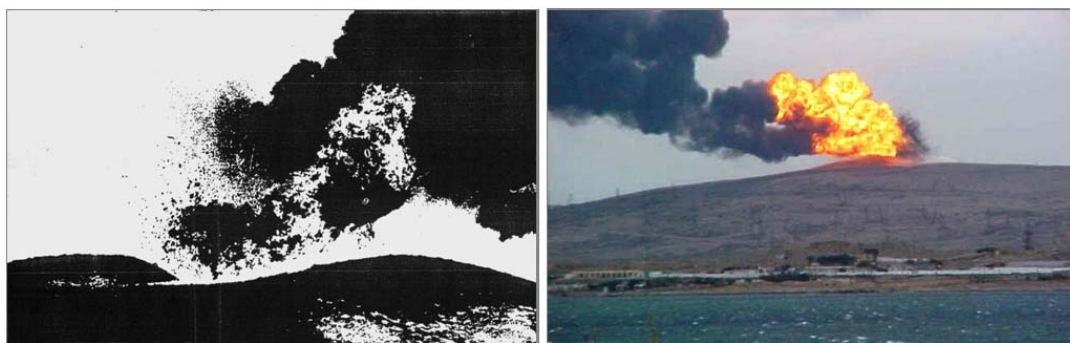


Рис. 9. Извержения грязевого вулкана Локбатан в 1997 (слева) и 2001 гг.

В конце 70-х годов специальными исследованиями в Южном Каспии впервые был установлен факт газогидратообразования (Гусейнов, 1991). Необычность этого явления заключалась в том, что газовые гидраты были обнаружены в жерлах подводных грязевых вулканов, где источником был не сингенетичный биохимический метан, а эпигенетические УВ газы катагенеза.

Наличие газовых гидратов в глубоководной части Южного Каспия (глубина моря до 650 м) по 2D-сейсмическим данным впервые было обнаружено Диагонеску с соавторами (Diaconescu et al., 2001).

Эпигенетичность основной доли ресурсов нефти в продуктивной толще (ПТ – нижний плиоцен) Южно-Каспийского бассейна является в настоящее время господствующей точкой зрения, которая базируется на результатах выполненного в последние 15 лет большого объема изотопно-геохимических исследований органического вещества нефтей и га-

зов, корреляции их параметров и бассейнового моделирования (Bailey et al., 1996; Gurgey, 2003; Katz et al., 2000). Это подтверждается и выявлением на примере месторождения Гюнешли каналов питания структур ПТ углеводородами из подстилающих отложений. Указанные очаги внедрения УВ флюидов, изменяя свойства среды в резервуаре, находят свое отражение в пространственно согласующихся друг с другом локальных зонах повышенных значений пластовых давлений, температур (рис.10) и газового фактора, а также характере изменения по площади изотопного состава углерода (ИСУ) нефтей (рис.11), гидрохимического состава вод и др. параметров.

Одним из показателей физико-химических процессов в резервуарах ЮКБ после заполнения их углеводородами является выявленный на примере месторождений Нефтчала и Хиллы факт различия минерализации пластовых вод в пределах и за пределами нефтяной залежи (рис.12).

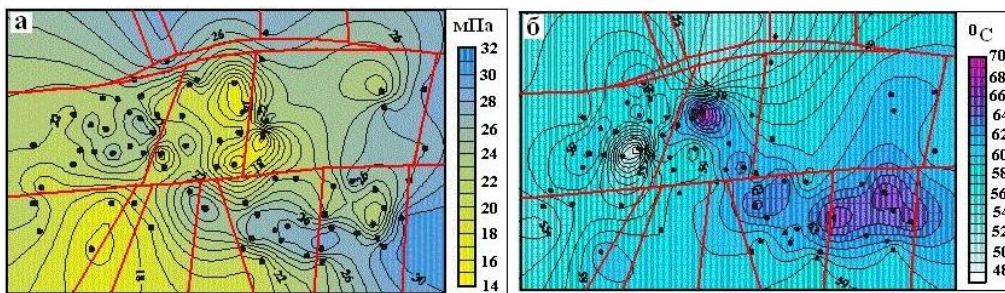


Рис. 10. Распределение пластовых давлений и температур на структуре Гюнешли на глубинном срезе 3 км

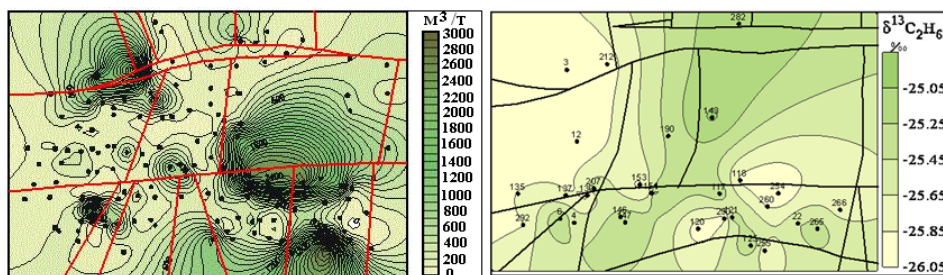


Рис. 11. Месторождение Гюнешли. Распределение по площади газового фактора и ИСУ нефтей (справа)

