

УДК 550.84.094.2

## ПРЕДПОСЫЛКИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ КАК ГЕОХИМИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ВЫЯВЛЕНИЯ МИГРАЦИОННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФОРМ НАД УГЛЕВОДОРОДНЫМИ ЗАЛЕЖАМИ

Бредихин Николай Петрович<sup>1</sup>,  
bnp1991@mail.ru

Соболев Игорь Станиславович<sup>1</sup>,  
geolsob@yandex.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность исследования** обусловлена необходимостью разработки методики нахождения и определения миграционных форм металлических соединений над контурами углеводородных залежей на поверхности Земли, так как существующая в настоящее время информация о возможности переноса металлов с уровня залежи зачастую противоречива, что ставит под сомнение саму возможность геохимических поисков углеводородных залежей на основе информации о содержании металлов в приповерхностных горизонтах. Обсуждаемая методика сбора и анализа позволяет изучать наноразмерные соединения металлов, мигрирующих в составе газового потока до поверхности Земли. Появляется возможность установления происхождения найденного наноразмерного металлического соединения с допустимостью доказать глубинную природу происхождения вещества, найденного на дневной поверхности.

**Цель работы:** обзор и анализ существующих знаний о геохимических методах поисков месторождений нефти и газа; моделирование новой геохимической методики, связанной с исследованием образцов на просвечивающем электронном микроскопе, с возможностью установления частиц в наноразмерном состоянии.

**Методы исследования:** геохимические методы поиска и разведки месторождений нефти и газа, просвечивающая электронная микроскопия.

**Результаты.** Проведен обзор и анализ литературы на тему геохимических методов поисков залежей нефти и газа, проанализированы закономерности особенностей геохимических полей над месторождениями нефти и газа Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции. Предложена новая геохимическая методика поисков и разведки, которая способна выявлять минеральные формы нахождения химических элементов в наноразмерном состоянии на просвечивающем электронном микроскопе, в частности находить и идентифицировать миграционные металлические соединения.

### Ключевые слова:

Углеводородная залежь, миграция геогазового потока, геохимия, просвечивающая электронная микроскопия, наночастицы, эпигенетические изменения, миграционные формы металлов.

### Введение

Уже более века важнейшим источником энергии является углеводородное (УВ) сырье, и эта тенденция сохранится в ближайшее время. На сегодняшний день основным методом поисков и разведки является сейсморазведка. Но исключать важность остальных геохимических и геофизических методов при поиске нефти и газа нельзя. Необходим правильный подбор комплекса геохимических и геофизических методов из-за разностороннего влияния углеводородных залежей (УВЗ) на вмещающие породы над залежью, возможно применение широкого спектра прямых и полупрямых геохимических и геофизических методов. Характерные изменения этого влияния отражаются в различных геопоях, но только правильно подобранный комплекс методов для конкретных природных условий даст возможность выявить и проанализировать наиболее информативные изменения, связанные с влиянием УВЗ.

### Геохимия

В 1908 году, когда геохимия еще не существовала как отдельная наука, G.D. Harris описал при-

сутствие пирита и других сульфидов в осадочных отложениях над нефтяным месторождением в Луизиане.

В 1912 г. В.И. Вернадский озвучил идею о газовом обмене земной коры. Среди газов земной коры он выделил «газовые испарения» в самостоятельный тип природных газов, поступающих в малых количествах в атмосферу со всей поверхности Земли. Естественно полагать, что на общем фоне поверхностных газовых эксгаляций Земли нефтегазоносные регионы и отдельные участки в их пределах (месторождения) будут отличаться аномально высоким содержанием мигрирующих газов. Эту идею в дальнейшем развил В.А. Соколов, который в 30-х годах 20-го века выдвинул предположение о близвертикальной миграции (диффузии) УВ-соединений в газовом состоянии вместе с сопутствующими им компонентами от ловушки до поверхности Земли и аномальном распределении этих компонентов в поверхностных образованиях (называемое в литературе «углеводородное дыхание недр»). Теоретическая разработка этого положения дала основания для постановки поверхностных газовых съемок.

Потребность в УВ-сырье толкала ученых к новым идеям поисков залежей нефти и к наиболее тщательному изучению системы нефтеобразования и геологической обстановки вокруг месторождений, а также вторичных изменений, связанных с деятельностью залежи. Так, F. Reeves в 1922 г. обнаружил изменение окраски коричнево-красных пермских песчаников на желтую и светло-серую, а также в породах наблюдалось появление карбонатного цемента над нефтяной залежью Cement Field (Оклахома). Похожие изменения в цвете пород над залежами и вне их – при поисках углеводородов на Апшеронском полуострове в начале 20-х годов.

По результатам этих открытий и выдвинутых теорий ученые сделали вывод, что при применении геохимических методов поисков месторождений углеводородов целесообразно отталкиваться от факта существования влияний нефтяной или газовой залежи на верхнюю часть разреза (ВЧР). Влияние осуществляется путем миграции УВ от более глубоких нефтегазовых залежей в близвертикальном направлении, под действием которых образуется неравномерное распределение углеводородных соединений на различных уровнях геологического разреза над скоплениями нефти и газа и, как следствие, возможные эпигенетические новообразования в зонах повышенной миграции УВ-соединений.

