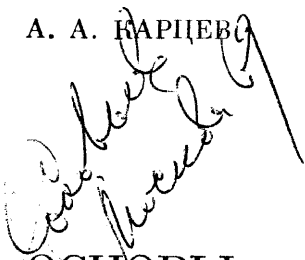


А. А. НАРЦЕВ



ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для студентов вузов, обучающихся по специальности «Геология и разведка нефтяных и газовых месторождений»



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»
Москва · 1969

Карцев А. А. **Основы геохимии нефти и газа.** М., изд-во «Недра», 1969 г., стр. 272.

В книге изложены основные вопросы геохимии нефти и газов. В объеме, необходимом для понимания основ геохимии нефти, приведены также сведения по геохимии углерода и органических соединений. Главное внимание уделено геохимическим закономерностям образования и превращения нефтей, начиная от стадии накопления автохтонных органических веществ в осадках и кончая преобразованием их в высшие продукты метаморфизма. Вопросы геохимии газов освещены преимущественно под углом зрения генезиса газов нефтяных и газовых месторождений. Кратко рассмотрены также вопросы нефтегазопищевой геохимии.

Книга рассчитана на студентов геолого-нефтяной специальности а также на работников научных учреждений и предприятий нефтяной и газовой промышленности.

Таблиц 57, иллюстраций 96, библиография 156 названий.

Рецензенты: кафедра геологии и разведки нефтяных и газовых месторождений Азербайджанского института нефти и химии и проф. Васильев Н. Б. (Московский университет).

ПРЕДИСЛОВИЕ

С момента выхода в свет капитального труда А. Ф. Добрянского «Геохимия нефти» (1948) прошло более 20 лет. За это время систематического изложения вопросов геохимии нефти на русском языке в печати не появлялось *. Уже одно это оправдывает издание данной книги. Кроме того, представление о содержании геохимии нефти (не говоря о геохимии газа) сейчас далеко не полностью совпадает с тем, которое было у А. Ф. Добрянского при составлении его монографии. За двадцать лет появилось много фактов и идей, относящихся к данной отрасли науки.

Автор попытался изложить основные (в его понимании) вопросы геохимии нефти и газа, не охватывая, конечно, полностью всего имеющегося материала. Вероятно, лучше освещенными оказались те разделы, которые являлись непосредственно областью его предыдущих исследований. Наиболее компилятивный характер носят главы, касающиеся геохимии газов, при составлении которых автору очень помогла монография В. А. Соколова «Геохимия газов земной коры и атмосферы» (1966).

Автор считает своим долгом выразить благодарность заведующему кафедрой геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ, профессору Н. Б. Вассоевичу и коллективу кафедры геологии и разведки нефтяных и газовых месторождений АЗИНЕФТЕХИМ в составе действительного члена АН АзербССР, профессора Ш. Ф. Мехтиева, профессора Б. И. Султанова и доцента А. С. Гаджи-Касумова, взявшим на себя труд просмотреть рукопись и сделавшим много ценных замечаний.

Автор будет благодарен также всем, кто укажет на имеющиеся в книге недочеты. Замечания просьба направлять в адрес издательства «Недра» (Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19) или в Институт нефтехимической и газовой промышленности им. Губкина (Москва, В-296, Ленинский проспект, 65) непосредственно автору.

* В 1967 г. на английском языке вышла коллективная монография *Fundamental aspects of Petroleum Geochemistry* под ред. Дж. Хобсона и У. Коломбо, а на французском — книга М. Луи (M. Louis) «Cours de Geochimie du Petrole».

ВВЕДЕНИЕ

Геохимия нефти еще не вполне оформившаяся научная дисциплина, хотя первая книга под этим названием вышла уже двадцать лет назад (А. Ф. Добрянский, 1948).

По недавнему определению М. Луи (Louis, 1967) — автора первого учебного руководства по геохимии нефти — подобно тому, как геохимия представляет приложение методов химии к изучению геологических явлений, геохимия нефти является приложением органической химии к геологии нефти.

Однако это изящное определение предмета геохимии нефти вряд ли можно считать достаточным. Более точно можно определить геохимию нефти как науку, изучающую формирование и преобразование химического состава нефтей в природе.

Но что такое нефть? В зависимости от подхода на этот вопрос можно дать несколько различных ответов. В данной книге, конечно, к этому вопросу нужно подойти с точки зрения геохимии.

Н. Б. Вассоевич (1967) сформулировал такое определение: «Нефть — это выделившиеся в отдельную фазу жидкие гидрофобные продукты процесса фоссилизации органического вещества, захороненного в субаквальных отложениях».

Данное определение дает правильное представление о природе нефти с геолого-геохимических позиций. Можно лишь заметить, что упоминание «гидрофобные» в данном случае излишне, так как только гидрофобные вещества в водонасыщенной среде литосферы могут выделиться в отдельную фазу.

Объекты геохимии нефти не только «готовая» нефть, но и вещества, из которых она образуется. Дело в том, что, хотя это и звучит парадоксально, формирование химического состава нефти происходит и еще до ее образования: важнейшие количественные соотношения между различными химическими структурами, характерные для той или иной нефти, могут возникать еще до выделения жидких веществ из органической массы, следовательно, до появления нефти как таковой. Отсюда вытекает, что геохимия нефти, помимо нефтей в залежах, обязана изучать также и все органические вещества в осадочной оболочке, находящиеся главным образом в дисперсном состоянии: в них то и идут процессы формирования

химического состава будущих нефтей. Затем геохимия нефти должна изучать также продукты природных превращений нефтей.

Из сказанного следует, что геохимию нефти можно рассматривать как часть науки о химии органических веществ в неживой природе — органической геохимии, а последняя вписывается в геохимию углерода, так как именно углерод служит определяющим началом всех органических соединений. Таким образом, геохимия углерода является как бы общим фоном для геохимии нефти.

Этими соотношениями и определяется структура данной книги: сначала излагаются общие вопросы геохимии углерода, затем вопросы органической геохимии, далее геохимии органических веществ в осадочных толщах и, наконец, уже геохимии нефтей, образующих залежи; т. е. изложение идет от более общих вопросов к частным, составляющим предмет геохимии нефти в узком смысле.

Отмеченная выше незаконченность оформления геохимии нефти как науки проявляется и в недостаточной четкости основных понятий. Это относится в первую очередь к понятию «битум». Важность данного вопроса видна хотя бы из того, что синонимом геохимии нефти еще сравнительно недавно была, пожалуй, «битуминология».

В понимании автора (близком к пониманию В. А. Успенского) к битумам относятся:

1) нафтиды, т. е. нефти плюс природные продукты их превращений;

2) нафтоиды — продукты природного пиролиза органических веществ (включая и нефтеподобные вещества). Резкого различия ни в генезисе, ни в составе между теми и другими нет. Поэтому характеристика высших нафтидов и нафтоидов дается совместно в гл. VII, следующей за изложением вопросов геохимии нефтей.

Некоторые выводы о генезисе нефтей и вопросы воздействия углеводородов на минеральную среду рассмотрены в гл. VII. Рассмотрение нефтей без углеводородных газов является неполным, но это диктуется некоторыми объективными обстоятельствами.

Нефть и газ, как известно, родственные полезные ископаемые, изучение которых обычно ведется совместно, в том числе и с геохимической позиции. В этом причины объединения геохимии нефти и геохимии газов и в данной книге.

Нефтяные залежи практически всегда содержат в том или ином виде газ, газовые залежи очень часто заключают какое-то количество газорастворенной нефти (конденсата).

Говоря о полезном ископаемом «газ», подразумевают горючие углеводородные газы. Именно они родственны нефти. Но геохимию газов можно понимать и иначе, значительно шире, так как вещества в газообразном состоянии весьма различного химического состава распространены повсюду в пределах Земли и вне ее. Более того,

в пределах залежей горючих газов, а иначе говоря, в составе газов промышленных залежей, имеются (иногда в значительном количестве) неуглеводородные газы, часто генетически совсем не связанные с углеводородами (углекислый газ, гелий, аргон и др.). В некоторых случаях эти газы имеют самостоятельное промышленное значение: гелий, сероводород, углекислый газ.

В сущности геохимия газов (в широком ее понимании) и геохимия нефти — это две различные науки, но геохимия углеводородных газов теснейшим образом связана с геохимией нефти.

Вопросы геохимии газов излагаются в двух специальных главах данной книги.

Прикладное значение геохимии нефти и газов весьма велико, причем доминирующее положение принадлежит применению ее фактов и положений при поисках месторождений. Поэтому в книге важное место занимает глава, посвященная нефтегазопроисковой геохимии. Другие прикладные вопросы изложены с предельной краткостью.

ГЕОХИМИЯ УГЛЕРОДА

Углерод — главный элемент нефти, в которой его содержание составляет от 83 до 87% вес. Углерод преобладает и в составе углеводородных газов. Нефть, углеводородные газы и родственные органические вещества играют важную роль в геохимии углерода. Все это создает тесные связи между геохимией нефти и геохимией углерода. Естественно, что для изучения геохимии нефти и газов (среди последних, помимо углеводородов, важнейшее место в природе занимает и двуокись углерода) необходимы хотя бы общие представления о геохимии углерода.

Углерод также и основа жизни. В биохимии, биогеохимии, органической геохимии ученые все время сталкиваются с фактами, относящимися к области геохимии углерода. Последняя, таким образом, охватывает очень широкие сферы естествознания. Понятно, что она привлекает внимание различных специалистов. Важность знания геохимии углерода для геологов-нефтяников несомненна.

§ 1. СВОЙСТВА АТОМА УГЛЕРОДА

Как известно, геохимия элементов, т. е. поведение их в Земле (так же как и космохимия — поведение их в космосе), определяется в первую очередь химическими и физическими свойствами атомов.

Углерод — элемент четвертой группы периодической системы (второго ряда), его порядковый номер (заряд ядра) 6, атомный вес 12,01.

В природе встречаются три изотопа углерода: C^{12} , C^{13} , C^{14} . Преобладание первого изотопа над остальными в природе подавляющее, поэтому средний атомный вес (с учетом распространения) почти не отклоняется от 12. О геохимии изотопов углерода сказано в конце гл. I.

Углерод почти всегда четырехвалентен. Очень важно для геохимии углерода, что атомы С могут соединяться друг с другом, причем, так как часть связей остается ненасыщенными (два атома не могут связываться более сложной связью, чем тройная), образуются сложные длинные цепи атомов. Такая особенность обуславливает огромное разнообразие соединений углерода и способность их молекул достигать очень крупных размеров. Это то и является фундаментом органической химии, необходимым условием жизни, а также и сущностью нефти.

Важное значение имеет направленность химических связей атома углерода в пространстве к вершинам тетраэдра. Тетраэдрическая структура придает особую стойкость молекулам (например, метана) и отдельным группам (например, метильным) внутри молекул.

В отличие от связей между двумя четырехвалентными атомами углерода, связи одного атома углерода с двумя двухвалентными атомами кислорода образуют полностью насыщенную молекулу двуокиси углерода. Это соединение очень устойчиво и, будучи образовано очень распространенными элементами, играет чрезвычайно важную роль в природе.

Таким образом, особенностями атома углерода предопределяется геохимическое значение его соединений, органических и неорганических (CO₂).

§ 2. РАСПРОСТРАНЕНИЕ УГЛЕРОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ В ПРИРОДЕ

Весовой кларк углерода в литосфере по А. Е. Ферсману (1955) 0,35% (включая гидросферу и атмосферу), по А. П. Виноградову (1962) 0,23%. По распространенности в земной коре углерод занимает десятое место, входя в третью декаду В. И. Вернадского. В составе Земли в целом углерод занимает, по А. Е. Ферсману, 13-е место, на его долю приходится 0,13%.

По данным акад. А. П. Виноградова (1962) среднее содержание углерода в магматических породах составляет: в ультраосновных (дунитах и др.) 0,01%, в основных (базальтах, габбро и др.) 0,01%, в средних (диориты, андезиты) 0,02%, в кислых (граниты, гранодиориты и др.) 0,03% и в осадочных породах 1,0%.

Основываясь на данных из работ Ферсмана, В. А. Успенский произвел подсчеты распределения углерода в геосферах, некоторые результаты которых даны в табл. 1.

Таблица 1

Распределение углерода по геосферам (Успенский, 1956)

Геосферы	Содержание углерода, % на безводную массу	Количество углерода, десятки трлн. т	Распределение углерода, %
Центральное ядро	0,03	500 000	20
Рудная оболочка	} 0,08	1 500 000	60
Перидотитовая и базальтовая оболочка			
Гранитная оболочка (включая стратисферу)	0,09	26 000	1,1
Стратисфера	1,43	18 100	0,75
Педосфера и пелосфера	4,70	22	0,001
Живое вещество	23,74	0,5	0,0002
Земля в целом	0,04	2 400 000	100,00

Как следует из табл. 1, подавляющая часть атомов углерода нашей планеты сосредоточена в ее глубинных частях. Однако для нас главный интерес представляет не эта подавляющая по массе, но пока недоступная и не имеющая непосредственного отношения к изучаемым нами процессам часть углерода Земли, а сравнительно небольшая его доля, которая сосредоточена во внешних оболочках, начиная с гранитной. Ничтожная доля углерода, заключенного в живом веществе, представляет исключительный интерес.

Новейшие данные по распределению углерода во внешних геосферах приводятся акад. А. П. Виноградовым (1967), согласно которым количество углерода составляет (в m): в организмах моря $n \cdot 10^{10}$, в организмах суши $3 \cdot 10^{11}$, в атмосфере $6,3 \cdot 10^{11}$, в океане $3,6 \cdot 10^{13}$, в залежах горючих ископаемых $6,4 \cdot 10^{15}$.

Из приведенных чисел следует, что массы углерода живого вещества и атмосферы примерно равны, масса же углерода гидросферы превосходит их на два порядка, а залежей горючих ископаемых — на четыре порядка.

В природе углерод находится частично в составе органических соединений, число которых чрезвычайно велико, но в основном (как это следует из приведенных выше данных) в форме различных неорганических соединений. Число неорганических минералов углерода достигает почти 200, из них большую часть составляют карбонаты. В числе неорганических минералов углерода известны: 1) самородные формы (алмаз и графит), 2) окислы (двуокись и окись), 3) карбонаты (кальцит, доломит и др.), 4) сложные карбонаты: карбонато-силикаты (канкринит и др.), карбонато-фосфаты (подолит), карбонато-гидроокислы (гидроталькит, пироаурит). В метеоритах и в виде единичных находок в породах земного происхождения встречены карбиды (муассанит, когенит).

На основании состава метеоритов и общих физико-химических соображений предполагается, что в центральном ядре и в рудной оболочке, или халькосфере (существование которой в настоящее время подвергается сомнению), углерод присутствует главным образом в свободном виде и отчасти в форме карбидов. Если эти гипотетические положения правильны, то очень большая масса углерода в пределах нашей планеты существует в таких химических формах, которые наблюдать непосредственно в природе приходится очень редко.

В магматических породах, равно как в газах вулканических извержений преобладающая часть углерода присутствует, насколько известно, в виде двуокиси, подчиненное место занимает окись углерода и метан. Двуокись углерода в магматических и метаморфических породах находится в виде микроскопических газовых включений (окклюдированное состояние).

Карбонаты в магматических породах занимают весьма скромное положение, концентрируясь главным образом в продуктах конечной

магматической кристаллизации, скарнах и т. п. В метаморфических породах господствующей формой существования углерода также является окклюдированная CO_2 . Но карбонаты являются существенными породообразующими минералами верхних метаморфических фаций (фашия зеленых сланцев и т. п.), образуя мрамор.

Значительное распространение в магматических породах имеет углерод в виде графита и в так называемой рассеянной форме, химическая сущность которой ввиду ничтожных концентраций не определена.

В осадочных породах, вообще относительно более богатых углеродом, чем магматические и метаморфические, основными формами нахождения этого элемента являются, с одной стороны, карбонаты, с другой — органические вещества. Карбонатный углерод составляет около $\frac{4}{5}$ всего углерода стратисферы, органический — около $\frac{1}{5}$. Последний представлен как рассеянной формой — дисперсные органические вещества в осадочных породах, — так и концентрированными образованиями — залежи углей, горючих сланцев, нефти. Относительно высокая концентрация органического углерода характерна для внешней пленки стратисферы, пограничной с гидросферой (пелосфера, т. е. свежееобразовавшиеся илы) и с атмосферой (педосфера — почва).