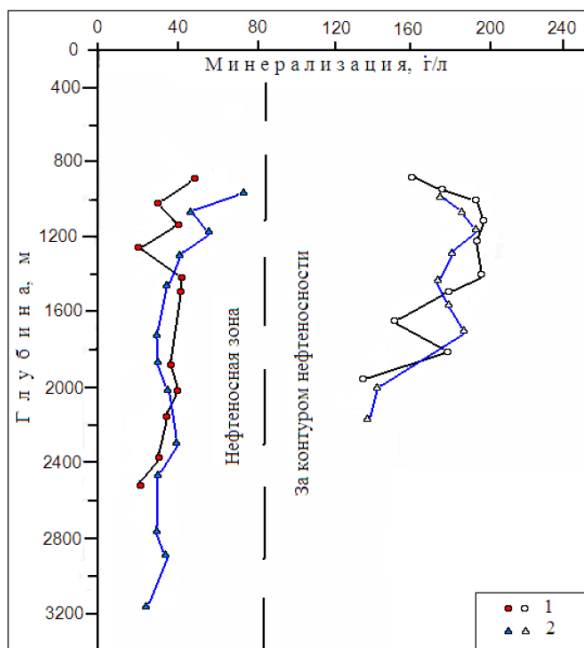


Рис. 12. Изменение минерализации пластовых вод с глубиной в пределах залежи нефти и за контуром нефтеносности площадей Хиллы (1) и Нефтчала (2)

Как видно из рисунка 12, на обеих рассмотренных площадях вода в пределах нефтеносной зоны характеризуется значительно более низкой минерализацией (15-80 г/л), чем законтурная вода (120-200 г/л). Такая ассо-

циация сырой нефти и опресненных поровых вод в залежи обнаружена исследователями и в других бассейнах (Dovnan, 1974; Шаронова и Шаронов, 1981; Карцев, Никаноров, 1983).

Природа данного явления пока не имеет однозначного объяснения. Это может быть результатом каталитического влияния УВ на геохимические (биохимические, окислительные) процессы взаимодействия в системе флюид – порода. Однако более предпочтительно объяснение данного факта с позиции конденсационной теории формирования месторождений ЮКБ. Согласно этой теории УВ мигрируют из глубоких горизонтов осадочного разреза в парогазовом состоянии. Фазовая дифференциация парогазовой смеси в связи с падением давления происходит в верхних частях разреза. Здесь из поступающего в ловушку раствора наряду с газообразными и жидкими УВ из раствора выпадает конденсационная («чуждая») вода, минерализация которой существенно ниже седиментационной (реликтовой) воды. Механизм миграции УВ в однофазовом (газо-конденсатном) состоянии особенно эффективен для ОВ III типа, который генерирует значительное количество газа и мало нефти, а также для ОВ I-II типа, находящегося на высокой стадии зрелости. Именно таким механизмом миграции ОВ Welte и др. (1997) объяс-



няют происхождение скоплений легкой нефти и газоконденсата, выявленных в низко зрелых разрезах во многих бассейнах.

Существует мнение, что фазовые переходы флюидов (конденсация воды и нефти) могут сопровождаться значительным приростом температуры, достигающим нескольких десятков градусов Цельсия (Тараненко и др., 2001), что в определенной мере подтверждается на примере месторождения Гюнешли (см. рис. 10).

Другим интересным фактом, установленным А.А.Имановым с соавторами (1981), является обнаружение более высоких градиентов поровых давлений в нефтеносной СВ части структуры Хара-Зиря в сравнении с ее ЮЗ водоносной частью (рис. 13).

Нефтегазовые залежи в пределах ЮКБ находятся в широком интервале глубин и соответственно в различных температурных условиях: от 15-20<sup>0</sup>С (на глубинах менее 200 м) до 100-110<sup>0</sup>С (на глубинах примерно 6000 м). Неглубокозалегающие нефтегазовые месторождения, естественно, подвержены процессам биологической деградации и окислению, которые находят свое отражение на химическом составе нефтей (рис.14А,В).

Исследование изотопного состава углерода (ИСУ) CO<sub>2</sub> грязевых вулканов и месторождений ЮКБ также выявило широкое распространение его позитивных значений, достигающих 20 и более промилей (Фейзуллаев, Мовсумова, 2010). Причем на основании данных о газах месторождений была установлена приуроченность независимо от стратиграфической приуроченности газа позитивных значений  $\delta^{13}\text{C}$  CO<sub>2</sub> (примерно 43% исследованных проб) к глубинам, не превышающим 2км (рис.15). Этот установленный факт однозначно указывал на близповерхностную природу изотопно-тяжелой CO<sub>2</sub>, обусловленную биодегра-

дацией (ферментацией) нефти (Dimitrakopoulos and Muehlenbachs, 1987) без участия температурного фактора, отвергая гипотезу образования ее в результате гидролиза карбонатов и термодеструкции ОВ (Галимов, 1973).

Механическое разрушение неглубокозалегающих месторождений проявляется выявленным закономерным уменьшением газового фактора нефтей ЮКБ в направлении к поверхности земли. Это уменьшение особенно заметно с глубины около 2 км (рис.16).