В бывшем СССР первые опытно-методические газогеохимические поиски нефти и газа применили в 1932–1933 гг. в районах Северного Кавказа и Нижнем Поволжье [1]. Объектом работ являлись поверхностные образования Мельниковского газового месторождения. Полученный материал показал почти полное отсутствие метана в пробах надпочвенного воздуха и присутствие в них тяжелой фракции, которую в то время по ошибке считали суммой тяжелых углеводородов. Годом позже Я.С. Эвентов провел газовую съемку в районе соляного купола «Солёное Займище», по результатам которой была зафиксирована контрастная аномалия концентраций тяжелой фракции. Аналогичные результаты были получены в 1935–1938 гг. Ю.М. Юровским, А.И. Кутуковым и др. в соляно-купольных районах Нижнего Поволжья. Это были первые аналитические подтверждения аномального распределения тяжелых фракций УВ над залежами нефти и газа, которые дали основу для дальнейшего использования данного метода и изучения распределений миграционных форм УВ над углеводородными залежами, а также предпосылки изучения влияния углеводородов на вторичное минералообразование.

В то же время стали изучать роль бактерий в распределении геохимических аномалий и концентраций отдельных химических элементов при помощи микробиологического метода, предложеного Г.А. Могилевским в 1937 г. Данный метод основан на изучении распределения видов бактериального биоценоза почвы и подпочвы, развивающегося

за счет потребления углеводородных газов, мигрирующих из залежей.

Вплоть до 1940 г. подобные работы носили рекогносцировочный характер из-за ряда недостатков и несовершенства методов и аппаратуры. С 1941 г. начинают систематически проводиться геохимические исследования в Нижнем Поволжье. Основное место занимали газовая съемка, а несколько позже и газокерновая съемка. Оба метода основаны на анализе надпочвенного воздуха и сорбированного породой (керном) газа с глубины 1,5–3,0 метра. Эти съемки проводились Л.А. Кузнецовым, А.М. Прониной Е.М. Геллером и многими другими исследователями.

С середины 40-х годов комплекс геохимических методов поисков УВ-залежей значительно расширился. В практику геохимических работ внедряется битумная, люминесцентно-битумная, микробиологическая, солевая, водно-газовая съемки. Почвенно-битумная и люминесцентно-битумная съемки были проведены на 20 площадях, но на многих из них четких аномалий не выявили.

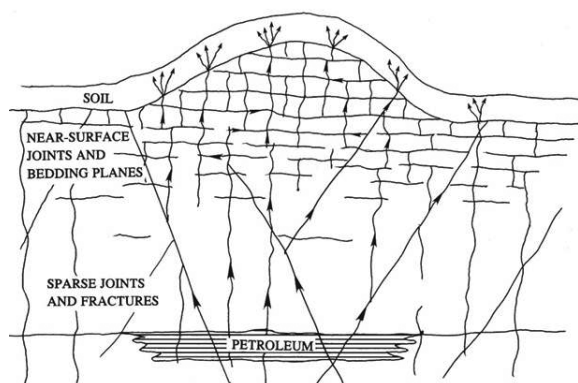
В 50–60-е гг. стали широко применяться радиометрические методы для поисков залежей УВ в таких странах, как США, СССР, Франция и Канада. Вообще в 50–70-е гг. заметна тенденция к соперничеству между СССР и США в области геохимии и, в частности, ее применении при поисках таких стратегически важных видов сырья, как нефть и газ. В СССР с середины 50-х гг. помимо наземной радиогеохимии начали проводить аэrorадиогеохимические исследования.

В ходе эволюции геохимических и геофизических методов поисков нефти и газа усложнялась и их классификация. Главным отличием было разделение на прямые и полупрямые методы поисков углеводородов.

Прямые и косвенные геохимические методы поисков нефти и газа, по данным многих исследователей, основываются на миграции УВ-вещества от уровня локализации залежи вертикально вверх и могут мигрировать до поверхности Земли (рис. 1). Существует эмпирически и теоретически обоснованная модель формирования струйных ореолов рассеяния металлов над месторождениями нефти и газа [2].

Прямые геохимические методы поисков нефти и газа нацелены:

- на наличие миграционных УВ, то есть повышенные концентрации предельных УВ и их изомерных соединений (парафины);
- наличие паробразных УВ (пентанов, гексанов и т. д.);
- для нефтяных месторождений в первую очередь на поиск повышенных концентрации ароматических углеводородов, то есть повышенных концентраций тех соединений, которые не могут генерировать в поверхностных условиях и присущи глубинным углеводородным скоплениям.



**Рис. 1.** Возможные пути миграции компонентов из залежи нефти сквозь осадочную толщу по сети разрывных нарушений, «швы» и плоскости напластования (Saunders, 1995).

**Fig. 1.** Possible ways of components migration from oil deposit through the sedimentary sequence on faults, «seams» and bedding plane (Saunders, 1995)

К косвенным признакам нефтегазоносности относятся:

- наличие повышенного количества углеводородоокисляющих бактерий в тех или иных аномальных зонах, продуктов преобразования углеводородов под влиянием микробиологических, окислительных, радиоактивных и других процессов (зоны повышенных концентраций  $\text{CO}_2$ , избыточного  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , He), а также продуктов взаимодействия образованных газов с породами (сера, вторичный пирит и др.);
- аномальные концентрации распределения ряда металлических соединений над залежью и в ее контурной части.