В гидросфере более 90% углерода представлено углеродом растворенных в воде карбонатов, гидрокарбонатов и CO_2 и лишь менее 9% относится к растворенным органическим веществам (Успенский, 1956).

В атмосфере практически весь углерод находится в виде двуокиси, составляющей, как известно, около 0,03% нижних слоев атмосферы.

Если двигаться еще дальше от центра Земли, то переходим в область космохимии углерода. Космохимические данные основаны на изучении метеоритов и спектральном анализе излучения космических объектов. Атомный кларк углерода для метеоритов (Сауков, 1966) составляет 0,07% вес. Для углерода метеоритов характерны свободная и карбидная химические формы, крайне редкие для геосфер Земли (см. гл. II).

По спектрам излучения углерод обнаружен в атмосферах планет, в кометах, звездах, туманностях. В атмосфере Венеры имеется много углекислого газа, на Юпитере, Сатурне, Уране, Нептуне — много метана (в газообразном или жидком состоянии).

Спектры комет показывают наличие углерода в виде таких соединений, как CN (метин), CH_2 (метилен), CN (циан), C_2 (дикарбон) и др., которые на Земле совершенно неустойчивы и могут существовать лишь в качестве свободных радикалов. Подобные же формы углерода констатированы в межзвездном пространстве (межзвездный газ) и в звездах, в том числе на Солнце.

Из этих данных следует, что космохимия углерода весьма отлична от его геохимии, во всяком случае от геохимии углерода внешних геосфер на геологической стадии развития Земли.

§ 3. КРУГОВОРОТ УГЛЕРОДА В ПРИРОДЕ

Общий круговорот углерода — геохимический цикл — в природе весьма сложен и распадается на ряд частных, примерами которых могут быть круговорот органического углерода и круговорот карбонатного углерода.

Схема общего геохимического круговорота углерода показана на рис. 1. На схеме показаны только главные направления миграции и геохимических превращений углерода в пределах Земли.

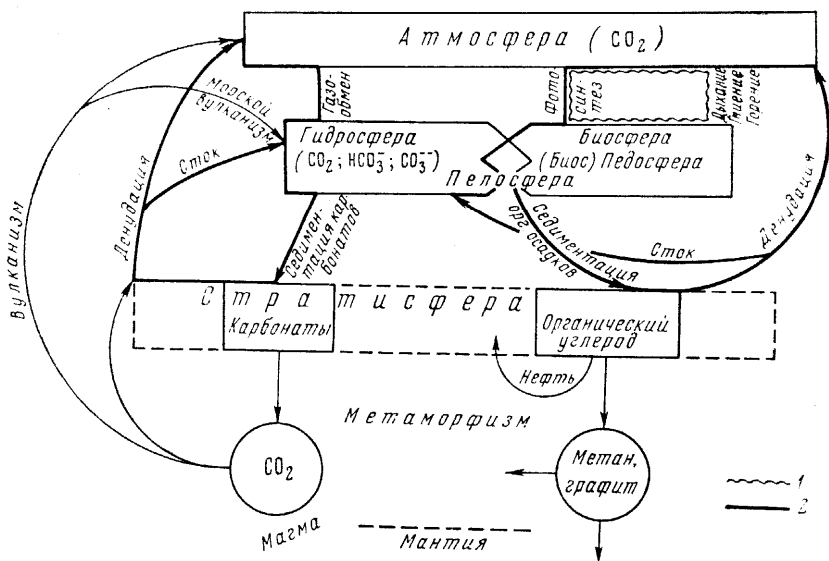


Рис. 1. Схема общего круговорота углерода в природе.

1 — жизненный цикл; 2 — денудационный цикл.

Рассмотрение геохимического круговорота углерода лучше всего начинать с атмосферы, так как именно для этой внешней оболочки Земли имеются наиболее точные данные. В атмосфере источниками двуокиси углерода служат: дыхание гетеротрофных организмов, гниение и горение органических веществ на суше, газообмен с гидросферой, выветривание пород, вулканизм; поступление углерода из космического пространства, по-видимому, не имеет существенного значения.

Запас углерода атмосферы расходуется в основном на фотосинтез в зеленых растениях суши и на газообмен с гидросферой. В последнем случае океан поглощает углекислый газ из атмосферы, когда равновесие между упругостью паров CO_2 воздуха и концентра-

цией растворенной CO_2 в морской воде сдвигается в сторону растворения.

Жизненный цикл. Углерод гидросферы теснейшим образом связан с углеродом атмосферы и также участвует в жизненном цикле (CO_2 — живое вещество), как и последний (фотосинтез осуществляется и водными растениями, а выделение двуокиси углерода в воду происходит также при дыхании гетеротрофов в океане). Таким образом, жизненный цикл охватывает живое вещество суши и моря, углекислый газ в атмосфере и растворенную углекислоту морской воды и осуществляется через фотосинтез, дыхание гетеротрофов и газообмен между атмосферой и гидросферой.

Однако нахождение углерода в гидросфере имеет свою особенность: через *карбонатное равновесие* ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$) часть углерода там выходит из жизненного цикла, давая начало карбонатной форме.

Живое вещество (биос) играет громадную роль в круговороте углерода внешних геосфер. Подсчеты показывают, что фотосинтез поглощает ежегодно около $n \cdot 10^{12}$ т двуокиси углерода (Соколов, 1948) и, следовательно, может исчерпать весь запас углерода в атмосфере уже за несколько лет, а в гидросфере за несколько тысяч лет (включая растворенные карбонаты). При дыхании гетеротрофных организмов выделяется, однако, гораздо меньшее количество CO_2 .

Процессы седиментации захватывают две основные геохимические формы углерода — карбонаты, выпадающие из морской воды, и органические остатки биоса суши и моря. По данным В. А. Успенского, fossilизируется лишь менее 1% годовой продукции органического мира. Эти остатки в виде различных органических соединений попадают в состав осадочных пород. Туда же поступают, частично как пороодообразующие минералы, карбонаты. Надо сказать, что при седиментации карбонатов живая материя принимает участие как энергетический фактор.

Денудационный цикл. Судьба карбонатной и органической форм углерода в стратисфере имеет как черты сходства, так и черты различия. Сходство проявляется при денудационных процессах: органический углерод окисляется, карбонаты же растворяются, причем в обоих случаях продуктом превращений оказывается CO_2 , поступающая в гидросферу и атмосферу. Следует отметить, что денудационные агенты в виде содержащих окислители подземных вод проникают и внутрь стратисферы, окисляя органические вещества и растворяя карбонаты; они же выносят из стратиграфии двуокись углерода.

Денудационный цикл углерода заканчивается возвращением элемента в атмосферу и гидросферу в виде двуокиси после прохождения через процессы седиментации и денудации осадочных образований, обусловленные колебательными движениями литосферы.

Длительность денудационного цикла по В. А. Успенскому — десятки миллионов лет.

В процессах диагенеза и катагенеза выступают геохимические различия органического и карбонатного углерода. Диагенетические и катагенетические процессы приводят к выделению из органических веществ некоторого количества двуокиси углерода, но главное направление превращения органических компонентов стратисферы (как дисперсных, так и представленных гомогенными массами) ведет к их расщеплению на газообразную, твердую и промежуточную жидкую (нефть) фазы. Карбонаты же в условиях стратисферы не претерпевают существенных изменений.

Метаморфический цикл. На стадии метаморфизма осадочных пород органический углерод представлен уже конечными продуктами своих превращений — метаном и графитом, причем при глубоком метаморфизме остается один графит, в некоторых специфических условиях (чрезвычайно высокие давления) частично трансформирующийся в алмаз. Карбонатный углерод постепенно под действием высоких температур переходит в форму CO_2 .

На стадии глубокого метаморфизма, как известно, уже теряются различия между породами осадочного и магматического генезиса. В метаморфических породах, как и в магматических, важнейшей формой нахождения углерода, как сказано выше, служит двуокись. При этом уже невозможно отличить CO_2 , появившуюся в результате разложения карбонатов при метаморфизме, от той, которая выделилась из магмы. Магматическая двуокись углерода сама может быть продуктом расплавления осадочных и параметаморфических пород и, следовательно, когда-то, возможно, прошла жизненный цикл.

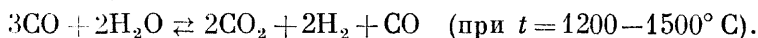
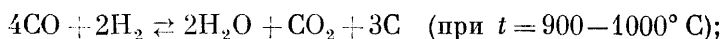
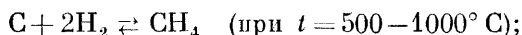
Метаморфический цикл углерода завершается в основном двумя путями. Первый заключается в денудации метаморфических и магматических пород в результате центробежных тектонических движений. При этом заключенная в породах двуокись углерода переходит в атмосферу и гидросферу. Конечные же продукты превращений органического углерода в виде графита и графитоподобных веществ играют резко подчиненную роль по сравнению с окисленной формой углерода, окисляются и сливаются с последней.

Второй путь завершения метаморфического (в широком смысле) цикла углерода — вулканизм, посредством которого двуокись углерода переходит из магмы в гидросферу и атмосферу. Сюда же относятся поствулканические процессы — углекислые подземные воды, выводят CO_2 в атмосферу и гидросферу через источники.

Длительность метаморфического цикла углерода определяется в сотни миллионов лет (Успенский, 1956).

В метаморфический цикл может, по-видимому, вовлекаться и эндогенный углерод, например из перидотитовых и базальтовых магм, возникающих за счет расплавления вещества соответствующих глубинных зон. Однако механизм миграции этой части углерода

пока недостаточно ясен, поскольку весьма гипотетическими остаются представления и о формировании различных типов магм. В зоне глубокого метаморфизма присутствует углерод как из внешних оболочек (в том числе прошедший жизненный цикл), так и из внутренних геосфер, при этом в одних и тех же химических и минералогических формах (свободный углерод в виде графита и алмаза, окись углерода, двуокись углерода, метан). Различные формы углерода могут там переходить из одной в другую, например в результате следующих реакций:



Интересно отметить, что путем, например, второй реакции могут образоваться жильные формы графита, наблюдаемые в массивах магматических и ортометаморфических пород, без какого-либо участия осадочных пород и углеводородов*.

§ 4. ИСТОРИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ УГЛЕРОДА

Геохимические формы, процессы миграции и превращения углерода, характер его общего круговорота и отдельных геохимических циклов на протяжении истории Земли не оставались постоянными. Описанная в предыдущем параграфе схема круговорота, характеризующая современную эпоху, неприложима к начальным этапам развития нашей планеты.

Начальная догеологическая стадия развития Земли, как известно, может быть охарактеризована только на базе различных космогонических гипотез и теорий. Поэтому геохимия углерода в догеологическую стадию представляется недостаточно ясно. Для этого периода развития нашей планеты следует говорить скорее о космохимии (см. выше), нежели о геохимии.

В начале геологической стадии развития Земли, т. е. когда сформировались уже главные геосферы — атмосфера, гидросфера, литосфера и глубинные части Земли (4—5 млрд. лет тому назад), по-видимому, основная часть углерода находилась либо в свободной форме, либо в виде карбидов и углеводородов (метан). В атмосфере того времени значительную роль, вероятно, играл метан (кислорода не было). Этот начальный период, соответствующий раннеархейскому

* Этот вопрос заслуживает внимания, так как по высказыванию В. Б. Порфирьева жильные графиты кристаллических пород фиксируют пути миграции древних «нефтей»; на самом деле эти образования не имеют никакого отношения к нефти.

(катархейскому) времени, представляет абиогенный этап истории углерода, когда жизни на планете еще не было. В течение данного этапа во внешних геосферах, где впоследствии возникла и развилась жизнь, углерод существовал сначала главным образом в виде метана, отчасти окиси, а затем также в виде двуокиси *. С появлением CO_2 в атмосфере геохимическая роль углерода стала весьма важной.

Под влиянием электрических разрядов (грозовых и тихих) и ультрафиолетовой радиации, которая в бескислородной атмосфере не задерживалась озоновым экраном, как это происходит сейчас, из метана и воды в катархее могли образовываться различные абиогенные органические соединения. Масса их, по мнению акад. А. И. Опарина (1968), была значительной. Они послужили основой возникновения жизни.

Возможно, сыграли роль и «готовые» абиогенные органические вещества, имевшиеся на захваченных Землей метеоритах, как считает, например, Б. Ю. Левин.

Жизнь возникла в архейскую эру около 3 млрд. лет назад, и это дало начало биогенному этапу в геохимической истории углерода и в истории Земли вообще. Геохимическая и геологическая роль углерода после возникновения жизни резко возросла.

Первичные организмы (зобионты) были по современным представлениям гетеротрофами, питающимися абиогенными органическими веществами. В процессе жизнедеятельности они выделяли двуокись углерода, обогащая ею атмосферу. Атмосфера в тот период, который может быть назван «гетеротрофным подэтапом» биогенного этапа развития Земли, была преимущественно углекислой по составу; кислорода в ней еще совсем (или почти совсем) не было *.

Углекислота в большом объеме выделялась вулканами, насыщала воды. Карбонаты находились полностью в растворенном состоянии. В осадках началось накопление биогенного органического углерода и, возможно, образование нефти.

Уже на «гетеротрофном подэтапе» существовали жизненный, осадочно-денудационный, метаморфический циклы углерода, но они сильно отличались от своего современного вида.

Существенное изменение геохимических условий произошло с появлением автотрофных фотосинтезирующих организмов. Начало нового «автотрофного подэтапа» геохимической истории углерода датируется пока весьма неопределенно: поздний архей — ранний протерозой. Развитие процессов фотосинтеза привело к замене углекислой атмосферы кислородной, появлению озонового экрана для ультрафиолетовой радиации, исчезновению абиогенных органи-

* По представлениям Г. Юри, А. И. Опарина, В. А. Соколова, в то время как Дж. Бернал, акад. А. П. Виноградов и в первичной атмосфере из форм углерода главное место отводят CO_2 (Возникновение жизни на Земле, 1959.)

ческих веществ, которые, вероятно, уже до этого во все возрастающей мере уничтожались гетеротрофами, а также к возникновению карбонатного осадкообразования. Геохимическая функция углерода еще больше возрастает, он становится важным порообразующим элементом (карбонаты).

Уже в конце протерозойской эры общий круговорот углерода, по-видимому, становится в основных чертах сходным с современным. Однако его эволюция продолжается и позже. Так, до девонского периода, ввиду еще слабого развития наземной растительности, поступление CO_2 к фотосинтезирующим организмам шло главным образом через гидросферу. Не было также образования крупных масс гомогенного органического вещества в осадках (углей). В связи с этим, начиная с палеозоя, возрастает количество органического углерода в массе всего углерода стратисферы (следовательно, и по отношению к карбонатному углероду): по В. А. Успенскому это количество для отложений палеозоя составляет 12,7%, для отложений мезозоя 27,6% и для кайнозоя 55,7%.

Можно считать, что «автотрофный подэтап» геохимической истории углерода, начавшийся в архее или протерозое, продолжался и всю последующую историю Земли.

Правда, можно говорить об особом культурном этапе геохимической истории, связанном с влиянием человека. Однако в геохимии углерода технический фактор в основном привел пока лишь к количественному изменению роли некоторых элементов круговорота, например к резкому увеличению перехода углерода в виде двуокиси в атмосферу (за счет сжигания органического углерода). Качественная структура геохимического круговорота остается той же, какой она была на биогенном этапе его истории.

§ 5. ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА

Распространенность в природе трех изотопов углерода резко различна: кларк C^{12} составляет 98,89%, кларк C^{13} 1,100% (по Ниру); количество радиоактивного изотопа C^{14} вообще совершенно ничтожно.

Соотношение $\text{C}^{12}/\text{C}^{13}$ в подавляющем большинстве природных веществ составляет 88—93. Основные данные о величинах этого соотношения представлены на диаграмме (рис. 2).

Решающее влияние на соотношение стабильных изотопов углерода оказывает несколько различное поведение изотопов в разных химических связях.