Таким образом, процессы биодеградации нефтей как с участием микроорганизмов, так и выветривания наблюдаются главным образом до глубины 2 км, приводя в конечном итоге к увеличению плотности нефтей, что наглядно видно на примере месторождений антиклинальной зоны Балаханы – Гум-адасы (рис.17).

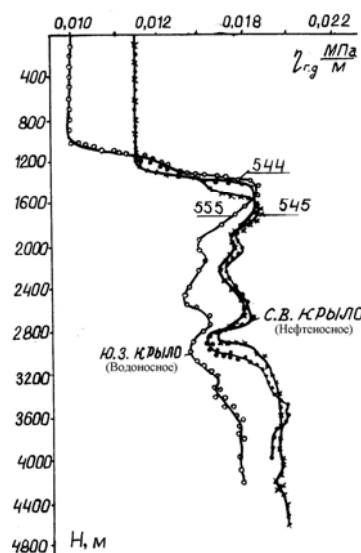


Рис. 13. Распределение градиента порового давления по стволу скв. 555 (ЮЗ водоносное крыло) и скв.544 и 545 (СВ нефтеносное крыло) структуры Хара-Зиря (Иманов и др., 1981)

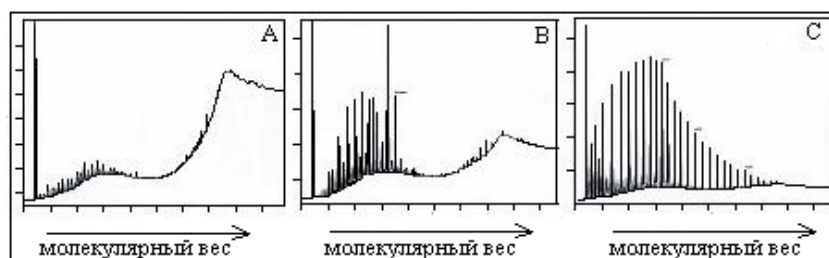


Рис. 14. Примеры хроматограмм насыщенной фракции нефтей ЮКБ: А-Нефтчала, 667-697м; В-Умбаки, скв.135, 682-710м; С-Дуванны-дениз, скв.320, 3548-3614м

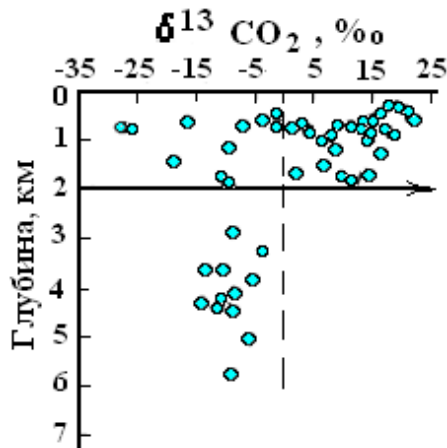


Рис. 15. Изменение с глубиной ИСУ CO<sub>2</sub> месторождений ЮКБ

Специальными исследованиями на грязевых вулканах Дашгиль и Кичик Бахар обнаружена жизнедеятельность микроорганизмов в их канале, представленных неизменными формами фосфолипидов. Эти мембранные липиды, стабильные только в живых ячейках, могут существовать в течение геологического времени, и поэтому классифицируются как биомаркеры. Образцы из малой сальзы вулкана Дашгиль содержали наибольшее количество этих биомаркеров. В образцах вулкана Кичик Бахар, кроме того, обнаружена высокая степень аэробного окисления метана, которая не характерна для образцов брекчии с вулкана Дашгиль. Выявленные биомаркеры, вероятнее всего, представляют микробное сообщество

глубокой биосферы, поскольку температуры на поверхности вулканов сопоставимы с температурами окружающей среды (Mangelsdorf et al., 2009).

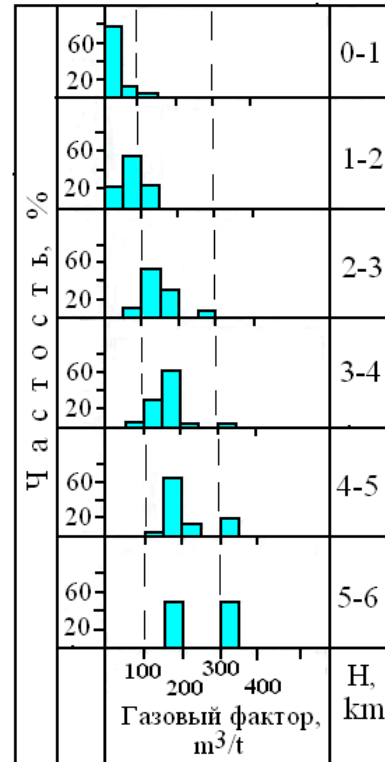


Рис. 16. Гистограммы, отражающие изменение газового фактора нефтей ЮКБ с глубиной