В данной статье акцент сделан на особенности некоторых методов, направленных на изучение эпигенетической трансформации минерального и элементного состава природных сорбентов.

В основном полупрямые геохимические методы нацелены на поиск вторичных эпигенетических преобразований минералов над уровнем залежи, связанных с миграцией углеводородных соединений и сопутствующих компонентов преимущественно в вертикальном направлении по трещинам, разломам, благодаря фильтрации и диффузии в флюидоупорных пластах, и дальнейшим воздействием углеводородных компонентов, продуктов их окисления и бактериального разложения [3, 4].

Эпигенетические новообразования проявляются в минеральной форме, металлоорганических соединений, лигандов и др. Таким образом, полупрямыми геохимическими и геофизическими методами нефтяной и газовой разведки месторождений исследуют эпигенетические и диагенетические изменения осадочных пород, а также перераспределения химических элементов [5–7]. Неравномерное распределение химических элементов в контуре нефтегазоносности и, как следствие, наличие аномальных зон объясняются характерными фи-

зико-химическими условиями среды над уровнем залежи [4, 7–10].

Над залежами, в близповерхностных горизонтах, процессу окисления подвергается чаще всего метан и его газообразные гомологи, но нужно учитывать, что метан образуется в процессе жизнедеятельности некоторых микроорганизмов и вырабатывается рассеянным органическим веществом и углями на ранних этапах литогенеза. В наибольших количествах, в результате окисления метана, образуются углекислый газ и вода. В зоне контактов ГВК и ВНК, в областях повышенной проницаемости, фильтрационные процессы транспортировки углеводородов наиболее активны. Внедрение легучих УВ-соединений с уровня залежи в вышележащие породы устанавливает неравновесную систему, в которой до их миграции было установлено относительное равновесие в соотношении количества вещества «сингенетичные газы – органическое вещество – порода». Не растворенные в воде и битумоидах углеводороды на отдельных участках могут накапливаться в больших объемах, создавая аномалии. Другие миграционные УВ в верхней части разреза вступают в химические реакции, что создает аномальные области продуктов изменений УВ.

До поверхности Земли мигрируют более сложные углеводородные компоненты, усиливающие восстановительную обстановку за счет высвобождения при их расщеплении радикала  $(\text{OH})^-$  и образования  $\text{H}_2\text{S}$  в результате восстановления сульфатов десульфидирующими бактериями. Необходимо учитывать, что аномально высокие содержания УВГ в приповерхностных условиях часто имеют сингенетичную природу (ложные аномалии), т. е. формируются за счет перераспределения углеводородов, образованных в тех же отложениях (влияние структурного и литологического факторов). Контрастность подобных аномалий обычно невысокая. Из-за различия миграционного потенциала вмещающих пород над залежью в разных частях проекции наблюдается неравномерное распределение физико-химических условий и, как следствие, отражение их в геохимических и геофизических полях. Также это отражается на кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных параметрах среды, от которых зависят количество и характер эпигенетических новообразований осадочных пород. В многочисленных литературных источниках приводятся данные об аномальных отклонениях pH и Eh, однако на разных месторождениях нефти и газа показатели щелочности, кислотности и окислительно-восстановительного потенциала изменяются по-разному, где-то увеличиваются, а где-то уменьшаются [6, 7, 11–13]. Например, в исследовании, выполненном на нефтяном месторождении Северный Варьеган, в ходе которого изучались степени влияния различных компонентов органического вещества на pH и Eh среды, установлена связь влияния УВГ, зависящая от рас-



стояния до залежи: чем оно меньше, тем меньшими значениями Eh и большими pH характеризуются породы [7]. Направление изменений кислотно-щелочного и окислительно-восстановительного показателя в значительной мере связано с активностью деятельности микроорганизмов, содержанием гумуса и литологических особенностей пород верхней части разреза [10–12, 14]. Однако, по всей видимости, для процессов эпигенетического минералообразования и перераспределения химических элементов в зонах влияния водоуглеводородных контактов в первую очередь важно наличие контрастного pH-Eh-градиента [11].

Кроме того, в результате процессов изменений геохимических условий среды и биохимической деятельности микроорганизмов над зонами УВ-залежей происходит вторичная карбонатизация, окремнение, глинизация и сульфидизация над нефтяными объектами [3, 6, 7, 11, 14–17]. Деятельность дальнейших метасоматических реакций также влияет на перераспределение химических элементов в среде.

Одним из косвенных признаков нефтегазоносности являются аномально высокие концентрации тяжелых металлов в зоне «столба» измененных пород над залежью. Такие концентрации распределены близвертикально вытянуто («струйные ореолы рассеяния»). Сейчас некоторые исследователи склоняются к тому, что нефтяная залежь является источником подвижных форм тяжелых металлов [2]. Эмпирическим путем установлено, что металлоорганические соединения обладают способностью к миграции на нефтегазовых месторождениях.

В 1963 г. Д.С. Коробов провел исследования содержания рассеянных элементов в водах, по результатам которых отметил повышенные содержания Mg, Sr, Ba и незначительные увеличения концентраций нескольких других металлов. Однако не установлено, накапливаются ли металлы в нефтяных водах за счет миграции из нефти или они поступают из вмещающих пород или других источников [18].