Соотношения изотопов выражаются обычно при помощи величин «приращения» δ какого-либо одного из пары изотопов:

$$\delta\text{C}^{13} = \left[\frac{(\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{обр}}}{(\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{ст}}} - 1 \right] \cdot 1000, \text{‰}$$

где $(\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{обр}}$ — величины, определенные для данного образца;
 $(\text{C}^{13}/\text{C}^{12})_{\text{ст}}$ — то же для выбранного стандарта.

Величины δC обычно положительные, если содержание более тяжелого изотопа в образце больше, чем у стандарта, и отрицательные — в обратном случае.

Из диаграммы (рис. 2) следует, что максимальные концентрации тяжелого стабильного изотопа углерода присущи веществам с кислородными связями углерода (карбонатам и CO_2), минимальные — веществам, в которых особенно развиты углерод-водородные связи (нефтям); в то же время вещество живых организмов, для которого характерны и те и другие связи, в определенной мере занимает промежуточное положение.

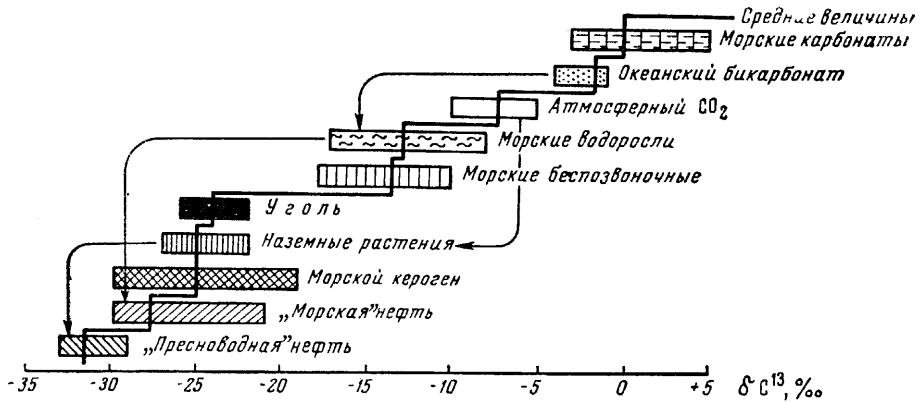


Рис. 2. Распределение стабильных изотопов углерода в природных образованиях (по Э. Дегенсу (1967) с дополнениями).

Наблюдаемые на диаграмме закономерности находят свое объяснение в процессах фракционирования изотопов при круговороте углерода в природе. Основное значение при этом имеет фракционирование при биофотосинтезе. При усвоении углерода живым веществом связывается преимущественно легкий изотоп C^{12} . В связи с этим вещество организмов и его производные (уголь, нефть и др.) на диаграмме сдвинуты в сторону меньших содержаний тяжелого изотопа C^{13} по сравнению с источниками усваиваемого организмами углерода — CO_2 и растворенными бикарбонатами.

Надо иметь в виду, что наземные растения усваивают углерод из атмосферы, а морские — из растворенных в морской воде бикарбонатов (показано на рис. 2 стрелками). В этом причина существенных различий в изотопном составе тех и других.

Соответственно нефти, образовавшиеся за счет морских и наземных организмов (на рис. 2 последние обозначены как «пресноводные»), т. е. находящиеся в отложениях пресноводных внутри-

континентальных бассейнов), отличаются на диаграмме друг от друга, а также и от исходных организмов (об этом см. также ниже). Обособление двух групп нефтей, связанных с разными биохимическими источниками, весьма важно, как одно из доказательств образования нефти из остатков организмов *.

Углекислый газ в атмосфере, который в существенной мере образовался за счет дыхания и распада организмов и их остатков, обогащен легким изотопом по сравнению с карбонатами. Бикарбонаты морской воды, образующиеся как за счет атмосферной двуокиси углерода, так и за счет растворения карбонатов преимущественно морского генезиса, по изотопному составу находятся между первой и последними.

Зависимость изотопного состава углерода дисперсного органического вещества осадочных пород и нефтей от фациальных условий осадкообразования хорошо показана Э. Мюллером (Müller, Wienenholz, 1967).

На рассмотренной диаграмме (рис. 2) показаны не все природные объекты, поэтому следует кратко остановиться также на некоторых других. Так, следует заметить, что графиты по отношениям изотопов C^{12} и C^{13} весьма разнообразны: одни из них приближаются к нефтям, другие — к карбонатам. Это не удивительно, если вспомнить совершенно различные пути образования графитов.

Интересные данные по изотопному составу эндогенного углерода Земли получены Э. М. Галимовым.

Изотопный состав углерода метеоритов связан с химическими формами этого элемента в них. Устанавливается зависимость изотопного состава суммарного углерода от его процентного содержания в метеорите: с увеличением концентрации углерода последний обогащается тяжелым изотопом, что сопровождается переходом от преимущественно карбидной формы нахождения к преимущественно графитной (Галимов, 1968). В общем диапазон отношения между изотопами довольно широк и существенно не отличается от того, что наблюдается для углерода земного происхождения.

Если не ограничиваться метеоритами, космохимия изотопов углерода имеет в своей сфере явления, совершенно непохожие на земные. Так, доказано, что углерод некоторых так называемых углеродных звезд в десятки раз богаче тяжелым углеродом C^{13} , чем углерод Земли.

Историческая геохимия изотопов углерода пока не разработана. Геохимическая эволюция изотопного состава углерода на Земле,

* Не все нефти, возникшие из осадков пресноводных, отличаются по составу углерода, но важно то, что выделяется характерная группа нефтей именно такого генезиса и такого состава.

по-видимому, включает те же основные этапы, что были рассмотрены выше, так как те же процессы возникновения жизни, фотосинтеза, карбонатообразования и т. п. оказывали главное влияние на фракционирование изотопов.

Радиоактивный изотоп углерода C^{14} представляет интерес для определения абсолютного возраста молодых геологических объектов (осадков возрастом не более 40 000 лет), для изучения геохимической роли технических факторов, в археологии.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Органическая геохимия занимается изучением распределения и преобразования органических соединений вне живой материи — в гидросфере, атмосфере, педосфере, целосфере, стратисфере, литосфере. Все известные объекты органической геохимии имеют своим источником живое вещество *. Поэтому в задачу органической геохимии входит прослеживание изменений компонентов живой материи после отмирания организмов, состав и преобразования которых при жизни относятся к сфере биохимии. До недавнего времени химическая диагностика органических веществ в неживой природе была примитивна. Возникновение органической геохимии следует относить к тому времени, когда в значительных масштабах стали идентифицировать определенные химические классы органических веществ и даже индивидуальные органические соединения в осадочных образованиях, природных водах и др. Сейчас число обнаруженных в неживой материи органических соединений, не считая нефтей, превышает 500 и продолжает быстро расти.

Рождение органической геохимии нашло свое выражение в организации специальных научных групп и симпозиумов, состоявшихся, например, в Милане в 1962 г., в Париже в 1964 г., в Лондоне в 1966 г. и в Амстердаме в 1968 г. Органической геохимией занимаются различные исследователи; она доставляет факты для познания генезиса горючих ископаемых, палеобиологии, изучения биохимической эволюции, геомикробиологии, гидробиологии, агрохимии и т. д. Органическая геохимия тесно переплетается с биогеохимией — наукой о геохимической роли организмов, о значении биохимических процессов для миграции различных химических элементов.

Особенно важна связь органической геохимии с геохимией нефти. С одной стороны, нефть представляет, пожалуй, наиболее изученное в химическом отношении образование в неживой природе, состоящее из органических соединений. С другой стороны, компоненты нефти происходят от тех веществ (в водах, осадках, породах), которые изучает органическая геохимия. Хотя геохимию нефти, ввиду специ-

* Историческая органическая геохимия свидетельствует о существовании в далеком прошлом (на абиогенном этапе развития Земли) абиогенных органических соединений.

фичности объекта, задач, истории, нельзя рассматривать просто как раздел органической геохимии (геохимия нефти, как научная отрасль, и сформировалась значительно раньше, чем органическая геохимия), для геохимиков-нефтяников знание органической геохимии и ее новейших достижений совершенно необходимо.

В последние годы появились первые сводные работы по органической геохимии (Манская, Дроздова, 1964; Дегенс, 1967). В этой главе излагаются наиболее общие вопросы органической геохимии, специфически нефтяные темы рассмотрены в следующих главах.

§ 1. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРИРОДЕ

Максимальная концентрация органических соединений наблюдается в веществе некоторых низших живых организмов, которое, если не считать воду, почти нацело состоит из них, а также в скоплениях преобразованных остатков живого вещества организмов — в торфах и сапропелях, углях и нефтях. В том или ином количестве они практически имеются в любой почве, любом осадке, любой осадочной породе. Находятся органические вещества и в магматических породах. Присутствуют органические компоненты и в метеоритах.

В нижних слоях атмосферы органические соединения представлены главным образом прижизненными защитными выделениями растений — так называемыми фитонцидами. Их количество в воздухе, например, молодых сосняков в жаркий день может достигать нескольких миллиграммов на 1 м^3 воздуха. В составе фитонцидов констатированы углеводороды (терпены), эфиры и некоторые другие классы органических соединений, но в целом состав их еще относительно мало изучен. Эти вещества придают воздуху различные растительные ароматы, а при высокой концентрации иногда образуют «голубую дымку». В качестве курьеза можно упомянуть: Уэнт считал, что нефть образовалась из этой «дымки».

Недавно Н. Д. Семеновым, Л. И. Немцовой и др. (1967) было проведено детальное исследование органических компонентов дождя и снега. По этим данным содержание нелетучего органического углерода в атмосферных осадках достигает 24 мг/л . Из числа отдельных классов соединений в наибольших количествах обнаружены углеводы (до 4 мг/л) и альдегиды (до $0,6 \text{ мг/л}$).

В гидросфере содержание органического вещества составляет несколько миллиграммов на литр, причем во внутренних морях оно обычно несколько выше, чем в океане. В заливах концентрация органического вещества достигает максимальных значений, например, в заливе Кара-Богаз-Гол более 50 мг/л (Дацко, 1959). Органическое вещество в гидросфере находится как в виде истинного, так и в виде коллоидного раствора и в форме взвеси. Например, по данным В. Г. Дацко, в Азовском море приходится органических веществ (в %): на долю истинного раствора — 66,

коллоидного раствора — 22, взвеси — 12. По вертикали в морских бассейнах органическое вещество распределено довольно равномерно, но все же книзу оно несколько убывает.

Состав органического вещества гидросферы весьма сложен. Главную роль играют, по-видимому, гумусовые вещества и жирные кислоты.

В реках содержание органического вещества в среднем выше, чем в океане. По данным Б. А. Скопинцева оно составляет не менее 20 мг/л. В равнинных реках резко преобладает растворенное органическое вещество над взвешенным, в горных — часто наоборот.

Основная масса органического вещества на Земле сосредоточена в осадочной оболочке.

П е д о с ф е р а или почвенный слой занимает количественно очень небольшое место в осадочной оболочке Земли, но почвы отличаются высоким содержанием органического вещества (почвенного гумуса) и интенсивностью процессов его преобразования. Среднее содержание гумуса в почвах всех типов, по подсчетам В. А. Успенского (1956), всего 1,23%, но в богатых почвах, например черноземах, оно бывает гораздо выше (до 30%).

Наземные почвенные горизонты в геологическом отношении обычно являются эфемерными образованиями, так как они очень редко захороняются. Совершенно другое дело их субаквальные аналоги — илы, образующие п е л о с ф е р у. Это родоначальники осадочных пород и потому их надо рассматривать совместно с последними.

Распределение органического вещества в о с а д о ч н ы х п о р о д а х, равно как и в заключенных в них подземных водах, имеет прямое отношение к геохимии нефти, а поэтому более подробно освещается в следующих главах.

Следует отметить, что в различных магматических и п о с т м а г м а т и ч е с к и х образованиях неоднократно фиксировались органические компоненты главным образом в виде нефти и битумов. Общей количественной характеристики этим проявлениям пока дать невозможно. Так как по своему характеру эти вещества близки к нефти, о них будет говориться ниже.

§ 2. ГЕОХИМИЯ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Поскольку практически все известные на Земле органические вещества имеют биогенную природу, химический состав живого вещества логично принять за руководящий признак при выделении основных типов природных органических соединений. Однако при таком подходе к изучению мертвой органической материи встречаются трудности: с одной стороны, слабая изученность и сложность состава органических остатков, позволяющая определять по большей части лишь «куски» (мономеры, функциональные группы и т. п.)

полимерных соединений, образующих основную массу вещества живых растений и животных и их отмерших остатков, с другой — наличие сложных новообразований, отсутствующих в живом веществе и играющих очень важную роль в неживом. Все же современное состояние органической геохимии позволяет делать попытки классификации природных органических соединений, исходя из состава живого вещества.

Основную массу вещества живых организмов, как известно, составляют (не считая воды): 1) белки, 2) углеводы, 3) липиды (жиры и воски), 4) лигнин. Присутствуют в подчиненных количествах, но имеют существенное значение также пигменты, витамины, смолы. Из геохимических органических новообразований наибольшее значение имеют вещества, называемые гуминовыми, а также битуминозные вещества, включающие углеводороды, смолы, асфальтены и др. Ниже рассматриваются перечисленные вещества с учетом их геохимической значимости.

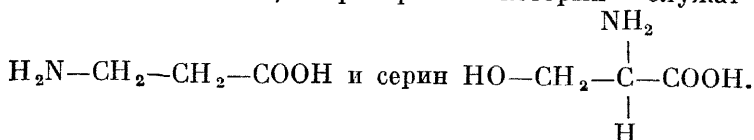
Белки после смерти организмов сохраняются, по-видимому, только в костях, раковинах и т. п. образованиях, где они защищены от контакта с микроорганизмами. Белок коллаген констатирован в ископаемых костях плейстоценового возраста, в ископаемом асфальтовом озере Ла-Бреа, штат Калифорния.

В отличие от высокополимерных соединений белков их мономерные структурные единицы — а м и н о к и с л о т ы, как выяснено исследованиями последних лет, широко распространены в неживой природе; свободные аминокислоты имеются и в живом веществе. В почвах установлено содержание аминокислот до 0,2 мг на 1 г почвы, в водах морей и озер — до 0,1 мг/л, в современных морских осадках — до 0,5 мг/л. В осадочных породах аминокислоты определены в остатках раковин моллюсков, костей рыб, кожи амфибий и, наконец, в остатках граптолитов (силур).

Часть ископаемых аминокислот связана с полимерами небелкового характера (гуминовыми веществами), часть находится в адсорбированном состоянии.

Из индивидуальных аминокислот в морской воде больше всего орнитина и серина (до 40%), а в осадках преобладают аргинин, лизин и β-аланин, хотя их нет в водах моря. В подземных водах много серина. В силурийских граптолитовых сланцах С. М. Манская и Т. В. Дроздова обнаружили глицин, аланин, пролин, валин, лейцин и некоторые другие аминокислоты.

По-видимому, наиболее устойчивыми являются нейтральные аминокислоты, примерами которых служат β-аланин

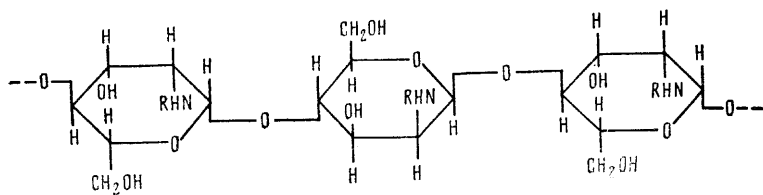


Основная масса аминокислот разлагается уже при раннем диагенезе.

Среди углеводов в живом веществе имеются как относительно простые соединения (сахара), так и полимеры. В озерных и морских водах преобладают простейшие углеводы — моносахариды (глюкоза, галактоза, манноза); общее содержание сахаров до 0,02 мг/л. В почвах, торфах и субаквальных осадках встречаются как моносахариды, так и олигосахариды (раffinоза, сахароза, мальтоза). В сапропелях углеводы составляют до 40% всего органического вещества. В древних отложениях почти нет свободных сахаров, но они присутствуют там в составе полисахаридов или в адсорбированном состоянии (возможно, в органо-минеральных комплексах).