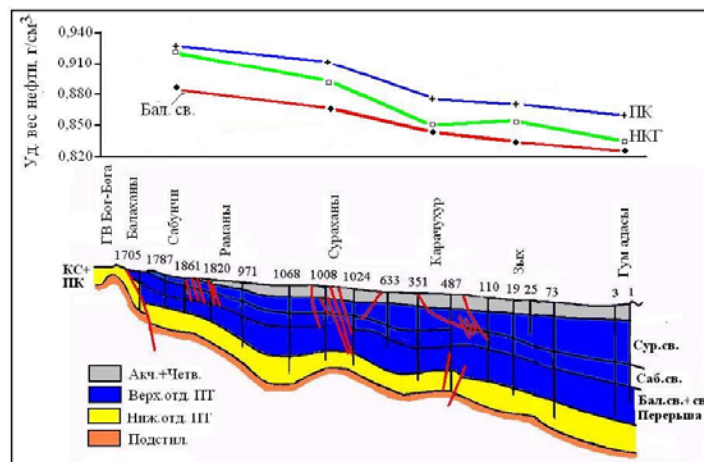


Рис. 17. Изменение уд. веса нефтей месторождений в пределах антиклинальной линии Балаханы – Гум-адасы

Эволюция ЮКБ и сопровождающие ее такие природные процессы, как неравновесное уплотнение, образование аномально-высоких давлений, диапиризм и грязевой вулканизм, а также формирование промышленных скоплений жидких и газообразных УВ, различающихся физико-химическими свойствами, находят свое отражение и в сейсмо-волновой характеристике осадочного комплекса. Этот факт послужил основой для разработки технологии и пакета программ прямого сейсмического метода прогнозирования аномально-высоких флюидных давлений и промышленных скоплений УВ (Шыхалиев, Гаузер, 2006), которые успешно апробированы в ЮКБ (Шыхалиев, Фейзуллаев, 2010а,б).

### Заключение

На основании выполненного сбора, обобщения и анализа зарубежного опыта исследований физико-химических взаимодействий в системе флюид и вмещающие их породы в осадочных бассейнах мира, включая и ЮКБ, показано, что эти процессы и сопровождающие их изменения свойств среды наблюдаются на всех стадиях онтогенеза углеводородов: от накопления разнофациальных осадков (глин, насыщенных ОВ, и песчано-алевритовых пород-резервуаров), их литификации и диагенеза до преобразования ОВ в УВ, миграции, формирования и сохранения их промышленных скоплений.

В зависимости от истории геологического развития и строения бассейнов, особенностей изменения окружающей среды природные процессы в осадочной толще имеют глобальный, региональный и локальный характер. На примере ЮКБ показано, что в молодых бассейнах, характеризующихся активной геодинамикой (высокие скорости разнонаправленных тектонических движений, интенсивная флюидодинамика и т.д.), физико-химические взаимодействия в системе флюид-флюид и флюид-порода имеют более широкий спектр и наиболее контрастны и их можно наблюдать в реальном масштабе времени.

Эволюция ЮКБ и сопровождающие ее такие природные процессы, как неравновесное уплотнение, образование аномально-высоких давлений, диапиризм и грязевой вул-

канизм, активная флюидодинамика, сопровождаемая фазовыми переходами, находят свое отражение в физических и химических параметрах флюидов и вмещающих их пород. Так, приведены примеры парагенезиса металлов и ОВ, на основании анализа физико-химических процессов в ПТ и КТ дано объяснение выявленного различия их коллекторских свойств и УВ потенциала пород, показано проявление фазовой дифференциации и природного газохрамотографического эффекта в процессе миграции УВ по каналу грязевых вулканов, рассмотрены физико-химические реакции и процессы биодегradации УВ в резервуаре.

Рассматриваемая научная проблема представляет не только большой фундаментальный интерес, помогая лучшему пониманию механизма природных процессов в земной коре, но имеет и прикладное значение, способствуя решению таких задач, как повышение эффективности прогнозирования нежелательных явлений, усовершенствование и разработка новых подходов и методов выявления промышленных скоплений УВ и их разработки.

### ЛИТЕРАТУРА

- АЛИЕВ, Ч.С., ФЕЙЗУЛЛАЕВ, А.А., БАБАЕВ, Ш.А. 2005. Радиоактивная и геохимическая характеристика мезо-кайнозойских отложений в восточном Азербайджане и их корреляция. *Известия НАН Азербайджана. Науки о Земле*, 2, 24-27.
- АРЕФЬЕВ, О.А., ЗАХАРОВ, Е.В., КУЛИБАКИНА, И.Б., МУРАДЯН, В.М., АХМЕДОВ, А.Г., НАРИМАНОВ, А.А., СУЛЕЙМАНОВ, А.И. 1992. О генетическом единстве нефтей Абшероно-Прибалханской зоны поднятий. *Геология нефти и газа*, 3, 27-36.
- БЫК, С.Ш., ФОМИНА, В.И. 1970. Газовые гидраты. *Итоги науки и техники. Серия: Физическая химия, химическая термодинамика равновесие*. Москва. 128.
- ВАСИЛЬЕВ, В.Г., МАКОГОН, Ю.Ф., ТРЕБИН, Ф.А. 1970. Свойство природных газов находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи. В сб.: *Открытия в СССР, 1968-1969 гг.*, ЦНИИПИ, Москва.
- ВАССОЕВИЧ, Н.Б. 1969. Главная фаза нефтеобразования. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. геол.*, 6, 3-27.
- ВАССОЕВИЧ, Н.Б. 1974. Принципиальная схема вертикальной зональности в генерации углеводородных газов и нефти. *Известия АН СССР. Сер. геол.*, 5, 17-29.
- ГАЛИМОВ, Э.М. 1973. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. Недр. Москва. 384.
- ГОРЖЕВСКИЙ, Д.И., ПАВЛОВ, Д.И., КАРЦЕВ, А.А. 1990. Парагенезис металлов и нефти в осадочных толщах нефтегазоносных бассейнов. Недр. Москва. 268.
- ГУСЕЙНОВ, Р.А. 1991. Углеводородные газы Каспий-