Одни из первых исследований, связанных с распределением тяжелых металлов (стоит отметить, что исследование было связано только с концентрациями ртути) над углеводородными залежами, в СССР провели в 1981 году. Ученые во главе с Н.А. Озеровой исследовали ртутоносность углеводородных газов и обнаружили повышенные содержания ртути в газах над газовыми и газо-нефтяными месторождениями [19].

В 1988 г. по результатам исследования содержания ртути над нефтяными месторождениями Удмуртской группой ученых во главе с А.П. Инговатовым выявили кольцеобразные аномалии концентрации ртути, чередующиеся повышенным или пониженным количеством относительно его кларка [20].

В том же 1988 г. опубликована статья Р.П. Готтих по исследованию битумов Сибирской платфор-

мы, где наличие металлов было обнаружено при анализе битумоидных вытяжек. А уже в 2012 г. Римма Павловна, проведя исследования по изучению состава нефти и обнаружив в ней значительное присутствие металлов, особенно тяжелых металлов в УВ-соединениях, связывает это явление с эндогенными процессами, принимающими участие в нефтегазообразовании [21].

В последнее время в поисковой геохимии отмечается тенденция изучения наноразмерных высокомиграционных химических элементов. При прогнозах нефтеносности и металлоносности высокую эффективность показали электрохимические методы, основанные на теории струйного рассеяния химических элементов: метод диффузионного извлечения элементов, метод ионно-парообразных форм, метод поисков по металлоорганическим соединениям элементов в почвах, термомагнитный геохимический метод, метод диффузионного извлечения элементов, метод частичного извлечения металлов.

На сегодняшний день применяют несколько методов изучения минерального состава: оптический, электронно-микроскопический, физический, химический, физико-химический и изотопно-геохимический (радиологический).

Подвижные миграционные минеральные формы имеют микроскопические размеры, поэтому изучение распределения наноразмерных химических веществ представляется наиболее интересным.

Первыми исследователями, активно начавшими изучать миграционные формы элементов в наноразмерном состоянии в составе «геогаза», были шведские ученые К. Kristiansson и L. Malmqvist, исследовавшие концентрации металлов над медно-цинковыми месторождениями, концентрации измерялись методом РИХЕ-анализа [22]. Для сбора вещества применялись полистироловые мембраны, помещенные на носики воронок. Каждая воронка устанавливалась в перевернутом виде под землей на глубине 50 см и закапывалась. Такая экспозиция стояла от 22 до 91 дня (в зависимости от эксперимента), а затем мембраны извлекались и анализировались методом РИХЕ. В этом виде анализа мембрана подвергается бомбардировке протонов, имеющих энергию 2,55 МэВ. Энергия протонов достаточна для возбуждения внутренних электронных оболочек собранного вещества. В результате воздействия протонов испускаются характерные рентгеновские лучи, а далее уже регистрируется непосредственно сам рентгеновский спектр. Эксперименты показали значительные превышения концентраций Cu, Zn, As, Pb над объектами исследования. Над одним из объектов были получены повышенные значения Ga, в самом рудном теле также отмечается обилие этого элемента. Также исследователи получили любопытные превышения концентраций хлора и серы в одном из экспериментов, первый зачастую участвует в процессах минерализации. Эти же ученые в Швеции провели

эксперименты по изучению концентраций рассеянных металлов над золоторудными объектами, используя подобную систему сбора вещества [23].

Также повышенные концентрации металлов в снежном покрове над УВЗ и рудными месторождениями были установлены в России и Швеции [23, 24]. Снег, как и грунтовые воды, оказался хорошим природным сорбентом, способным захватывать не только тяжелые углеводороды, но и металлические наночастицы, переносимые микропырьковым газом из глубин земной коры.

Исследования почвенной атмосферы также выявили повышенные концентрации миграционных форм металлов над золотоносными объектами в Китае и Узбекистане, а также на нефтяном месторождении в России [25, 26].

В России активно используется метод анализа сверхтонкой фракции (МАСФ), который известен уже более 10 лет [27]. Результаты данных работ были подтверждены последующими геолого-разведочными работами.

В литературных источниках приводятся примеры возникновения аномалий концентраций в ВЧР над УВ-залежами следующих элементов: Ca, Mg, Na, Al, Fe, Mn, Si, V, Cr, Ni, Co, Zn, Cu, Mo, Pb, Ti, Hg, Sr, Ba, Cl, Br, J, As, Cd, Se, Ba, Ce [28].

Главным сдерживающим фактором использования нефтепоисковых методов, основанных на изучении минерального и элементного состава приповерхностных образований, является полигенность выделяемых аномалий. Возникает сложная задача выделения аномалий, связанных с процессами эпигенетической миграции вещества от УВЗ, а не с гипергенными процессами в верхней части разреза, и изучение распределения концентраций веществ недостаточно для стопроцентной уверенности о генезисе найденного вещества, так как методами количественной оценки вещества мы не можем устанавливать форму нахождения исследуемых элементов. Стоит проблема нахождения форм переноса металлов. Для их определения необходим качественный подход исследования каждой найденной частицы, размеры которых могут варьироваться от первых нанометров до нескольких микрометров. Такие небольшие формы можно исследовать на современных просвечивающих электронных микроскопах.