К числу важнейших полисахаридов относятся целлюлоза, состоящая из нескольких тысяч мономеров-глюкоз, «гемичеселлюлозы», содержащие галактозы, маннозы и др., а также amino-полисахариды, например хитин. В морских осадках содержится до 3 мг/г сахаров, входящих в состав полисахаридов. В древних отложениях их количество не превышает 0,02 мг/г (т. е. около 0,1% всего органического вещества).

Хитин представляет собой производное целлюлозы с замещением гидроксильных ацетамидными группами. Формула хитина следующая:



Этот важнейший компонент скелета беспозвоночных животных, а также опорных тканей грибов встречен в палеогеновых отложениях (в остатках остракод, насекомых), а его «осколки» — аminosахара (глюкозамин, галактозамин и др.) — в древних породах вплоть до силурийских гранитолимитовых сланцев. Содержание аminosахаров в почвах и современных отложениях достигает 1 мг/л, а в древних — до 0,1 мг/г.

Липидные компоненты живого вещества, по мнению очень многих исследователей, играют особенно важную роль в образовании нефти. Из числа липидов в организмах наибольшее значение имеют жиры, т. е. эфиры, глицериды жирных кислот. Как белки при разложении дают аминокислоты, так жиры — жирные кислоты (R—COOH). Последние выделены из почв, торфов, осадков, пород, вод. В морской воде содержится до 100 мг/л жирных кислот, главным образом пальмитиновой и стеариновой (кроме того, в состав липоидной фракции входят жиры, стеролы, углеводороды). Эти же кислоты преимуще-

ственно констатированы и в осадках. В осадочных породах (вплоть до кембрия) жирные кислоты были определены в количествах до 0,01 % на органическое вещество.

Воски, представляющие собой эфиры высокомолекулярных спиртов, выделены из почв, торфов, углей. Это очень стойкие соединения, хорошо сохраняющиеся в породах.

К липидам примыкают растительные смолы и бальзамы (защитные выделения растений), а также углеводороды. Все эти вещества объединяются в группу *липоидов*. Растительные смолы устойчивы в ископаемом состоянии (янтарь).

Углеводороды в живом веществе обычно составляют не более $n \cdot 10^{-5} \%$, но в некоторых планктонных организмах их концентрации аномально высокие. Одни углеводороды играют в растениях роль пигментов (каротины), другие — защитных веществ бальзамов (терпены), биохимическая функция третьих недостаточно ясна. Наличие углеводородов установлено в почвах, торфах, субаквальных осадках, причем количество их обычно составляет тысячные доли процента на сухое вещество.

Липоиды, вместе с дериватами некоторых других компонентов органических остатков, дают начало битумоидной фракции осадочных пород (см. следующую главу).

Пигменты в живом веществе количественно занимают небольшое место, но вызывают повышенный интерес с геохимической точки зрения. Среди них надо выделить две химически совершенно различные группы веществ: 1) каротиноиды и 2) производные хлорофилла и гемина. Первые относятся к производным изопрена и представлены углеводородами — каротинами и кислородсодержащими соединениями, из которых следует назвать ксантофиллы. Каротиноиды установлены в почвах, водах, осадках (до плейстоценовых). Они содержатся в количестве около 0,1 % органического вещества осадков.

Сравнительно хорошо изучена геохимия другого класса пигментов — *порфиринов*. Это пиррольные производные сложного строения. В растениях они представлены хлорофиллом. В морской воде и в осадках наряду с хлорофиллом присутствует феофитин, продукт окисления хлорофилла, причем в осадках он уже резко преобладает над хлорофиллом (до 0,01 %). В древних отложениях, углях, нефтях содержатся уже металло-порфирины, образование которых можно на схеме представить так:

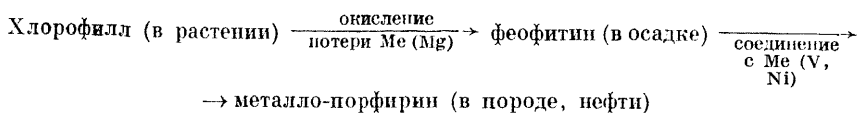


Схема количественного распределения важнейших биохимических компонентов в различных природных средах представлена на рис. 3.

Лигнин образует важнейшую (до 30%) часть вещества древесины высших растений и является высокополимерным соединением, построенным из мономеров фенилпропанового ряда. Лигнин, разрушаясь, дает в качестве «осколков» ароматические альдегиды, например, ванилин в ископаемой древесине, лигнитах.

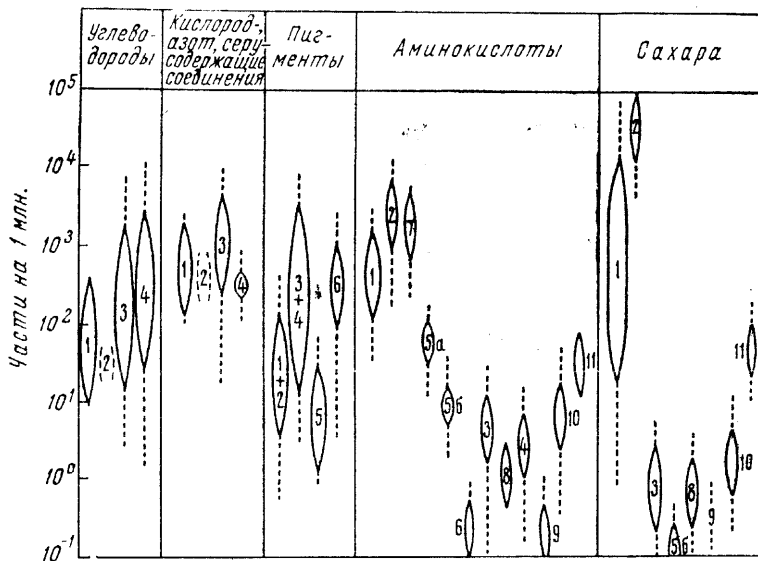


Рис. 3. Распределение важнейших классов органических соединений в геологических образованиях (Дегенс, Ройтер, 1967).

1 — современные осадки; 2 — почвы; 3 — глинистые породы; 4 — известняки; 5 — угли (а — третичного, б — палеозойского возраста); 6 — нефть; 7 — торф; 8 — роговики (кремнистые сланцы); 9 — поверхностные воды (речные, озерные, морские); 10 — нефтяные россыли; 11 — метеориты (хондриты).

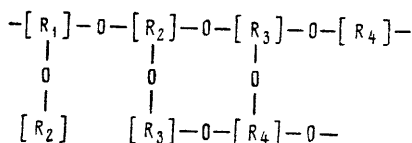
За счет главным образом синтеза из «осколков» лигнина идет образование такого важного компонента природного органического вещества, как гуминовые кислоты и родственные им соединения.

Важнейшей группой природных органических веществ являются гуминовые вещества. Это специфические органические компоненты почв, торфов, углей, осадков, пород, не содержащиеся в живых тканях, но образующиеся путем вторичного синтеза из относительно простых продуктов распада последних.

Гуминовые вещества подразделяются на гуминовые кислоты, фульвокислоты и «гумины». Подразделение это базируется на признаке растворимости, довольно условно и очень неточно отражает особенности химического состава. К гуминовым кислотам относят фракцию, растворимую в щелочах и осаждаемую из щелочного экстракта кислотами, к фульвокислотам — фракцию,

растворимую и в щелочах и в кислотах, наконец, к «гуминам» — нерастворимый остаток. В подзолистой почве, например, гуминовые кислоты составляют около 20% всего органического вещества (гумуса), фульвокислоты и «гумины» — соответственно 35 и 32%.

Гуминовые кислоты — высокомолекулярные соединения (гетерополиконденсаты), состоящие главным образом из ароматических ядер и гетероциклов (с азотом в качестве гетероэлемента) с большим числом периферических цепочек и различных функциональных групп (карбоксилы, гидроксилы, метоксилы, карбонилы, амины и др.). Был предложен ряд схем строения гумусовых кислот, пока еще в значительной мере гипотетических. Одна из последних схем — общая схема строения молекулы гуминовых кислот, предложенная Т. А. Кухаренко (1960), имеет такой вид:



При этом R — конденсированные ароматические системы (включая гетероциклы).

Гуминовые кислоты углей отличаются от почвенных и торфяных большей степенью конденсации и меньшим количеством функциональных групп.

Содержание гуминовых кислот (в % на органическое вещество) составляет: в почвах до 35, в торфах до 80 и сапропелях до 40.

Фульвокислоты отличаются от гуминовых кислот более низким содержанием углерода и азота и большим содержанием кислорода. «Гумины» в почвах, по-видимому, представляют собой органо-минеральные комплексы, образованные преимущественно гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Гуминовые кислоты из углей выделяют после предварительной кислотной обработки. «Гуминам» в углях соответствует вся остаточная нерастворимая часть.

По новейшим представлениям гуминовые кислоты и родственные им вещества получают главным образом из продуктов распада лигнина (полифенолов и др.) при участии аминокислот, «осколков» полиамидосахаридов и т. п. В результате дальнейших преобразований они образуют главные компоненты органических веществ пород, о которых речь будет идти в следующей главе.

§ 3. О ГЕОХИМИИ МЕТАЛЛО-ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Роль органических соединений в геохимии ряда металлов и других химических элементов (не считая главных элементов-органогенов — углерода, водорода, кислорода, серы и азота) в процессах

их миграции и концентрации значительна. Изучение этих явлений представляет большой теоретический и практический интерес, в частности для познания генезиса и поисков различных руд. Важно оно и для выяснения происхождения нефти.

Образование различных металло-органических соединений в природе может происходить как в живом веществе, так и в неживой природе.

В первом случае приходится иметь дело с биогеохимией элементов. Содержание различных химических элементов в живом веществе дано в табл. 2.

Таблица 2

Среднее содержание элементов
(кроме С, Н, О, S, N)
в живом веществе, % на живой вес
(А. П. Виноградов, 1954 г.)

Содержание	Элементы
$n \cdot 10^{-1}$	Ca, K, Si
$n \cdot 10^{-2}$	Mg, P, Na, Cl, Fe
$n \cdot 10^{-3}$	Al, Ba, Sr, Mn, B
$n \cdot 10^{-4}$	Ti, F, Zn, Rb, Cu, V, Cr, Br, Ge
$n \cdot 10^{-5}$	Ni, Pb, As, Co, Li, Mo, Y, Cs

Кроме перечисленных в табл. 2, в организмах обнаружены и некоторые другие элементы, но определить их средние содержания пока не удалось.

Следует заметить, что среднее содержание элементов в живом веществе еще не определяет роль организмов в геохимии этих элементов. Более существенно, что отдельные типы, классы, роды, виды растений и животных являются концентраторами определенных элементов. Так, асцидии содержат V в количестве до 1% на сухой вес, в бобовых расте-

ниях (лупин, клевер и др.) содержится до $n \cdot 10^{-3}\%$ Mo (в основном в семенах и луковичах), в медузах количество Cu достигает почти $n \cdot 10^{-2}\%$ и т. д.

Накопление некоторых металлов в организмах может приводить после отмирания этих организмов и захоронения их остатков к концентрации соответствующих элементов в органическом веществе почв и осадков, углей, нефтей (например, ванадий).

Другой путь концентрации металлов в природных органических соединениях — адсорбция веществами (например, типа гуминовых кислот) из растворов с образованием комплексных металло-органических соединений. Такие процессы происходят в почвах, торфах, морских осадках, водоносных коллекторах и др. Известны результаты этих процессов в виде ассоциаций урана и германия с гумусовыми кислотами (гуматы U) в углях, комплексов гуминовых кислот и фульвокислот (гуматов) с железом и др.

Связывание металлов с воднорастворимыми органическими веществами (а также с нефтями) способствует миграции этих элементов.

Изучение геохимии металло-органических соединений имеет важное значение для выяснения происхождения нефти, в которой почти всегда эти соединения присутствуют.

§ 4. ИСТОРИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Проблемы исторической органической геохимии, т. е. закономерностей изменения в распределении, составе и превращениях органических веществ в ходе развития Земли, еще почти не разрабатывались. Проводились лишь некоторые теоретические и экспериментальные исследования, направленные на выяснение процессов возникновения жизни.

Представляется несомненным, что геохимическая история органических соединений на Земле делится на **абиогенный** этап, предшествовавший возникновению жизни, и последующий **био-генный** этап.

А б и о г е н н ы й э т а п. Первичные абиогенные органические вещества возникали в катархейское время из неорганических соединений. Это подтверждается рядом экспериментов, в которых из метана, аммиака, цианида и воды получали (при помощи электро-разрядов, нагревания до 100°C и т. п.) карбоновые кислоты, аминокислоты (глицин и др.), пуриновые основания (аденин). В дальнейшем эти и подобные им органические соединения дали начало множеству других, в том числе более сложных.

Дж. Бернал (1959) предложил следующую гипотетическую схему абиогенной органо-химической эволюции (рис. 4). Он предполагает, что сахара, жиры, стерины образовались при дезаминировании первичных азотистых соединений (пуринов, пиримидинов и др.). Следует иметь в виду, что, хотя в целом схема отражает абиогенную эволюцию органических молекул, последние этапы на схеме, возможно, уже отвечают биогенной стадии.

Органические соединения абиогенного этапа, как считает большинство исследователей, накапливались преимущественно в океане, представлявшем тогда, по образному выражению Н. Пири, «протобиотический бульон», в котором и происходило возникновение первичных организмов — эобионтов. Этот «бульон» по мере возникновения жизни «съедал самого себя», т. е. эобионты-гетеротрофы потребляли находившиеся там абиогенные органические соединения.

По мнению некоторых ученых, важнейшее значение для протобиотических процессов и возникновения жизни имели донные осадки (целосфера), где существенную роль мог играть минеральный катализ. Заслуживает внимание предположение Э. Дегенса (1967), что уже в океане абиогенного периода из примитивных органических молекул возникали сложные комплексы типа гуминовых веществ, которые осаждались в виде органо-минеральных смесей.

От абиогенного этапа в отложениях вероятно остались органические вещества, но вряд ли они сохранились до нашего времени, так как осадочные породы катархейского периода претерпели ультраметаморфизм. Судить о первоначальном характере органических

компонентов этих пород трудно, но возможно, что в основных чертах (преобладание веществ гуминового типа) они не очень резко отличались от соответствующих более поздних, уже биогенных образований.

Биогенный этап. В дальнейшем на этом этапе развития Земли изменения в геохимии органических веществ, по-видимому,

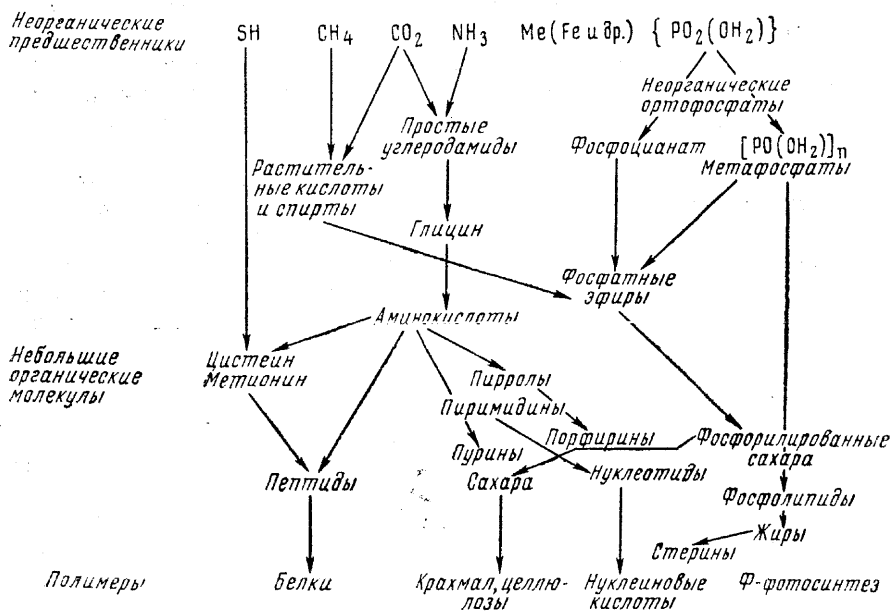


Рис. 4. Схема абиогенной органо-химической эволюции (Бернал, 1959).