- ского моря. Дисс. на соискание уч. степени д.г.-м.н. Баку. 341.
- ДОБРЫНИН, В.М., СЕРЕБРЯКОВ, В.А. 1989. Геолого-геофизические методы прогнозирования аномальных пластовых давлений. Недра. Москва. 232.
- ИМАНОВ, А.А., КЕРИМОВ, Р.А., МАМЕДОВ, В.С. 1991. К вопросу определения проницаемости пород-коллекторов при фильтрации жидкостей и газа. ВИНТИ, № 959-В91. Москва. 21.
- ИМАНОВ, А.А., МАМЕДОВ, Д.А., САЛИМОВ, Г.Д., АХУНДОВ, Д.С. 1981. Исследование механических, физико-коллекторских свойств пород и усовершенствование технологии проводки глубоких скважин на площади о.Булла. АНХ, 3, 32-36.
- ИСТОМИН, В.А., ЯКУШЕВ, В.С. 1992. Газовые гидраты в природных условиях. Недра. Москва. 236.
- КАРЦЕВ, А.А. 1978. Основы геохимии нефти и газа. Недра. Москва. 279.
- КАРЦЕВ, А.А., НИКАНОРОВ, А.М. 1983. Нефтегазопромысловая гидрогеология. Недра. Москва. 199.
- КЛУБОВА, Т.Т. 1965. Роль глинистых минералов в преобразовании органического вещества и формировании порового пространства коллекторов. Наука. Москва. 106.
- МАТУСЕВИЧ, В.М. 1976. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна. Недра. Москва. 157.
- МАТУСЕВИЧ, В.М., ПОПОВ, В.К. 1982. Стадийность нефтеобразования с позиций геохимии подземных вод. В кн.: *Органическая геохимия вод и поисковая геохимия*. Наука, Москва, 79-83.
- МИХАЙЛОВ, И.М., ЯКОВЛЕВ, Б.М., МАТВЕЕВ, М.Г. 1991. Роль глубинных флюидов в микробиологическом образовании нефти. Тезисы докладов III Всесоюзного Совещания. Москва. Апрель. 179-180.
- ПЕНЬКОВ, В.Ф. 1989. Уран и углеводороды. Недра. Москва. 166.
- САВЕЛЬЕВ, В.В. 2005. Влияние минералов на превращения органического вещества при термолитизе в среде бензола. *Химия в интересах устойчивого развития*, 13, 571-576.
- САХИБГАРЕЕВ, Р.С. 1989. Вторичные изменения коллекторов в процессе формирования и разрушения нефтяных залежей. Недра. Ленинград. 260.
- СОЗАНСКИЙ, В.И. 1991. Практическое применение идей дегазации в нефтяной геологии. Тезисы докладов III Всесоюзного Совещания. Москва. Апрель. 189-191.
- СОКОЛОВ, Б.А., СТАРОСТИН, В.И. 2000. Флюидодинамическая концепция формирования месторождений полезных ископаемых (металлических и углеводородных). Смирновский сборник-2000 *Основные проблемы геологии и минералогии*. Москва. 100-147.
- ТАРАНЕНКО, Е.И., БЕЗБОРОДОВ, Р.С., ХАКИМОВ, М.Ю. 2001. Преобразование коллекторов в нефтяных залежах. *Геология нефти и газа*, 2, 11-17.
- ТРОФИМУК, А.А., ЧЕРСКИЙ, Н.В., ЦАРЕВ, В.П. 1974. Механизм разделения изотопов воды и газов в зонах гидратообразования земной коры. *Докл. АН СССР*, 215, 5, 1226-1229.
- ФЕЙЗУЛЛАЕВ, А.А., ТАГИЕВ, М.Ф. 2008. Формирование залежей нефти и газа в продуктивной толще Южно-Каспийского бассейна: новые подходы и результаты. АНХ, 3, 7-18.
- ФЕЙЗУЛЛАЕВ, А.А., МОВСУМОВА У.А. 2010. Природа изотопно тяжелого углерода углекислого газа и бикарбонатов вод грязевых вулканов Азербайджана. *Геохимия*, 5, 551-557.