#### Применение просвечивающей электронной микроскопии при поисках нефти и газа

Развитие методов электронной микроскопии позволило исследовать разнообразные формы нахождения химических элементов в наноразмерном состоянии. Применительно к вопросу миграции химических элементов в составе водогазовых потоков интересна методика сбора и изучения наноразмерных минеральных форм, реализованная над погребенными свинцово-цинковыми оруденениями в Китае [29]. Для сбора вещества, находящегося

в почвенной атмосфере, использовались специальные коллекторы, являющиеся модификацией устройств, предложенных шведскими учеными [23, 26]. Главным отличием данного исследования являлось осаждение наноразмерных частиц на специальных сеточках и их изучение при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Это позволило установить минеральные формы наночастиц, которые по своему химическому составу были одинаковы с минеральным составом рудного тела, что напрямую доказывает миграцию наночастиц с геогазом с различных глубин вплоть до дневной поверхности. По результатам этих исследований удалось зафиксировать над рудными телами различные минеральные формы Pb и Cu размерностью от 10 до 300 нанометров и с хорошей корреляцией по генезису с рудным телом.



Рис. 2. Метод сбора наночастиц на искусственную аккумулятивную систему

Fig. 2. Method of collecting nanoscale particles on artificial accumulative system

Исходя из этого, нами предложено использовать способ изучения наноразмерных соединений химических элементов в приповерхностных образованиях, которые предположительно мигрируют в составе парогазового потока с уровня УВЗ. Но данный метод исследования достаточно дорогой, поэтому целесообразней использовать его после литохимической съемки в пределах выявленных аномалий для установления их связи с процессами миграции элементов в составе геогаза. Метод отбора наночастиц предлагается применить такой же, что и применяли X. Wei и др. [30], но с небольшими доработками и изменениями.

По нашему мнению, для аккумуляции наночастиц целесообразно применять сеточку для ПЭМ типа G220A, она изготовлена из золота. Материал выбран именно этот, потому что над УВЗ не ожидается появление соединений, в состав которых бы входило золото и могло бы оказать мешающее воздействие на аналитическую часть эксперимента. Сеточка устанавливается между двумя нейлоновыми мембранами, закрепленными на конце воронки. Сама воронка в перевернутом положении помещается в ямку глубиной 50 см, в шпуре пробурен дополнительный подводящий канал с меньшим диаметром. Сверху шпур следует прикрыть пирамидальной конструкцией с натянутой на ней мембраной, предотвращающей попадание атмосферных осадков с внешней стороны, а с внутренней стороны мембрана позволяет циркулировать воздуху (рис. 2). X. Wei и др. данную экспозицию рекомендуют проводить в течение 30–40 дней, что

также будет достаточно для нашего эксперимента. По истечении данного срока всю эту конструкцию следует вынуть из шпура, а сеточки для ПЭМ поместить в специальный стерильный контейнер для безопасной транспортировки. После этого сеточки исследуют на ПЭМ.

#### Заключение

Существуют научные доказательства миграции УВ-соединений от уровня залежи до дневной поверхности, также установлена деятельность УВ-соединений в окислительно-восстановительных реакциях вдоль всего разреза над залежью. Как результат, трансформация минералого-геохимического состава пород, возникновение высокоподвижных неорганических и органических соединений металлов, способных мигрировать до дневной поверхности. Предложенный нами метод может экспериментально доказать эти процессы, установить минеральную форму нахождения мигрирующих в парогазовом потоке металлов, а также позволит получить важную информацию о механизмах возникновения геохимических аномалий над скоплениями углеводородов.