были связаны главным образом с освоением организмами новых мест обитания (преимущественно постепенное продвижение растений из моря на сушу) и с биохимической эволюцией. Освоение новых биотопов и возникновение новых биоценозов влияли на количественное распределение органических веществ в различных обстановках (море и водоемы суши, педосфера, атмосфера и др.), а в связи с биохимической эволюцией — в какой-то мере и на качественное разнообразие органических соединений: например, появление древесной растительности в палеозое привело к росту относительного значения лигнина как первоисточника некоторых органических соединений. Вопросы исторической биохимии еще очень мало изучены.

Техногенный этап. В настоящее время можно говорить и об этом новом этапе геохимической истории органических соединений. Особенно в последнее время природные среды (атмо-

сфера, гидросфера и др.) наполняются множеством органических веществ искусственного происхождения (нефтепродукты, отходы химических производств и др.).

§ 5. ОБ ОРГАНИЧЕСКОЙ КОСМОХИМИИ

Факты органической космохимии дает пока лишь изучение метеоритов. Изучение органических компонентов метеоритов относится уже к сфере органической космохимии.

Органическое вещество присутствует в метеоритах типа «углистых хондритов». Содержание его в метеоритах этого типа, по данным

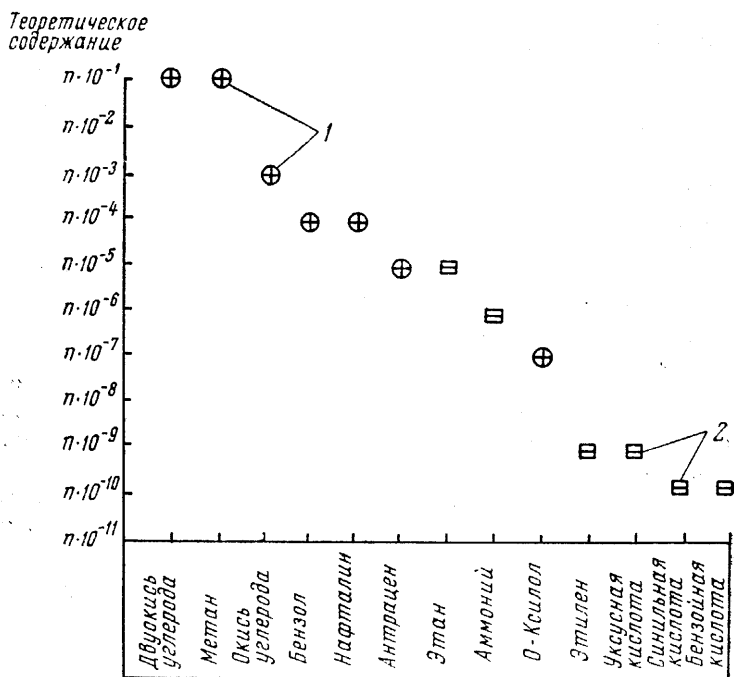


Рис. 5. Схема сопоставления теоретических концентраций индивидуальных органических соединений с их наличием в метеоритах по материалам Студьера, Хаятсу и Андерса (Studier, Hayatsu, Anders, 1965).

1 — наличие в метеоритах; 2 — отсутствие в метеоритах.

Г. П. Вдовыкина (1967), в среднем около 5%. Так же как в осадочных породах, органические компоненты в метеоритах состоят из нерастворимого высокомолекулярного вещества и подчиненного количества битумов. Различными методами спектроскопии и спектрометрии констатировано присутствие ряда ароматических углеводородов (бензола, толуола, антрацена, перилена и др.), карбонильных

и гидроксильных групп, азотистых циклических соединений, хлорпроизводных и др. (Вдовыкин, 1967; Studier, Hayatsu, Anders, 1965).

В отличие от земных органических веществ, для органического вещества метеоритов характерны, по Г. П. Вдовыкину, такие признаки: отсутствие оптической активности, отсутствие порфиринов, наличие среди азотистых соединений производных триазина, высокое содержание хлора (до 3%), наконец, повышенное содержание тяжелого изотопа углерода C^{13} . Все это говорит об абиогенной природе веществ. На Земле же абиогенные органические вещества достоверно не установлены.

По данным исследований летучих органических веществ в метеоритах (Studier, Hayatsu, Anders, 1965) эти вещества по своему составу отвечают равновесной смеси, образовавшейся в газовой среде из элементов С, Н, О и S. Сопоставление теоретических концентраций индивидуальных соединений в такой смеси, вычисленных на ЭВМ, с содержанием этих соединений в метеоритах показало хорошее совпадение (рис. 5).

Наблюдаются и такие своеобразные черты органических компонентов метеоритов: отношение концентраций метана и этана превышает 1000, а углеводороды C_6-C_{10} представлены почти исключительно ароматическими.

Эти факты органической космохимии представляют большой интерес. Во-первых, они указывают на абиогенный характер органического вещества метеоритов и, следовательно, дают эталон достоверно абиогенного природного органического вещества, пока не найденный среди земных образований. Во-вторых, они показывают, что абиогенные органические образования по своему составу принципиально отличны от нефтей, которые, как известно, представляют неравновесные системы (см. гл. V). Следовательно, нефти совершенно непохожи на органические вещества, образовавшиеся без участия жизни.

ГЕОХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СТРАТИСФЕРЕ

Органические вещества присутствуют практически во всех осадочных образованиях — от только что отложившихся осадков до древних сланцев, подвергшихся значительному метаморфизму. Мы встречаем в отложениях любого возраста сингенетичные органические компоненты, отложившиеся вместе с вмещающими их слоями, и эпигенетичные, проникшие в эти слои извне, после их образования. Приходится также различать автохтонные органические вещества, находящиеся в первичном залегании, и аллохтонные, переместившиеся из места своего первоначального нахождения; среди последних могут быть как сингенетичные по отношению к вмещающему слою (т. е. переместившиеся лишь в узких пределах данного слоя), так и эпигенетичные. Нефти и их производные относятся исключительно к аллохтонным образованиям.

Органические вещества в осадочных образованиях находятся как в дисперсной, так и в концентрированной формах, между которыми есть и переходы. Дисперсное органическое вещество содержится почти во всех осадочных породах. Концентрированные формы автохтонного органического вещества представлены углями и горючими сланцами, аллохтонного — залежами нефтей и скоплениями продуктов превращения последних (асфальтами, асфальтитами и др.).

В этой главе речь пойдет преимущественно о дисперсных автохтонных органических веществах; нефти и их производные послужат предметом обсуждения в следующих главах. Угли и другие концентрированные формы автохтонных органических веществ представляют значительный интерес для геохимии нефти, тем более, что между концентрированной и дисперсной формами имеются переходы. Следует уделить внимание дисперсным аллохтонным органическим компонентам пород, возникающим в результате дифференциации сингенетичного органического вещества на неподвижную и подвижную части и эмиграции второй.

Органические вещества, находящиеся в осадках и осадочных породах, химически изучены относительно слабо. Так, распределение основных классов органических соединений, упоминавшихся в предыдущей главе (за исключением, пожалуй, гуминовых веществ), еще недостаточно выяснено. Основная масса автохтонных органических осадочных образований состоит из веществ весьма сложной

структуры, с трудом поддающихся химическому изучению. Главное внимание уделяется растворимой части — битумоидам (соответствующим липоидам живого вещества), к которым относятся углеводороды, т. е. наиболее близкие к нефти компоненты сингенетических органических веществ.

Кроме химических методов для изучения геохимии органических веществ стратисферы большое значение имеют петрографические методы, выявляющие взаимоотношения с минеральной частью отложений, а также пространственные взаимоотношения между некоторыми разнородными компонентами органического вещества.

Особый вопрос составляет изучение органических веществ, растворенных в водах, заполняющих замкнутые поры пород.

§ 1. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СТРАТИСФЕРЕ

Общая масса органических веществ в осадочных отложениях по различным оценкам составляет $n \cdot 10^{15}$ — $n \cdot 10^{16}$ т (Соколов, 1965), подавляющая часть этой массы представлена дисперсным органическим веществом, в основном сингенетичным и автохтонным.

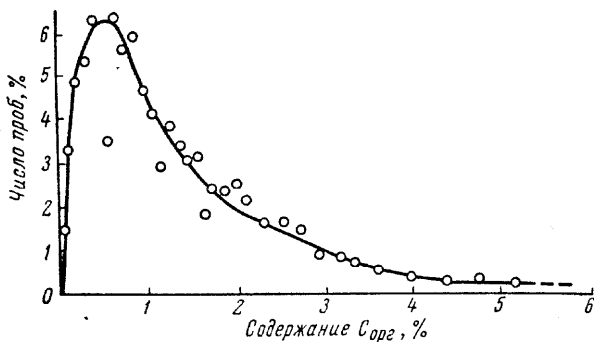


Рис. 6. Частотная кривая распределения органического углерода в осадочных породах (Р. Trask, Н. Patnode, 1942).

Масса углей в залежах равна $1/500$ этого количества или даже меньше, масса нефтей меньше, по крайней мере, еще на целый порядок.

Количество дисперсного органического вещества в различных осадочных породах неодинаково. Среднее содержание органического углерода ($C_{орг}$) в обычных осадочных породах составляет по данным Н. Б. Вассоевича около 0,6% (Вассоевич, Высоцкий и др., 1967). На рис. 6 приведена вариационная кривая распределения органического углерода в осадочных породах, построенная по данным 7052 образцов разного типа.

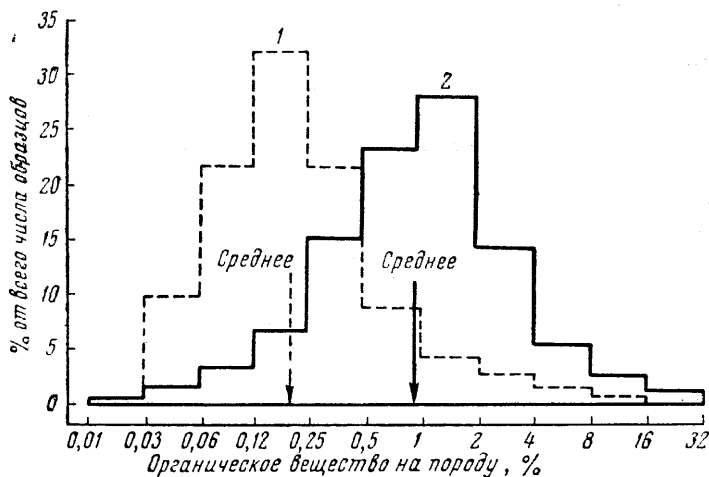


Рис. 7. Гистограмма частот распределения органического вещества в глинистых и карбонатных породах (Gehman, 1962).

1 — известняки (461 образец); 2 — глины (1366 образцов).

Разные авторы предлагают различные коэффициенты пересчета величины $C_{орг}$ на величину содержания всего органического вещества. Дж. Хант провел специальные детальные исследования, на основе которых предложил величину коэффициента 1,22. Вообще говоря, величина пересчетного коэффициента должна зависеть от степени метаморфизма и от исходного типа органического вещества.

Средние содержания дисперсного органического углерода для различных типов пород, по Н. Б. Вассоевичу (Вассоевич, Высоцкий и др., 1967), составляют (в %): для глинистых пород 0,9, карбонатных 0,2, песчаных 0,2.

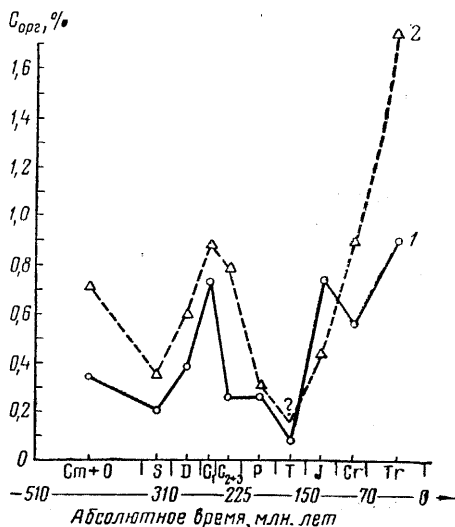


Рис. 8. Содержание органического углерода в осадочных породах различного возраста (из книги В. А. Соколова, 1965).

1 — Русская платформа (по данным А. Б. Ронова); 2 — Северная Америка (по данным Траска и Патнода).

Гистограмма логарифмического распределения содержаний органического вещества в глинистых и карбонатных породах по большому числу анализов показывает сходные величины (рис. 7).

В целом устанавливается такая закономерность (по Н. Б. Васcoeвичу): содержание органического вещества в осадочных породах падает по мере уменьшения в них количества глинистых частиц и увеличения как песчано-алевритового, так и карбонатного материала.

Имеются данные о количественном распределении органических веществ в осадочных отложениях различного геологического возраста. На рис. 8 представлены кривые, характеризующие такое распределение на Русской платформе и в Северной Америке. Обе кривые весьма сходны, на обеих намечаются два четких минимума, приуроченных к силуру и триасу. Ввиду обширности районов, характеризующихся этими материалами, и сходства последних можно полагать, что кривые отражают планетарные условия.

§ 2. О СОСТАВЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ФОРМ ОСАДОЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (УГЛЕЙ, ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ)

Из органических веществ в осадочной толще лучше всего изучены ископаемые угли. Главные различия в составе углей (как и других органических веществ стратисферы) определяются составом исходного материала и степенью метаморфизма (катагенеза).

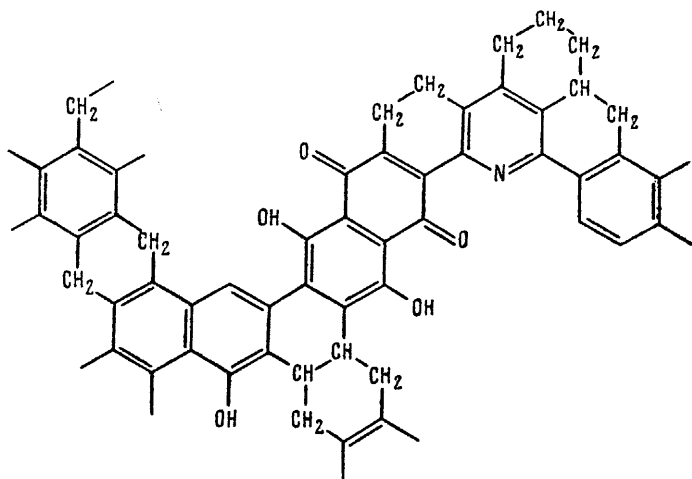
По составу исходного материала, во многом определяющего тип угля, различаются два основных класса — гумолиты и сапролиты (сапропелиты). Третий класс — литобиолиты — играет гораздо меньшую роль; угли этого типа тяготеют по ряду свойств к сапролитам. Существуют и смешанные типы углей — гумусово-сапропелитовые.

Гумолиты обязаны своим происхождением высшим растениям и формировались в условиях болот, паралического или лимнического типа. Сапропелитовые угли формируются за счет низших растений, главным образом низших водорослей, в озерных условиях.

По химическому составу гумолиты существенно отличаются от сапролитов. Сапролиты гораздо богаче продуктами превращения липидов и поэтому содержат больше водорода. При перегонке до 500° С (швелевании) они дают много жидких горючих продуктов (именуемых первичным дегтем), внешне похожих на нефть.

Представление о химической структуре основной массы углей носит пока только довольно общий характер. Для гумусовых углей известно, что основная часть атомов углерода образует ароматические ядра, содержащие в среднем до трех конденсированных колец; значительная часть неароматического углерода образует гидроароматические кольца. Однако сочетание и пространственное расположение названных компонентов может быть различным.

Предполагаемая химическая структура сегмента вещества каменного угля по П. Джайвену (P. Given, 1964) имеет следующий вид:



Что касается сапропелитов, то недавно получены данные о том, что органическое вещество этого типа на 60—80% сложено полиметиленовыми структурами.