- ХЕИРОВ, М.Б., ДАИДБЕКОВА, Э.А. 1977. Роль нефти и газа в формировании порового пространства пород-коллекторов. *Труды МИНХ и ГП*, 123, 98-101.
- ШАРОНОВА, В.Н., ШАРОНОВ, Л.В. 1981. Особенности карбонатных пород Волго-Уральской провинции. *Нефтегазовая геология и геофизика*, 9, 7-9.
- ЩЕПЕТКИН, Ю.В. 1986. Вторичные изменения осадочных пород в процессе формирования углеводородных скоплений. Геохимия процессов нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции в мезозойских отложениях Западной Сибири. Тюмень. 58-72.
- ШЫХАЛИЕВ, Ю.А., ГАУЗЕР, Г. Е. 2006. К вопросу прогнозирования зон аномально высоких пластовых давлений по данным сейсморазведки. *Геофизика*, 1, 21-25.
- ШЫХАЛИЕВ, Ю.А., ФЕЙЗУЛЛАЕВ, А.А. 2010а. Аномально-высокие давления в осадочном разрезе Южного Каспия: опыт диагностики по сейсмическим данным. *Изв.НАН Азербайджана. Науки о Земле*, 1, 24-29.
- ШЫХАЛИЕВ, Ю.А., ФЕЙЗУЛЛАЕВ, А.А. 2010б. О нефтегазоносности структуры Абшерон в Южно-Каспийской впадине: доводы за и против. *Изв.НАН Азербайджана. Науки о Земле*, 2, 3-6.
- BAILEY, N., GULIYEV, I.S., FEYZULLAYEV, A.A. 1996. Source rocks in the South Caspian. AAPG/ASPG Research Symposium; *Oil and gas Petroleum Systems in rapidly subsiding basins*. Baku, October 6-9.
- BATES, T.F. AND STRAHL, E.O. 1958. Mineralogy and chemistry of uranium-bearing black shales. In: *Proc. 2nd United Nations Intl. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, 2, 407-411.
- BATZLE, M. AND WANG, Z. 1992. Seismic properties of pore fluids. *Geophysics*, 57, 11, 1396-1408.
- BENNETT, B., BOWLER, B.F.J., LAGER, A., BUCKMAN, J.O., WINANS, R. AND LARTER, S.R. 2005. Crude oil/brine/rock interactions during simulated petroleum migration. AAPG Calgary, Alberta, June 16-19, 2005 (abs.).
- BENNETT, B. AND LARTER, S.R. 2008. Petroleum geochemical responses to reservoir rock properties. 2008 CSPG CSEG CWLS Convention, 531-534.
- BERNARD, F.P. AND CONNAN, J. 1992. Indigenous microorganisms in connate waters of many oil fields: a new tool for exploration and production techniques. SPE 2481. In: *67th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers*, Washington, DC October, 487-476.
- BREGER, I.A. AND BROWN, A. 1963. Distribution and types of organic matter in a barred marine basin. *Trans. N.Y. Acad. Sci.*, 25, 741-755.
- BROOKS, B.T. 1952. Evidence of catalytic action in petroleum formation. *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2570-2577.
- COLD PRODUCTION in Western Canada: A Step Forward in Primary Recovery. 2010. ROGTEC, 68-75 ([www.rogtecmagazine.com](http://www.rogtecmagazine.com)).
- CONNAN, J. 1984. Biodegradation of crude oils in reservoirs. In: *Advances in Petroleum Geochemistry*, 1, Academic Press, London, 299-335.
- COOLES, G.P. 1985. Calculation of petroleum masses gen-