Эта методика имеет потенциал повысить качество проведения геолого-разведочных работ, направленных на поиск нефти и газа. Поможет рационально использовать трудовые и финансовые ресурсы. Необходимо продолжать разрабатывать, улучшать и внедрять новые прямые и косвенные геохимические методы поисков углеводородов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.А. Итоги опытных работ по газовой съемке // Нефтяное хозяйство. – 1935. – № 5. – С. 28–35.
2. Струйные ореолы рассеяния тяжелых металлов нефтегазовых месторождений и их использование при оценке параметров залежей / О.Ф. Путиков, С.А. Вешев, Н.А. Ворошилов и др. // Доклады РАН. – 2000. – Т. 370. – № 5. – С. 668–671.
3. Ye R., Zhang B., Wang Y. Mechanism of the migration of gold in desert regolith cover over a concealed gold deposit // *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. – 2015. – V. 15. – № 1. – P. 62–71.
4. Groth P.K., Groth L.W. Bibliography for surface and near-surface hydrocarbon prospecting methods. – Denver: Groth Geochemistry Services (for the Association of Petroleum Geochemical Explorationists), 1994. – 143 p.
5. Geochemical assessment of hydrocarbon migration phenomena: Case studies from the south-western margin of the Dead Sea Basin / E. Sokol et al. // *Journal of Asian Earth Sciences*. – 2014. – V. 93. – P. 211–228.
6. Литогеохимические исследования при поисках месторождений нефти и газа / под ред. О.Л. Кузнецова. – М.: Недра, 1987. – 184 с.
7. Физико-химические основы прямых поисков залежей нефти и газа / под ред. Е.В. Каруса. – М.: Недра, 1986. – 336 с.
8. Schumacher D. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments / Eds. D. Schumacher, M.A. Abrams // *Hydrocarbon migration and its near surface expression. The American Association of Petroleum Geologists Memoir*. – 1996. – V. 66. – P. 71–89.
9. Saunders D.F., Burson K.R., Tompson C.K. Model for hydrocarbon microseepage and related near-surface alterations // *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. – 1999. – V. 83. – № 1. – P. 170–185.
10. Sikka D.B., Shives R.B.K. Radiometric surveys of the Redwater oil field, Alberta: Early surface exploration case histories suggest mechanisms for the development of hydrocarbon related geochemical anomalies, in *Surface exploration case histories / Applications of geochemistry, magnetics, and remote sensing* / Eds. D. Schumacher, L.A. LeSchack // *The American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology* № 48 and *SEG Geophysical References Series*. – 2002. – № 11. – P. 243–297.
11. Процессы формирования аномальных литогеохимических эффектов над месторождениями углеводородов / А.В. Петухов, Т.И. Дорогокупец, О.В. Зверева, И.С. Капина. – М.: ВНИИгеоинформсистем, 1988. – 24 с.
12. Якимов А.С., Швыдкий Э.К., Вассерман В.А. Новые представления о формировании естественных электрических полей углеводородных залежей // *Геология нефти и газа*. – 2007. – № 1. – С. 39–45.
13. Pirson S.J. Oil is confined in the Earth by redox potential barriers // *Oil and Gas Journal*. – 1980. – V. 76. – № 27. – P. 152–161.
14. Рязанова М.С., Мартынова М.А., Хаустов В.В. Метод биогеохимической индикации и его использование при поисках углеводородов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия «Техника и Технологии»*. – 2014. – № 2. – С. 80–90.
15. Малюшко Л.Д., Коробов Ю.И. Метод ДГМ (диагностики генезиса минералов) – эффективный физико-химический способ

- локального прогноза залежей УВ при прямых поисках нефти и газа // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2006. – № 7. – С. 45–50.
16. Khan S.D., Jacobson S. Remote sensing and geochemistry for detecting hydrocarbon microseepages // Geological Society of America Bulletin. – 2008. – V. 120. – № 1/2. – P. 96–105.
17. Petrovic A., Khan S.D., Thurmond A.K. Integrated hyperspectral remote sensing, geochemical and isotopic studies for understanding hydrocarbon-induced rock alterations // Marine and Petroleum Geology. – 2012. – V. 35. – P. 292–308.
18. Коробов Д.С. Распределение рассеянных элементов в водах и породах нефтяных месторождений Саратовско-Волгоградского Поволжья и их значение для поисков нефти // Ядерная геофизика. – 1963. – С. 222.
19. Ртутоносность углеводородных газов / Н.А. Озерова, Ю.И. Пиковский, М.В. Багдасарова, М.А. Груздева // Органическая геохимия нефтей, газов и органического вещества докембрия. – М.: Наука, 1981. – С. 59–65.
20. Игнатов А.П., Бровчук И.Ф., Бородин В.А. Ртуть – индикатор углеводородов при геохимических поисках нефти и газа // Доклады АН СССР. – 1989. – Т. 306. – № 2. – С. 443–447.
21. Глубинные структурно-тектонические неоднородности земной коры и возможные процессы, связанные с нефтегазообразованием и нефтегазоаккумуляцией (геохимический аспект) / Р.П. Готтих, Б.И. Писоцкий, В.И. Галуев, С.А. Каплан // Отечественная геология. – 2012. – № 2. – С. 3–14.
22. Kristiansson K., Malmqvist L. Trace elements in the geogas and their relation to bedrock composition // Geoexploration. – 1987. – V. 24. – № 6. – P. 517–534.
23. Kristiansson K., Malmqvist L., Persson W. Geogas prospecting: a new tool in the search for concealed mineralizations // Endeavour. – 1990. – V. 14. – № 1. – P. 28–33.
24. Соболев И.С. О возможности изучения элементного состава снегового покрова при геохимическом картировании зон и областей внедрения глубинных флюидов (нефтегазопоисковый аспект) // Геология нефти и газа. – 2013. – № 1. – С. 68–77.
25. Nanoscale metals in Earth gas and mobile forms of metals in overburden in wide-spaced regional exploration for giant deposits in overburden terrains / X. Wang et al. // Journal of Geochemical Exploration. – 1997. – V. 58. – № 1. – С. 63–72.
26. Бредихин Н.П. Особенности распределения химических элементов в подпочвенной атмосфере на Верх-Тарском нефтяном месторождении (Новосибирская область) // Проблемы геологии и освоения недр: материалы XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – С. 218.
27. Соколов С.В., Володько С.А., Юрченко Ю.Ю. Методические основы инновационной технологии прогнозной оценки закрытых территорий по комплексу дистанционных и наземных геохимических методов // Разведка и охрана недр. – 2015. – № 6. – С. 30–37.
28. Особенности обработки и интерпретации магниторазведочных и литохимических данных при поисках месторождений нефти и газа в условиях Сибирской платформы (на примере Имбинской газоносной площади) / И.С. Соболев, Н.П. Бредихин, В.П. Меркулов, А.Н. Орехов // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 4. – С. 6–18.
29. TEM study of geogas-transported nanoparticles from the Fankou lead–zinc deposit, Guangdong Province, South China / X. Wei, J. Cao, R.F. Holub, P.K. Hopke, Sh. Zhao // Journal of Geochemical Exploration. – 2013. – V. 128. – P. 124–135.