Наибольшую массу ископаемых углей образуют гумолиты. Запасы сапролитовых углей во много раз меньше. Однако роль сапропелевого органического вещества возрастает по мере снижения концентрации углерода в отложениях. Горючие сланцы, в отличие от углей, уже в большей своей части являются сапропелитами. Сдвиг в сторону сапролитового вещества еще больше для дисперсных органических компонентов осадочной толщи. Среди морских (резко преобладающих в стратиффере) и озерных отложений гумусовые органические вещества пользуются сравнительно малым распространением. Это объясняется весьма широким развитием планктона в водоемах и его доминирующей ролью в питании осадков органическим веществом.

Преобразование вещества углей, происходящее в стратиффере главным образом под действием повышенных температур, приводит к возникновению целой гаммы их разновидностей — так называемых марок углей, отличающихся по составу и свойствам.

Наиболее удобным и объективным показателем степени метаморфизма (катагенного преобразования) органического вещества в осадочной толще оказалась отражательная способность одного из петрографических компонентов углистого вещества — витринита. На рис. 9 показан пример зависимости этого параметра (R^a) от глубины залегания угля для Лотарингского бассейна.

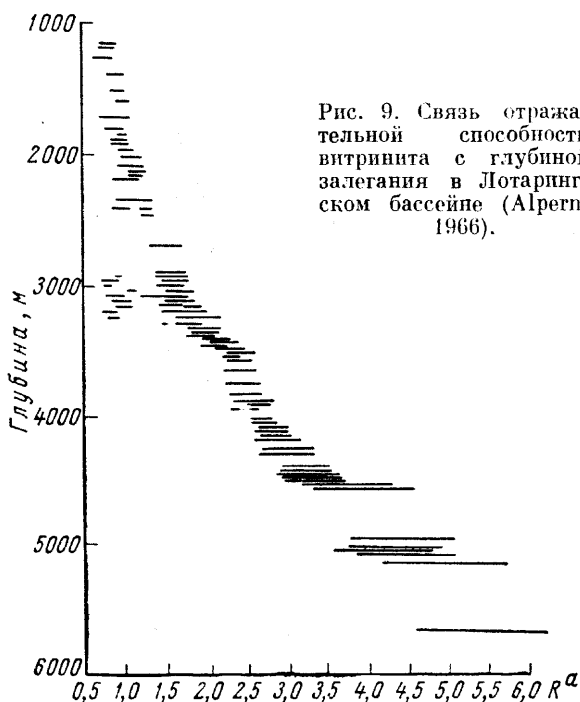


Таблица 3

Превращение углей в геохимических зонах стратисферы по И. И. Аммосову (Аммосов, Калмыков и др., 1967) и Н. Б. Вассоевичу (Вассоевич, Высоцкий и др., 1967)

Геохимические зоны (стадии литогенеза)	Температура, °С	Угли	R ^a
Диагенеза начального конечного	10—20	Горфы	58
		Бурые землистые (Б ₁) » плотные (Б ₂₋₃)	65
Катагенеза начального (протокатагенеза) среднего (мезокатагенеза)	65—100	Длиннопламенные (Д)	73
	100—200	Газовые (Г) Жирные (Ж) Коксовые (К)	80 88 94
конечного (апокатагенеза)	200—300	Паровично-спекающиеся (ПС)	102
		Тощие (Т)	111
		Полуантрациты (ПА)	120
		Антрациты (А)	130
Метаморфизма (метагенеза)	300	Графиты	

В табл. 3 схематически показана связь углей разных марок (гумолитов), отражающих степень метаморфизации органических веществ в осадочной толще, с общими условиями в этой толще.

Сравнение характера изменения углей и дисперсных органических веществ при катагенезе пород показало идентичность их метаморфизации. Принципиальное сходство органических веществ в рассеянных и концентрированных формах их нахождения в стратисфере открывает большие возможности для использования достижений петрологии углей в решении задач геохимии нефти. Это хорошо показано работами И. И. Аммосова и некоторых других исследователей (Г. М. Паршарова, К. А. Черников).

§ 3. СОСТАВ ДИСПЕРСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СТРАТИСФЕРЕ. НЕРАСТВОРИМАЯ ФРАКЦИЯ, ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ *

Дисперсные органические вещества присутствуют в осадочных образованиях в виде микропрослоев, линзочек, вкраплений, детрита, мелкодиспергированного материала, прожилков и т. п. Часто можно проследить пространственное размежевание разнородных типов органического вещества. Такие наблюдения за текстурами и структурами органических компонентов пород можно проводить при помощи микроскопа, а иногда и невооруженным глазом.

Обычно изучение состава дисперсных органических веществ идет при помощи разделения их на фракции, но важное значение имеют химические методы и петрографические исследования органического вещества в целом.

Состав дисперсных органических веществ изучается главным образом путем разделения их на следующие фракции:

1) битумоиды, растворимые в нейтральных органических растворителях;

2) гуминовые кислоты, извлекаемые (после кислотной обработки) водной щелочью;

3) нерастворимое остаточное вещество (кероген).

Принятая в настоящее время схема определения фракционного (группового) состава органического вещества приведена на рис. 10. По этой схеме выделяется еще дополнительная фракция связанных битумоидов.

Выход фракции битумоидов варьирует от небольших долей процента до 10—15% на все дисперсное органическое вещество. Нерастворимая часть составляет от 40 до 100%, обычно не менее 80%.

Фракционный (групповой) состав органических веществ может изображаться в виде различных диаграмм (рис. 11, 12).

* Битумоидная фракция подробно рассматривается в § 4.

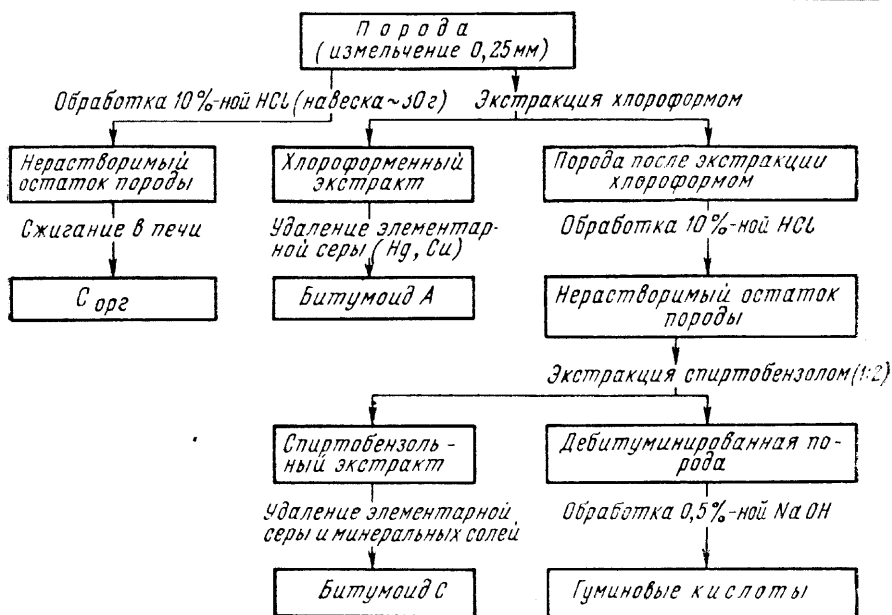


Рис. 10. Унифицированная схема определения группового состава органического вещества (1966).

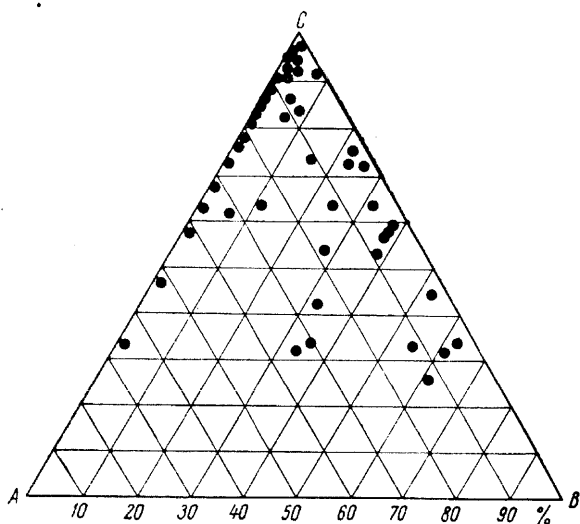


Рис. 11. Тригонограмма группового состава дисперсного органического вещества по Ю. Н. Петровой (Петрова, Карпова, Касаткина, 1958).

A — битумоид (100%); B — гуминовые кислоты (100%); C — остаточное вещество (100%).

Гуминовые кислоты. В составе этой фракции органических веществ осадков и пород могут быть компоненты, образующиеся сразу после распада исходных биогенных продуктов (в водах бассейна седиментации, в свежих осадках), постепенно исчезающие, теряющие карбоксилы и другие функциональные группы по мере карбонизации органического вещества. Сюда же относятся компоненты, возникающие в результате вторичного окисления органического вещества при выветривании пород. Если породы не подвергались вторичным процессам окисления, выход фракции гуминовых кислот постепенно сокращается с увеличением возраста и глубины залегания.

Четких критериев для различения гуминовых кислот первичного и вторичного происхождения пока не выработано. М. Ф. Двали (1963) предположил, что накопление гуминовых кислот в отложениях происходит также при превращении органического вещества в результате перераспределения кислорода.

Следует иметь в виду, что при анализе во фракцию гуминовых кислот попадают частично и такие компоненты органического вещества, как аминокислоты и углеводы (см. гл. II).

По предложению Н. М. Караваева, К. Ф. Родионовой и др. аналоги гуминовых кислот в сапролитах называют сапропелевыми кислотами.

Нерастворимое вещество. Фракция нерастворимого остаточного вещества, составляющая обычно основную, а часто подавляющую часть всего органического вещества в осадках и породах, наименее изучена. Изучение этой фракции затруднено ее основным свойством — нерастворимостью. Нерастворимое органическое вещество может быть выделено из породы, как правило, лишь при обработке ее плавиковой кислотой (в смеси с соляной), разрушающей всю минеральную часть; плавиковая кислота влияет на органическое вещество несущественно.

Выделенное таким образом нерастворимое органическое вещество может далее подвергаться элементарному анализу, определению в нем «летучего» углерода и другим испытаниям, а также углепетрографическому изучению. Определение «летучего» углерода и функциональных групп, равно как и углепетрографическое изучение, можно проводить и для органического вещества породы в его природном состоянии, т. е. для породы в целом без разрушения ее.

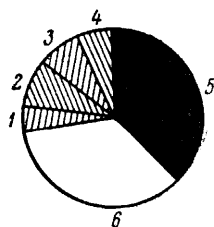


Рис. 12. Циклограмма группового состава дисперсного органического вещества (Гимпелевич, 1959).

1 — хлороформный экстракт до обработки кислотой; 2 — спиртобензольный экстракт до обработки кислотой; 3 — хлороформный экстракт после обработки кислотой; 4 — спиртобензольный экстракт после обработки кислотой; 5 — гуминовые вещества; 6 — нерастворимое органическое вещество.

При исследовании нерастворимых дисперсных органических компонентов пород, как видно, во многом исходят из отмеченного выше принципиального сходства дисперсных форм осадочного органического вещества с концентрированными углями, изучение которых продвинулось гораздо дальше вследствие практической значимости последних и большей простоте самого анализа.

При исследовании нерастворимых фракций органических веществ главное выяснить: 1) исходный генетический тип и 2) степень метаморфизма. При этом полученные характеристики можно относить, ввиду количественного преобладания нерастворимой фракции, и к органическому веществу в целом, что особенно важно.

По данным Дж. Форсмана и Дж. Ханта отношения С : Н : О : N для среднего дисперсного органического вещества равны 81 : 7 : 10 : 2, причем углерода несколько больше в карбонатных породах, а остальных элементов больше в глинах.

Результаты углететрографических методов анализа (главным образом определения отражательной способности витринита) свидетельствуют о том, что автохтонные органические вещества нефтеносных толщ в большинстве случаев находятся на стадиях катагенеза от средней бурогоугольной (Б₂) до каменноугольной жирной (Ж); по данным элементного анализа содержание углерода соответственно составляет 70 и 85 %.

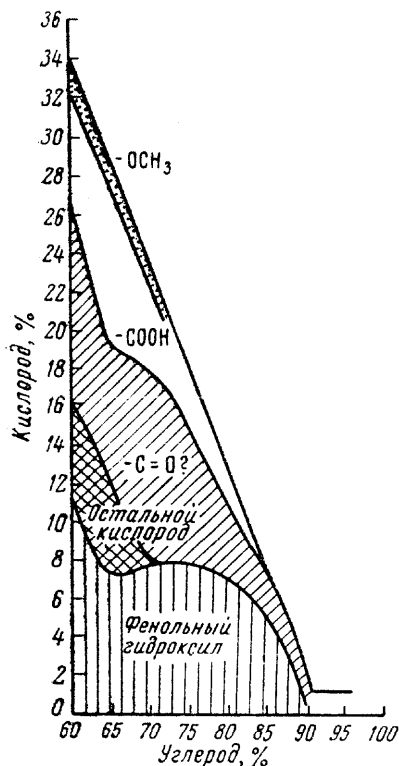


Рис. 13. Распределение кислородных функциональных групп в различных углях (Krevelen Van, 1960).

Интересные результаты дает определение различных функциональных групп: фенольных, карбонильных, карбоксильных, метоксильных. Для дисперсного вещества таких определений еще недостаточно, но можно воспользоваться аналогией с углями. На рис. 13 помещена диаграмма, иллюстрирующая содержание различных кислородных функциональных групп в зависимости от количества углерода в угле, т. е. от степени карбонизации.

Нерастворимые органические компоненты гумусового типа в основном являются, по-видимому, продуктами превращений гуми-

новых кислот (гумины — эфиры и ангидриды гуминовых кислот). Превращения эти заключаются преимущественно в потере функциональных групп — карбоксильных, карбонильных, метоксильных, гидроксильных, аминных, что ведет к повышению содержания углерода и уменьшению — кислорода и азота, увеличению доли ароматических структур. Диаграмма на рис. 13 хорошо иллюстрирует течение этих процессов. При сапролитовом типе органического вещества место гуминовых кислот занимают сапропелевые, но тенденция превращений остается той же.

§ 4. БИТУМОИДЫ

В настоящее время битумоидами называют части органического вещества, извлекаемые нейтральными органическими растворителями. Этот термин предложил Н. Б. Вассоевич вместо ранее употреблявшегося термина «битумы» в связи с тем, что химико-аналитическое понимание термина «битум» не совпадает с генетическим определением последнего: к «битумам» относятся только вещества, генетически связанные с нефтью (нафтиды) или внешне сходные с последними (нафтоиды).

В число растворителей, извлекающих битумоиды, входят петролейный эфир, бензол, хлороформ, ацетон, этиловый эфир, спиртобензол, четыреххлористый углерод, сероуглерод и др. Для того чтобы вещество относилось к битумоидам, достаточно его растворимости в какой-либо одной из этих жидкостей.

Спирты не входят в число нейтральных растворителей: они растворяют такие вещества, как гематомелановая кислота, относящаяся уже не к битумоидной фракции, а к фракции гуминовых кислот. Тем более не являются нейтральными растворителями органические основания (пиридин, хинолин и др.), растворяющая способность которых очень велика. Спиртобензол (смесь этилового спирта и бензола в отношении 1 : 1) стоит на грани нейтральности: он растворяет вещества переходного типа, например смоляные кислоты.

Битумоидная фракция по своему составу довольно неопределенна. Битумоиды, извлекаемые одним растворителем, количественно и качественно отличаются от битумоидов, извлекаемых другими растворителями. Кроме того, имеет значение температура, при которой проводится экстракция: результаты экстракции при температуре кипения растворителя могут значительно отличаться от результатов экстракции на холоде. Существенна и длительность экстракции. И. И. Нестеров специально изучал коэффициент извлечения, представляющий отношение суточного экстракта к общему итоговому и характеризующий степень связанности битумов с породой (оказалось, что этот коэффициент растет с глубиной).

Поэтому при описании необходимо указывать условия экстракции битумоидов. Правильнее также говорить не о «содержании»

в осадке, породе, органическом веществе, а о выходе битумоидов при тех или иных условиях или даже о выходе того или иного (хлороформенного, спиртобензольного и др.) экстракта.

В СССР при исследовании дисперсных органических веществ осадков и пород в качестве растворителей чаще всего применяются хлороформ и спиртобензол. Часто пользуются двухступенчатой экстракцией: сначала хлороформом, а затем спиртобензолом.