- erated and expelled from source rocks. *Organic geochemistry*, 10, 235-245.
- CUIEC, L. 1984. Rock/crude-oil interactions and wettability: an attempt to understand their interrelation. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 16-19 September, Houston, Texas, 14.
- DAVIS, J.B. AND STANLEY, J.P. 1982. Catalytic effect of smectite clays in hydrocarbon generation revealed by pyrolysis-gas chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 4 (3), 227-240.
- DEGENS, E.T., KHOO, F. AND MICHAELIS, W. 1977. Uranium anomaly in Black Sea sediments. *Nature*, 269, 566-569.
- DIACONESCU, C.C., KIECKHEFER, R.M., KNAPP, J.H. 2001. Geophysical evidence for gas hydrates in the deep water of the South Caspian Basin, Azerbaijan. *Marine and Petroleum Geology*, 18, 209-221.
- DIMITRAKOPOLOS, R. AND MUEHLENBACHS, K. 1987. Biodegradation of petroleum as a source of <sup>13</sup>C-enriched carbon dioxide in the formation of the carbonate cement. *Chemical Geology (Isotope Geosciences section)*, 65, 283-291.
- DONOVAN, T.J. 1974. Petroleum microseepage at Cement, Oklahoma: evidence and mechanism. *AAPG Bull.*, 58 (3), 429-446.
- EAKIN, P.A. 1989. Isotopic and petrographic studies of uraniumiferous hydrocarbons from around the Irish Sea Basin. *Journal of the Geological Society*, London, 146, 663-673.
- EGLINTON, T.I., ROWLAND, S.J., CURTIS, C.D., DOUGLAS, A.G. 1986. *J. Org. Geochem.*, 10, 1041.
- ELIAS, R., VIETH, A., RIVA, A., HORSFIELD, B. AND WILKES, H. 2007. Improved assessment of biodegradation extent and prediction of petroleum quality. *Organic Geochemistry*, 38 (12), 2111-2130.
- ENGLAND, W.A. 2007. Reservoir geochemistry – a reservoir engineering perspective. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 58, 344-354.
- ERSTAD, K., HVIDSTEN, I.V., ASKVIK, K.M. AND BARTH, T. 2009. Changes in crude oil composition during laboratory biodegradation: acids and oil–water, oil–hydrate interfacial properties. *Energy Fuels*, 23 (8), 4068-4076.
- FICHTER, L.S., FARMER, G.T., AND CLAY, J.S. 1991. Earth materials and earth processes. Macmillan publishing company, 301.
- GIBBONS, K., HELLEN, T., KJEMPERUD, A., NIO, S.D. AND VEBBENSTAD, K. 1993. Sequence architecture, facies development and carbonate-cemented horizons in the Troll Field reservoir, offshore Norway. In: *Advances in reservoir geology*, Geological Society Special publications, 69, 1-31.
- GURGEY, K. 2003. Correlation, alteration, and origin of hydrocarbons in the GCA, Bahar, and Gum Adasi fields, western South Caspian Basin: geochemical and multivariate statistical assessments. *Marine and Petroleum Geology*, 20 (10), 1119-1139.
- HEAD, I.M., JONES, D.M. AND LARTER, S.R. 2003. Review article: Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil. *Nature*, 426, 344-352.
- HELGESON, H.C., KNOX A.M., OWENS, C.E. AND SHOCK E.L. 1993. Petroleum, oil field waters, and authigenic mineral assemblages in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57 (14), 3295-3339.
- HUANG, H., LARTER, S.R., BOWLER, B.F.J. AND OLDENBURG, T.B.P. 2004. *Organic Geochemistry*, 35 (3), 299-316.
- HUDSON, S.M., JOHNSON C.L., EFENDIYEVA M.A., ROWE H.D., FEYZULLAYEV A.A., ALIYEV C.S. 2008. Stratigraphy and geochemical characterization of the Oligocene-Miocene Maikop series: Implications for the paleogeography of Eastern Azerbaijan. *Tectonophysics*, 451, 40–55.
- HUNT, G.M. 1961. Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 22, 37-49.
- JEFFREY, A.W., ALIMI, H.M. AND JENDEN, P.D. 1988. Geochemistry of Los-Angeles Basin oil and gas systems, *AAPG Bulletin*, 52, 197-219.
- JENDEN, P.D. AND KAPLAN, I.R. 1987. The origin of natural gas in the Sacramento basin and its relation to the tectonic evolution of northern California. *AAPG Bulletin*, 73, 431-453.
- JONES, K.W. 2001. Study of the microgeometry of geological materials using synchrotron computed microtomography. *Summary of FY 2000 Geosciences Research*. Contract: DE-AC02-98CH10886, 14-15.
- JONES, D.M., HEAD, I.M., GRAY, N.D., ADAMS, J.J., ROWAN, A.K., AITKEN, C.M., BENNETT, B., HUANG, H., BROWN, A., BOWLER, B.F.J., OLDENBURG, T., ERDMANN, M. AND LARTER, S.R. 2008. Crude-oil biodegradation via methanogenesis in subsurface petroleum reservoirs. *Nature*, 451, 176-180.
- JOHNS, W.D., SHIMOYAMA, A. 1972. Clay minerals and petroleum-forming reactions during burial and diagenesis. *AAPG Bulletin*, 56 (11), 2160-2167.
- JOHNS, W.D. 1979. Clay mineral catalysis and petroleum generation. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, 7, 183-198.
- KATZ, K.J., RICHARDS, D., LONG, D., LAWRENCE, W. 2000. A new look at the components of the petroleum system of the South Caspian basin. *Journal of petroleum science and engineering*, 28, 161–182.
- KLIMENTOS, T. 1995. Attenuation of P- and S-waves as a method of distinguishing gas and condensate from oil and water. *Geophysics*, 60, (2), 447-458.
- KOCHENOV, A.V. AND BATURIN, G.N. 2002. The Paragenesis of organic matter, phosphorus, and uranium in marine sediments. *Lithology and Mineral Resources*, 37, (2), 107-120.
- LAFARGUE, E. AND BARKER, C. 1988. Effect of water washing on crude oil composition. *AAPG Bull.*, 72, 263-276.
- LARTER, S.R., APLIN, A.C., CORBETT, P.W.M., EMENTON, N., CHEN, M., TAYLOR, P.N. 1997. Reservoir geochemistry: A link between reservoir geology and engineering? *Society of Petroleum Engineers*, Feb, 12-17.
- LARTER, S.R., HEAD, I. M., HUANG, H., BENNETT, B., JONES, M., APLIN, A.C., MURRAY, A., ERDMANN, M., WILHELMS, A. AND DI PRIMIO, R. 2005. Biodegradation, gas destruction and methane generation in deep subsurface petroleum reservoirs: an overview. *Geological Society, London, Petroleum Geology Conference series*, 6, 633-639.
- LI, S., GUO, S. AND TAN, X. 1998. Characteristics and kinetics of catalytic degradation of immature kerogen in the presence of mineral and salt. *Organic Geochemistry*, 29, 5-7, 1431-1439.