Поступила 30.03.2016 г.

#### Информация об авторах

**Бредихин Н.П.**, аспирант кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Соболев И.С.**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры геоэкологии и геохимии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.



UDC 550.84.094.2

## PREREQUISITE TO APPLYING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE AS A GEOCHEMICAL METHOD FOR DETECTING MIGRATION FORMS OF MINERALS OVER HYDROCARBON DEPOSITS

Nikolay P. Bredikhin<sup>1</sup>,  
bnp1991@mail.ru

Igor S. Sobolev<sup>1</sup>,  
geolsob@yandex.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

The relevance of the discussed issue is caused by the necessity to develop the technique for finding and identifying metal compounds migration forms over the boundaries of hydrocarbon deposits on the Earth surface. The existing information on possibility of metal transfer from the level of deposits is often contradictory and it can cast doubt on the possibility of geochemical prospecting of hydrocarbon deposits on the basis of information on metal content in the subsurface horizons. The technique of collection and analysis allows us to study nanoscale metal compounds migrating as a part of gas flow to the Earth surface. It becomes possible to determine the origin of nanoscale metal compounds with the ability to prove the genesis of the deep nature of the substance found on the surface.

**The main aim** of the research is to review and to analyze the existing knowledge on geochemical methods of prospecting for oil and gas; to model a new geochemical method associated with the study of samples on a transmission electron microscope for identifying nanoscale particles.

**The methods used in the study:** geochemistry methods of prospecting and exploration of oil and gas fields, transmission electron microscopy.

**The results of the research.** The authors have reviewed and analyzed the literature on geochemical methods to search for oil and gas deposits and analyzed the patterns of geochemical features and magnetic fields on deposits of the West Siberian oil and gas province. The paper introduces a new prospecting and exploration geochemical and magnetic technique which can help identify nanoscale mineral forms of chemical elements with a transmission electron microscope, in particular find and identify migration metal compounds.

### Key words:

Hydrocarbon deposits, geogas migration flow, geochemistry, transmission electron microscopy, nanoparticles, epigenetic changes, migration forms of metals.

### REFERENES

- Sokolov V.A. The results of the experimental work on gas survey. *Oil Industry*, 1935, no. 2, pp. 28–35. In Rus.
- Putikov O.F., Veshev S.A., Voroshilov N.A. Ink halos of dissipation of heavy metals in oil and gas fields and their use when evaluating the reservoir parameters. *Doklady RAN USSR*, 2000, vol. 370, no. 5, pp. 668–671. In Rus.
- Ye R., Zhang B., Wang Y. Mechanism of the migration of gold in desert regolith cover over a concealed gold deposit. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 62–71.
- Groth P.K., Groth L.W. *Bibliography for surface and near-surface hydrocarbon prospecting methods*. Denver, Groth Geochemistry Services (for the Association of Petroleum Geochemical Explorationists), 1994. 143 p.
- Sokol E. Geochemical assessment of hydrocarbon migration phenomena: Case studies from the south-western margin of the Dead Sea Basin. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, vol. 93, pp. 211–228.
- Litogeokhimicheskie issledovaniya pri poiskakh mestorozhdeniy nefti i gaza* [Lithochemical exploration when searching for oil and gas]. Ed. by O.L. Kuznetsov. Moscow, Nedra Publ., 1987. 184 p.
- Fiziko-khimicheskie osnovy pryamykh poiskov zalezhey nefti i gaza [Physical-chemical basis of direct exploration of oil and gas]. Ed. by E.V. Karus. Moscow, Nedra Publ., 1986. 336 p.
- Schumacher D. Hydrocarbon-induced alteration of soils and sediments. Eds. D. Schumacher, M.A. Abrams. *Hydrocarbon migration and its near surface expression: the American Association of Petroleum Geologists Memoir*, 1996, vol. 66, pp. 71–89.
- Saunders D.F., Burson K.R., Tompson C.K. Model for hydrocarbon microseepage and related near-surface alterations. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1999, vol. 83, no. 1, pp. 170–185.
- Sikka D.B., Shives R.B.K. Radiometric surveys of the Redwater oil field, Alberta: Early surface exploration case histories suggest mechanisms for the development of hydrocarbon related geochemical anomalies, in Surface exploration case histories. Applications of geochemistry, magnetics, and remote sensing. Eds. D. Schumacher, L.A. Le Schack. *The American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology no. 48 and SEG Geophysical References Series no. 11*, 2002, pp. 243–297.
- Petukhov A.V., Dorogokupets T.I., Zvereva O.V., Kapina I.S. *Protessy formirovaniya anomalnykh litogeokhimicheskikh effektov nad mestorozhdeniyami uglevodorodov* [Formation of anomalous lithochemical effects above hydrocarbon deposits]. Moscow, VNIIGeoinformatsistem Publ., 1988. 24 p.
- Yakimov A.S., Shvydkin E.K., Vasserman V.A. New ideas on formation of natural electric fields of hydrocarbon deposits. *Russian Geology and Geophysics*, 2007, no. 1, pp. 39–45. In Rus.
- Pirson S.J. Oil is confined in the Earth by redox potential barriers. *Oil and Gas Journal*, 1980, vol. 76, no. 27, pp. 152–161.
- Ryazanova M.S., Martynova M.A., Khaustov V.V. Biogeochemical indication method and its use when searching for hydrocarbons. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i Tekhnologii*, 2014, no. 2, pp. 80–90. In Rus.
- Malyushko L.D., Korobov Yu.I. Metod DGM (diagnostiki genezisa mineralov) – effektivny fiziko-khimicheskiy sposob lokalnogo prognoza zalezhey UV pri pryamykh poiskakh nefti i gaza [DGM method (diagnostic genesis of minerals) is the effective physico-