Последовательной экстракцией могут быть также отдельно извлечены «с в о б о д н ы е» битумоиды (непосредственно органическими растворителями) и «с в я з а н н ы е» битумоиды (после обработки кислотой). Первые отличаются относительно более нейтральным составом (углеводороды, смолисто-асфальтовые вещества и др.), вторые — более кислым (вещества с функцией кислот, спиртов и пр.). Связанные битумоиды частично представляют собой соли органических кислот, образующиеся при взаимодействии кислых компонентов битумоидов с поглощенными катионами осадков и пород. Кроме того, в эту фракцию попадают битумоидные частицы внутри кристаллов, например кальцита.

Формы нахождения битумоидной фракции в органическом веществе осадочных образований и соотношения этой фракции с остальной частью органического вещества могут быть совершенно различны. Во-первых, битумоидная фракция может составлять всю массу органического вещества. Этот случай будет иметь место при наличии в породе только аллохтонного органического вещества — битумоида миграционного происхождения. Во-вторых, битумоиды могут составлять какую-то долю органического вещества и образовывать внутри него пространственно обособленную часть. Чаще всего такие соотношения соответствуют зачаточной форме аллохтонного сингенетичного (паравтохтонного) битумоида. В-третьих, битумоидная фракция может быть тонко диспергирована среди остальной органической массы, причем разные ее составляющие, совместно попадающие в экстракт, в натуре могут быть разобщены нерастворимыми элементами органического вещества (типичный случай нахождения сингенетичных автохтонных битумоидов). Наконец, возможно выделение растворителем из сложной системы полимергомологов, образующей всю органическую массу, отдельных, относительно лабильных звеньев, которые и составляют битумоидную фракцию. В последнем случае битумоидная фракция представлена не какими-то определенными обособленными соединениями, предшествующими процессу экстракции, но ее выход характеризует некоторые химические свойства исследуемого органического вещества в целом. Это, однако, не означает, что в дальнейшем, в процессе природного преобразования данного органического вещества, компоненты битумоидной фракции не смогут обособиться и дать начало одному из отмеченных выше случаев.

Таким образом, природные формы битумоидной фракции органического вещества осадочных образований сложны и разнообразны, в характеристике их существующими методами много условного. Важную роль в их выявлении могут играть микроскопические наблюдения.

В связи с тем, что применяются разные методы определения величин выхода битумоидов, вопрос о средних величинах выхода битумоидов для разных типов осадков, пород и стратисферы в целом не так прост.

Н. Б. Вассоевич считает возможным принять средний выход хлороформенного экстракта для всей стратисферы 0,02—0,03%; следовательно, выход битумоидов на дисперсное органическое вещество составит в среднем около 2%.

Он же ввел понятие «битумоидного» коэффициента β . Это отношение количества углерода, приходящегося на битумоидную фракцию, ко всему органическому углероду в породе, умноженное на 100.

По В. А. Успенскому при средней степени катагенеза для органического вещества гумусового типа выход хлороформенного экстракта составляет 0,5—2,5%, для сапропелевого типа 5—7% и более (до 15%). Однако с дальнейшим повышением степени катагенеза выход битумоидов обычно снижается.

В современных осадках по различным данным (Вебер, 1967; Бордовский, 1964) битумоидный коэффициент составляет 3—10%.

В древнечетвертичных отложениях по материалам В. В. Вебера выход битумоидов из породы и битумоидный коэффициент с глубиной погружения возрастают.

Н. Б. Вассоевич сформулировал следующие закономерности: 1) выход битумоидов из породы увеличивается с увеличением содержания в породе органического вещества; 2) битумоидный коэффициент уменьшается с увеличением содержания в породе органического вещества, тонких глинистых фракций и карбонатного материала. Отмечается и немало отклонений от этих закономерностей.

В соответствии с наблюдениями О. К. Бордовского над современными морскими осадками можно полагать, что все эти закономерности связаны с процессами седиментации. Чем интенсивнее седиментация, чем больше принос обломочного материала, тем больше и принос терригенного органического вещества, бедного битумоидной фракцией (остатки главным образом наземной растительности). Битумоиды, возникающие за счет преимущественно морского биоса, ассоциируются со спокойным медленным накоплением карбонатных и тонкодисперсных глинистых осадков. Соотношения, возникающие при осадконакоплении, в основном сохраняются и в уже сформировавшихся породах.

Материалов для суждения о средних величинах выхода битумоидов из различных литологических разностей пород пока еще недостаточно.

По данным Дж. Ханта (изучено около 1000 образцов из 60 осадочных бассейнов) среднее содержание битумоидов («углеводороды» плюс «асфальт») в глинистых породах равно 0,09%, в карбонатных 0,074%. Следует учитывать, что Дж. Хант, как и многие другие американские геохимики, в качестве растворителя использует смесь из 70% бензола, 15% ацетона и 15% метанола. Взяв данные Дж. Ханта о среднем содержании органического углерода (см. § 1 этой главы), можно подсчитать, что битумоидный коэффициент карбонатных отложений получится больше, чем глинистых примерно в 6 раз.

Имеющиеся материалы по отдельным регионам частично противоречивы и, по-видимому, не вполне представительны. Наибольшее число анализов имеется для Волго-Уральской нефтегазоносной области. По данным К. Ф. Родионовой (1967), основанным на 1158 определениях, средний выход хлороформенного экстракта из органического вещества песчано-глинистых пород составляет 2,46%, карбонатных — 6,79%; средний суммарный выход битумоидов, включая «связанные», соответственно — 9,47 и 17,58%.

Следует иметь в виду, что эти данные характеризуют нефтеносные районы, в которых битуминозность органического вещества, по-видимому, выше средней. Но для соотношения между битумоидной фракцией песчано-глинистых и битумоидной фракцией карбонатных отложений характерно: выход ее из органического вещества вторых, как правило, выше, чем из органического вещества первых.

Характеристика качества битумоидов обычно проводится путем разделения их на фракции, основанного на избирательном растворении и селективной адсорбции (групповой анализ).

Согласно классической схеме Маркуссона (с некоторыми видоизменениями принятой и в настоящее время) выделяются следующие главные фракции битумоидов (битумов).

1. Масла — часть битумоидов, растворимая в петролейном эфире и не адсорбируемая силикагелем. Состоят в значительной мере из углеводородов, содержат некоторые другие, главным образом нейтральные органические соединения (типа «низших смол»), а в молодых отложениях — жирные кислоты и т. п.

2. Смолы — часть битумоидов, растворимая в петролейном эфире и адсорбируемая силикагелем. Состоят в основном из соединений, содержащих кроме углерода и водорода кислород, серу и азот.

Смолы обычно разделяют на нейтральные «бензолные» смолы, вымываемые из адсорбента бензолом, и более кислые «спиртобензолные» смолы, вымываемые спиртобензолом (при последовательном отмыве). В первую фракцию попадают вещества более нейтральные, в том числе и часть высокомолекулярных углеводородов, во вторую —

соединения более богатые гетероатомами, в том числе и с кислотными функциями.

3. Асфальтены — часть битумоидов, не растворимая в петролейном эфире, но растворяющаяся в хлороформе. По составу асфальтены, сходны со смолами, но отличаются от них большим молекулярным весом.

4. Карбены — часть битумоидов, растворимая только в сероуглероде. Состоят из наиболее высокомолекулярных соединений (из числа входящих в состав битумоидов).

В ряду масла — смолы — асфальтены — карбены — карбоиды увеличиваются молекулярный вес и величина C/H . Карбоиды (карбеноиды) не растворимы ни в каких органических нейтральных жидкостях, и, следовательно, уже не относятся к битумоидам.

Если битумоидная фракция в составе органического вещества занимает пространственно обособленный участок, то она представляет собой сложную систему, в которой частицы более высокомолекулярных веществ коллоидно растворены в относительно низкомолекулярных.

Основное значение имеют три фракции битумоидов: масла, смолы и асфальтены. Поэтому групповой состав битумоидов можно изображать при помощи тригонограммы (рис. 14).

Из обычной схемы битумоидной фракции выпадает наиболее легкая часть растворимого органического вещества, так как при длительном экстрагировании при температуре кипения растворителей теряются компоненты, выкипающие до $200-250^{\circ}C$. Применяя специальную методику (нагревание породы до $170^{\circ}C$ в токе азота с охлаждением выделяющихся продуктов жидким воздухом) к породам с повышенным содержанием органического вещества (3—12% $C_{орг}$) Н. П. Бурцева и Н. П. Силина получили некоторые сведения об этих легких фракциях, состоящих в основном из углеводородов. Выход фракций при температуре до $200-250^{\circ}C$ составлял до 0,5% породы и до 30% хлороформенного экстракта (см. также § 5 этой главы).

Большой интерес представляет диагностика автохтонных и аллохтонных битумоидов в породах. Дисперсные битумоиды миграционного происхождения (аллохтонные) можно рассматривать как следы процессов нефтеобразования, миграции нефти, а также разрушения нефтяных залежей. Следует различать аллохтонные битумоиды, сингенетичные вмещающим отложениям — результат первичной миграции (паравтохтонные по Н. Б. Вассоевичу), и эпигенетичные битумоиды, проникшие в данные породы из других пластов, а также выпавшие из водных растворов и нефтяных залежей. Первые представляют недоразвившуюся нефть («протонефть», «микронефть», «микрпротонефть»), вторые могут быть разного генезиса. Надо, однако, подчеркнуть, что различия между этими двумя категориями аллохтонных битумоидов в ряде случаев неопределенны и стираются:

при перемещении в соседний пласт битумоид может сохранить все черты «протонефти», но станет по отношению к вмещающей минеральной и органической среде эпигенетичным.

Важным критерием при диагностике автохтонных и аллохтонных битумоидов может служить обратная зависимость между битумоидным коэффициентом и содержанием органического углерода. Эта зависимость обычно соблюдается для сингенетичных автохтонных органических компонентов в пределах одной свиты, но аллохтонные битумоиды не подчиняются ей.

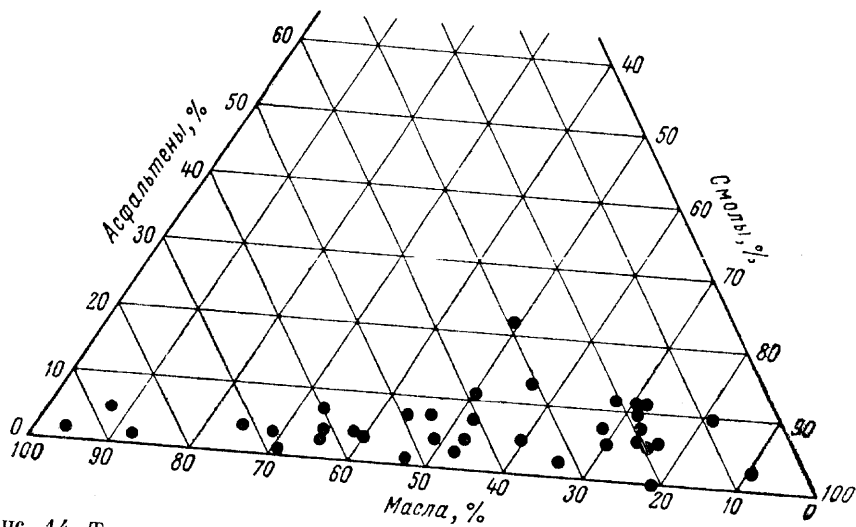


Рис. 14. Тригонограмма фракционного состава битумоидов — хлороформенных экстрактов (Гимпелевич, 1959).
Точки соответствуют отдельным образцам.

Н. Б. Вассоевич предложил пользоваться графиком (рис. 15). Вправо и вверх от показанной на графике «предельной» границы могут попадать лишь образцы, содержащие аллохтонные битумоиды. Однако провести эту границу достаточно обоснованно не всегда удается*.

С. Г. Неручев разработал методику диагностики аллохтонных битумоидов, являющихся следами миграции нефти (и протонефти), на основе частотных графиков «содержания» битумоидов в породах

* И. А. Юркевич пытался доказать невозможность использования данного метода для диагностики аллохтонных битумоидов, отрицая существование зависимости между $S_{орг}$ и β . Однако представленный им материал не позволяет сделать какие-либо выводы: для построения графиков он пользовался образцами из литологически разнотипных пачек или отобранными с разных глубин.

б). Фоновые величины считаются соответствующими битумоидам, повышенные — аллохтонным.

Более подробное изучение битумоидов, диагностированных по этой методике как автохтонные и аллохтонные, показывает, что действительно они существенно различаются по составу. Выделенные аллохтонные (и паравтохтонные) битумоиды по составу близки к нефтям: они характеризуются повышенным выходом масляной фракции (до 85—90%, чего не бывает у автохтонных битумоидов), незначительным выходом или отсутствием «спиртобензольных» смол, высоким содержанием углерода и низким — кислорода.

Однако следует учитывать, что даже в пределах относительно однообразной свиты пород возможны значительные различия в величинах автохтонной битуминозности: встречаются прослои резко обогащенные и обедненные органическими компонентами разного состава*.

Поэтому для более точной диагностики аллохтонности или автохтонности битумоидов желательны микроскопические наблюдения.

§ 5. ДИСПЕРСНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Для изучения геохимии нефти из всех компонентов дисперсных органических веществ в осадках и осадочных породах наибольший интерес представляют углеводороды.

При анализах дисперсных органических веществ по методике, принятой в СССР, углеводороды выделяются хроматографированием из масляной фракции битумоидов (рис. 17). При анализе по принятой схеме (рис. 17) некоторое количество углеводородов попадает во фракцию «бензольных» смол. По данным К. Ф. Родионовой во фракции «смол» содержится до 23% углеводородов. По методике, принятой

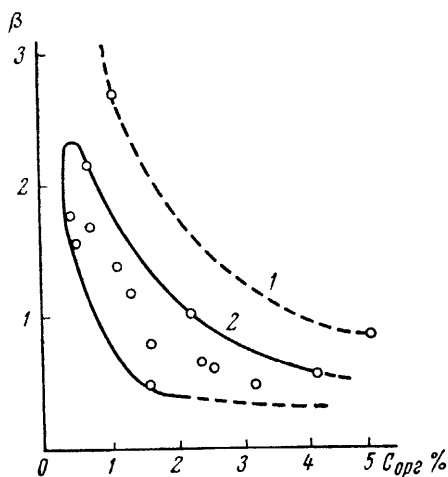


Рис. 15. Соотношение битумоидного коэффициента и содержания органического углерода в породах (Вассоевич, 1958).

1 — предельная граница распространения автохтонных битумоидов; 2 — линия, ограничивающая поле автохтонных битумоидов.

* В этих случаях М. В. Бордовская предлагает использовать данные по восстановительной емкости минеральной части пород (см. главы X и XII).

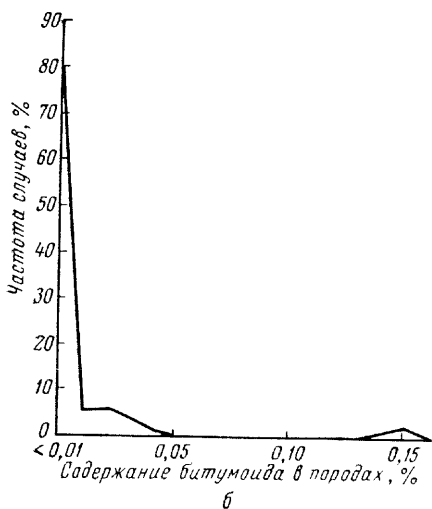
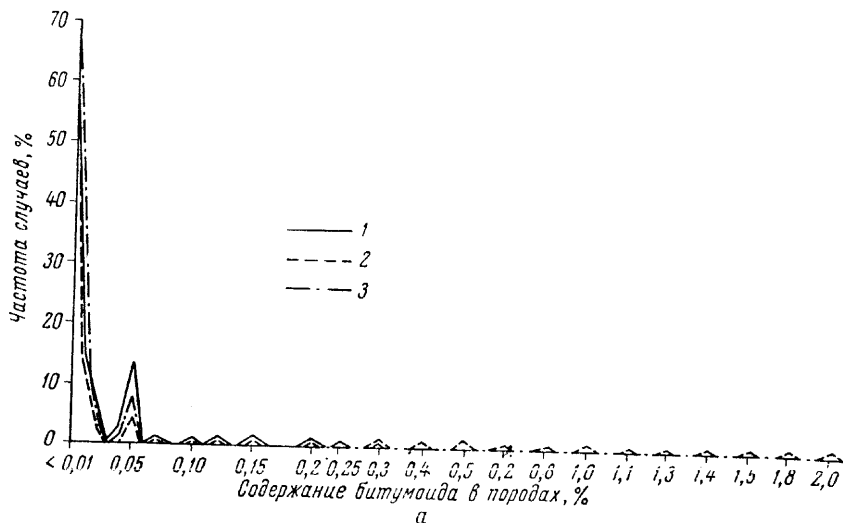


Рис. 16. Частотные графики битумности пород (Неручев, 1962).