- McBRIDE, E.F. 1974. Significance of color in red, green, purple, olive, brown, and gray beds of difunta group, Northeastern Mexico. *Journal of sedimentary research*, 44, 649-654.
- MACKENZIE, A.S. AND QUIGLEY, T.M. 1988. Principles of geochemical prospect appraisal. *AAPG Bulletin*, 72, (4), 399-415.
- MANGELSDORF, K., KRÜGERB, M., FEYZULLAYEV, A. AND SCHULZ, H.-M. 2009. Biogeochemical characterization of microbial ecosystems in terrestrial mud volcanoes in the South Caspian Basin, Azerbaijan. *International Conference IMOG*. Abstract.
- MONSON, B. AND PARNELL, J. 1992. Metal-organic relationships from the Irish Carboniferous. *Chemical Geology*, 99 (1-3), 125-137.
- OLSON, R.K. 1982. Factors controlling uranium distribution in Upper Devonian – Lower Mississippian black shales of Oklahoma and Kansas. Ph.D dissertation, Univ. Tulsa.
- PATNODE, H.W. 1941. Relation of organic matter to color of sedimentary rocks. *AAPG Bull.*, 25 (10), 1921-1923.
- PETERS, K.E. AND MOLDOVAN, J.M. 1993. The Biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall Englewood Cliffs. NJ.
- PFENDT, P.A., POLIĆA, P., KRSMANOVIĆA, V.D. AND VITOROVIĆA, D. 1990. Metal-organic matter interactions in the formation of an oil shale deposit. *Organic geochemistry*, 16, (1-3), 621-629.
- POTTORF, R.J., SUMMA, L.L., SCHWARTZER, T.F. AND HARRISON, W.J. 1991. Modeling the interactions of fluids and rocks to predict reservoir quality: applications to the Gulf Coast Frio Formation: AAPG Annual Convention, Dallas, Texas, April 4.
- PROSSER, D.J., DAWS, J.A., FALLICK, A.E. AND WILLIAMS, B.P.J. 1993. Geochemistry and diagenesis of stratabound calcite cement layers within the Rannoch Formation of the Brent Group, Murchison Field, North Viking Graben (northern North Sea). *Sedimentary Geology*, 87, 139-164.
- RAO, D.N. 2001. Fluid-fluid and solid-fluid interfacial interactions in petroleum reservoirs. *Petroleum Science and Technology*, 19, (1), 157-188.
- RONOV, A.B. AND MIGDISOV, A.A. 1971. Geochemical history of the crystalline basement and the sedimentary cover of the Russian and North American Platform. *Sedimentology*, 16, 137-185.
- SCHIMMELMANN, A., MASTALERZ, M. 2001. Isotopically labile organic hydrogen in thermal maturation of organic matter. *Summary of FY 2000 Geosciences Research November 2001*. Washington, D.C. 20585. Grant: DE-FG02-00ER 15032, 150-151.
- SEEWALD, J.S. 2003. Review article: Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, 426, 327-333.
- SHEBL, M.A. AND SURDAMA, R.C. 1995. Hydrocarbon-water-rock interaction: Redox reaction as a mechanism for sandstone reservoir porosity enhancement. *AAPG Bulletin*, 79, (6), 924.
- SHEBL, M.A. AND SURDAMA, R.C. 1996. Redox reactions in hydrocarbon clastic reservoirs: experimental validation of this mechanism for porosity enhancement. *Chemical Geology*, 132, (1-4), 103-117.
- SIMMONS, J.L. JR. AND BACKUS, M.M. 1994. AVO modeling and the locally converted shear wave. *Geophysics*, 59(9), 1237-1249.
- SPORMANN, A.M. AND WIDDEL, F. 2000. Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria. *Biodegradation*, 11, 85-105.
- STAHL, W.J. 1980. Compositional changes and  $^{13}C/^{12}C$  fractionations during the degradation of hydrocarbons by bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1903-1907.
- SWANSON, V.E. 1960. Oil yield and uranium content of black shales. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 356-A.
- TUREKIAN, K.K. AND WEDEPOHL, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 72, 175-191.
- VOLKMAN, J.K., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., WOODHOUSE, G.W. 1984. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia. In: *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon Press, Oxford, 619-632.
- WANG, Z., BATZE, M.L. AND NUR, A.M. 1990. Effect of different pore fluids on seismic velocities in rocks. *Canadian journal of exploration geophysics*, 26, (1-2), 104-112.
- WELTE, D. H., HORSFIELD, B. AND BAKER, D.R. (eds). 1997. Petroleum and Basin Evolution. Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong. 535.
- WENGER, L.M., DAVIS, C.L. AND ISAKSEN, G.H. 2001. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality. *Society of Petroleum Engineers*, paper 71450.
- WHELAN, J.K. 2001. Organic geochemistry of outer continental margins and deep-water sediments. *Summary of FY 2000 geosciences research*. Grant:DE-FG02-89ER13466, 256-257.
- WINKLER, E.M. 1997. Stone in architecture: properties durability. 3<sup>rd</sup> completely rev. and extended edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 131.
- WOOD, D.A. 1988. Relationships between thermal maturity indices calculated, using Arrhenius equation and Lopatin method: implications for petroleum exploration. *AAPG Bull.*, 72, 115 – 134.