- chemical method of local forecast of hydrocarbon deposits in direct search for oil and gas]. *Geology, geophysics and development of oil and gas fields*, 2006, no. 7, pp. 45–50.
16. Khan S.D., Jacobson S. Remote sensing and geochemistry for detecting hydrocarbon microseepages. *Geological Society of America Bulletin*, 2008, vol. 120, no. 1/2, pp. 96–105.
  17. Petrovic A., Khan S.D., Thurmond A.K. Integrated hyperspectral remote sensing, geochemical and isotopic studies for understanding hydrocarbon-induced rock alterations. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, vol. 35, pp. 292–308.
  18. Korobov D.S. Raspređenje rasseyanykh elementov v vodakh i porodakh neftyanykh mestorozhdeniy Saratovsko-Volgogradskogo povolzhya i ikh znachenie dlya poiskov nefiti [Distribution of trace elements in waters and rocks of oil fields of Saratov-Volgograd Volga region and their implications for oil exploration]. *Yadernaya geofizika*, 1963, pp. 222.
  19. Ozerova N.A., Pikovskiy Yu.I., Bagdasarova M.V., Gruzdeva M.A. Rtutnostnouglevodorodnykh gazov [Mercury content of hydrocarbon gas]. *Organicheskaya geokhimiya neftey, gazov i organicheskogo veshstva dokembriya* [Organic geochemistry of oil, gas and organic matter Precambrian]. Moscow, Nauka, 1981. pp. 59–65.
  20. Ignatov A.P., Borovchuk I.F., Borodin V.A. Rtut – indikator uglevodorodov pri geokhimiicheskikh poiskakh nefiti i gaza [Mercury is an indicator of hydrocarbons in geochemical prospecting of oil and gas]. *Doklady AN USSR*, 1989, vol. 306, no. 2, pp. 443–447.
  21. Gottikh R.P., Pisockiy B.I., Galuev V.I., Kaplan S.A. Deep structural-tectonic inhomogeneity of the crust and possible processes associated with oil and gas generation and oil and gas accumulation (geochemical aspect). *Otechestvennaya geologiya*, 2012, no. 2, pp. 3–14. In Rus.
  22. Kristiansson K., Malmqvist L. Trace elements in the geogas and their relation to bedrock composition. *Geoexploration*, 1987, vol. 24, no. 6, pp. 517–534.
  23. Kristiansson K., Malmqvist L., Persson W. Geogas prospecting: a new tool in the search for concealed mineralizations. *Endeavour*, 1990, vol. 14, no. 1, pp. 28–33.
  24. Sobolev I.S. On possibility of studying the elemental composition of snow cover for geochemical mapping of zones and areas of implementation of deep fluids (oil and gas exploration aspect). *Russian Geology and Geophysics*, 2013, no. 1, pp. 68–77. In Rus.
  25. Wang X. Nanoscale metals in Earth gas and mobile forms of metals in overburden in wide-spaced regional exploration for giant deposits in overburden terrains. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, vol. 58, no. 1, pp. 63–72.
  26. Bredikhin N.P. Osobennosti raspredeleniya khimicheskikh elementov v podpochvennoy atmosfere na Verkh-Tarskom neftyanom mestorozhdenii (Novosibirskaya oblast) [Features of distribution of chemical elements in subsoil atmosphere at Verkh-Tarskoe oil field (Novosibirsk region)]. *Problemy geologii i osvoeniya nedr: materialy XIX Mezhdunarodnogo simpoziuma imeni akademika M.A. Usova* [Problems of geology and mineral resources development. Proc. of the XIX International symposium named after academician M.A. Usov]. Tomsk, TPU Publ. house, 2015. pp. 218.
  27. Sokolov S.V., Volodko S.A., Yurchenko Yu.Yu. Methodical bases of innovative technology of forecast evaluation of closed areas for complex remote and ground geochemical methods. *Prospect and protection of mineral resources*, 2015, no. 6, pp. 30–37. In Rus.
  28. Sobolev I.S., Bredikhin N.P., Merkulov V.P., Orekhov A.N. Features of processing and interpretation of magnetic and lithochemical data while exploring oil and gas fields in Siberian platform conditions (by the example of Imbinskaya gas-bearing area). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2015, vol. 326, no. 4, pp. 6–18. In Rus.
  29. Wei X., Cao J., Holub R.F., Hopke P.K., Zhao Sh. TEM study of geogas-transported nanoparticles from the Fankou lead–zinc deposit, Guangdong Province, South China. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, vol. 128, pp. 124–135.

Received: 30 March 2016.

#### Information about the authors

**Nikolay P. Bredikhin**, postgraduate, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Igor S. Sobolev**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.