а — нижнемеловые отложения Предкавказья (1575 анализов); 1 — глины, 2 — песчаники и алевролиты, 3 — карбонатные породы; б — акчагыльский ярус Предкавказья (177 анализов).

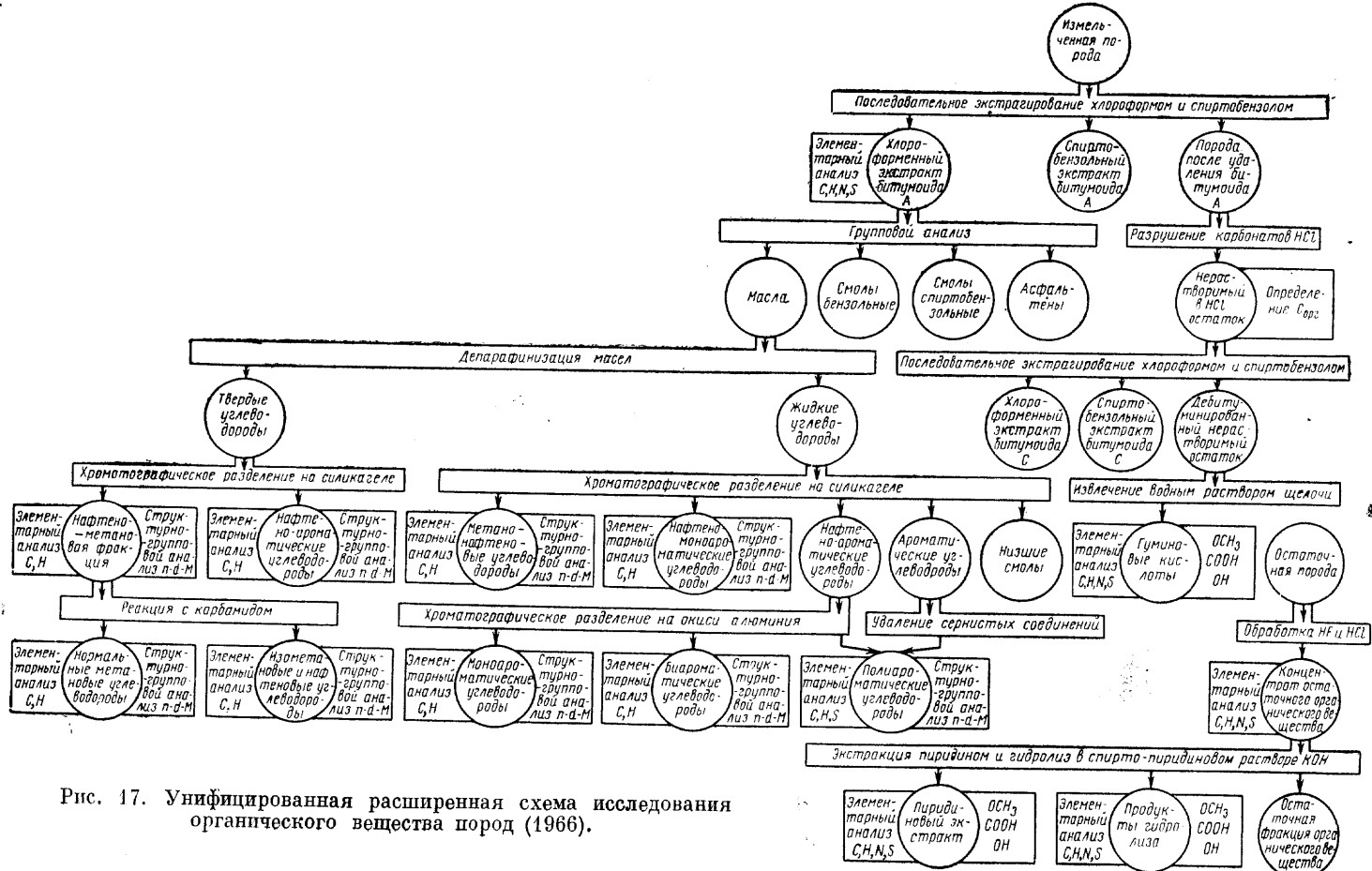


Рис. 17. Унифицированная расширенная схема исследования органического вещества пород (1966).

в США, углеводороды выделяются непосредственным хроматографированием всей битумоидной фракции, что, по-видимому, дает более полноценные результаты.

Н. Б. Вассоевич (Вассоевич, Высоцкий и др., 1967) приводит следующие средние содержания углеводородов для разных типов пород (в %): глинистых 0,018, карбонатных 0,010, алевроитовых 0,009, песчаных 0,004, наконец, осадочных пород в целом 0,013. Эти величины включают и «низкокипящие» углеводороды, соответствующие бензиновой и керосиновой фракциям нефтей. Последние, по определению И. И. Нестерова, могут составлять до 40% общего количества углеводородов в породе*.

Содержание углеводородов в битумоидах, по Н. Б. Вассоевичу, варьирует от 5 до 55%, а во всем органическом веществе от 0,05 до 20%.

В богатых органическим веществом толщах пород содержание углеводородов иногда подымается до 0,5% и выше, например в мергелях доманика (верхний девон) Приуралья — 0,65%.

В общем содержание углеводородов в отложениях тем больше, чем они богаче органическим веществом в целом и чем выше выход битумоидной фракции; содержание углеводородов выше при сапропелевом характере органического вещества. Это наглядно иллюстрируется графиком, составленным по материалам К. Ф. Родионовой для разных типов палеозойских пород Волго-Уральской нефтегазовой области (рис. 18). На графике видно, что количество углеводородов от породы к породе меняется сопряженно с содержанием всех органических веществ и выходом битумоидов. Такое явление свидетельствует о сингенетичном и автохтонном характере подавляющей части углеводородов и тесной связи их с остальными органическими компонентами осадочных пород.

К подобному же выводу приводят и наблюдающиеся изменения в содержании углеводородов при переходе от пород с гумусовым типом органического вещества к породам с сапропелевым типом последнего. Например, по данным В. В. Иванцовой при таком переходе содержание углеводородов в мезозойских породах Западной Сибири увеличивается в 2—4 раза. По данным К. Ф. Родионовой и О. П. Четвериковой (1968 г.) в подобных случаях относительно снижается роль ароматических структур в углеводородах.

При помощи депарафинизации масляной фракции битумоидов выделяются твердые углеводороды, общее содержание которых иногда достигает нескольких процентов хлороформенного экстракта.

Методом элюентного адсорбционного анализа (рис. 17) на парафиново-нафтенновые, ароматические и нафтенново-ароматические. (Подробнее классификация и разделение углеводородов изложены в гл. V.)

* Далее, где это особо не оговорено, речь идет об углеводородах без их легкой фракции.

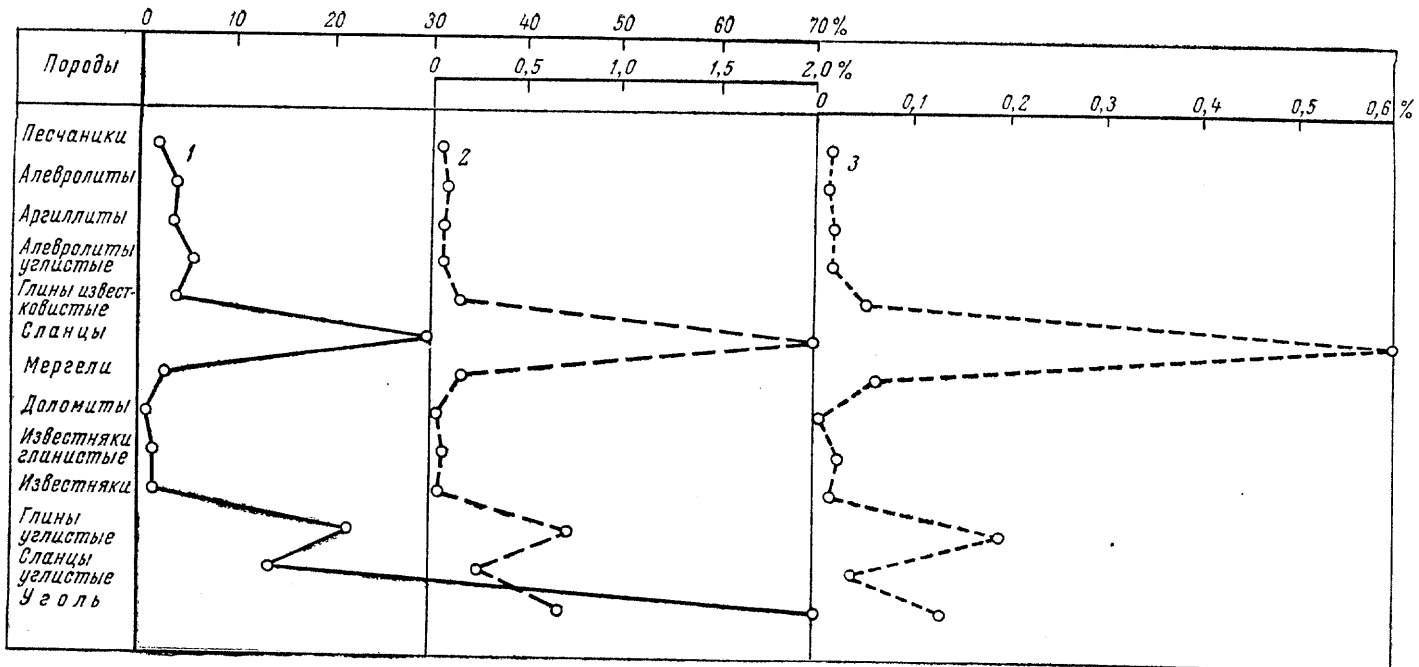


Рис. 18. Среднее содержание дисперсных углеводородов в породах карбона и девона Волго-Уральской области (по данным К. Ф. Родионовой).

1 — общее содержание органического вещества в породе, %; 2 — выход хлороформного экстракта, %; 3 — содержание углеводородов в породе, %.

Соотношения между различными классами углеводородов в зависимости от применявшейся методики получались неодинаковые. Различны они также и для различных осадочных комплексов и пород. Например, по данным К. Ф. Родионовой в маслах сингенетических битумоидов девонских отложений востока Русской платформы отношение фракции парафиново-нафтеновых углеводородов к фракции нафтеново-ароматических углеводородов (гибридных) равно 2,8, а для нижнекаменноугольных отложений тех же районов эта величина составляет лишь 0,64. При выделении углеводородов путем хроматографирования всего экстракта (по американской методике) относительная доля ароматических углеводородов получается выше. Ароматические фракции содержат также примесь неуглеводородных соединений, иногда значительную.

Большой интерес представляют результаты исследований по детальной характеристике дисперсных углеводородов стратисферы и по выделению из них индивидуальных соединений.

В табл. 4 представлены результаты изучения структурно-группового состава жидких парафиново-нафтеновых углеводородов сингенетического органического вещества пород девона и нижнего карбона Волго-Уральской нефтегазоносной области.

Таблица 4

Характеристика жидких парафиново-нафтеновых сингенетических углеводородов (по данным К. Ф. Родионовой, 1967)

Возраст	Территория	C_{11} , %	C_{12} , %	C_{11}/C_{12}	K_n	Число образцов
Нижний карбон, взейский ярус, тульский, угленосный и елховский горизонты	Татария	55	45	0,80	2,41	7
	Куйбышевско-Оренбургское Заволжье	64	36	0,56	2,26	18
	Нижнее Поволжье	74	26	0,35	2,57	11
Нижний карбон, турнейский ярус	Татария	52	48	0,90	2,29	7
	Куйбышевско-Оренбургское Заволжье	57	43	0,75	2,14	11
Девон карбонатный	Татария	47	53	1,13	1,74	9
	Куйбышевско-Оренбургское Заволжье	58	42	0,73	2,50	8
	Нижнее Поволжье	63	37	0,58	2,20	26

Из табл. 4 видно, что величина C_{11}/C_{12} , т. е. отношение количества углерода в парафиновых цепях к количеству углерода нафтеновых колец, увеличивается вниз по разрезу, а величина K_n , т. е. среднее количество нафтеновых колец в молекуле, в этом направлении уменьшается. В то же время наблюдаются существенные различия в этих величинах на отдельных территориях.

По расчетам К. Ф. Родионовой (табл. 4) парафиново-нафthenовые углеводороды по своему строению частично соответствуют производным циклогексилциклогексана и гидриндана. Подобные же расчеты для нафthenово-ароматических углеводородов показывают наличие среди них производных тетралина, флуорена, нафтаценов, диметилантрацена, диметилхризена и др. Однако эти модели пока ориентировочны.

Данные об индивидуальных ароматических углеводородах получены также путем изучения спектров люминесценции в ультрафиолетовых лучах (эффект Шпольского). Так, например, в кайнозойских отложениях А. А. Ильиной обнаружен в значительных концентрациях (до $n \cdot 10^{-4}$ % породы и до n % битумоида) пятиядерный ароматический углеводород перилен $C_{20}H_{12}$. По материалам Н. А. Еременко, Э. Д. Гимпелевич и А. А. Ильиной (полученным тем же методом) устанавливается, что с возрастом увеличивается цикличность ароматических углеводородов в глинах: если для кайнозойских отложений характерен перилен (пять колец), то для палеозойских типичен коронен (семь колец) и еще более высшие (террилен). Это явление указанные исследователи объясняют медленно протекавшими термокаталитическими превращениями углеводородов с диспропорционированием водорода, что вызывало постепенное накопление в породах все более высококарбонизированных веществ.

Большое внимание в последние годы было уделено составу твердых парафиновых углеводородов в сингенетичном органическом веществе пород (работы Э. Брэя и Э. Эванса, Дж. Купера, Р. Мартина и др.). Значительный интерес представляют соотношения между высшими нормальными (т. е. неразветвленными) парафинами с нечетным и четным количеством атомов углерода в молекуле («нечетными» и «четными» парафинами), определенные при помощи молекулярной масс-спектрометрии. В молодых осадках резко преобладают нечетные парафины, но в древних отложениях, с увеличением возраста и глубин залегания, соотношение между «нечетными» и «четными» парафинами выравнивается (рис. 19), причем тенденция эта прослеживается вплоть до нефтей. По данным Дж. Купера и Э. Брэя *показатель нечетности* — отношение суммы парафинов от C_{23} до C_{34} с нечетным числом атомов С к соответствующей сумме с четным числом (НЧ/Ч) — для молодых осадков находится в пределах от 3 до 5, в древних — от 1,1 до 2, а в нефтях обычно близок к единице.

Весьма интересны выявленные Э. Брэем и Э. Эвансом зависимости показателя нечетности парафинов (НЧ/Ч) от общего содержания нормальных (высших) парафинов в породах и от общего содержания всех дисперсных углеводородов (рис. 20) в осадочных образованиях. Эти зависимости установлены на весьма обширных материалах; коэффициенты корреляции имеют очень высокие значения. Снижение показателя нечетности по мере возрастания общего содержания высших нормальных парафинов и всех углеводородов в осадках

и породах свидетельствует о протекании процессов новообразования и преобразования состава дисперсных углеводородов в осадочных толщах.

Сравнительно недавно начали изучать «низкокипящие» дисперсные углеводороды, обычно теряемые при экстракции битумоидов из осадков и пород, но уже получены обширные материалы, весьма важные для изучения геохимии нефти. М. Дэнтон и Дж. Хант

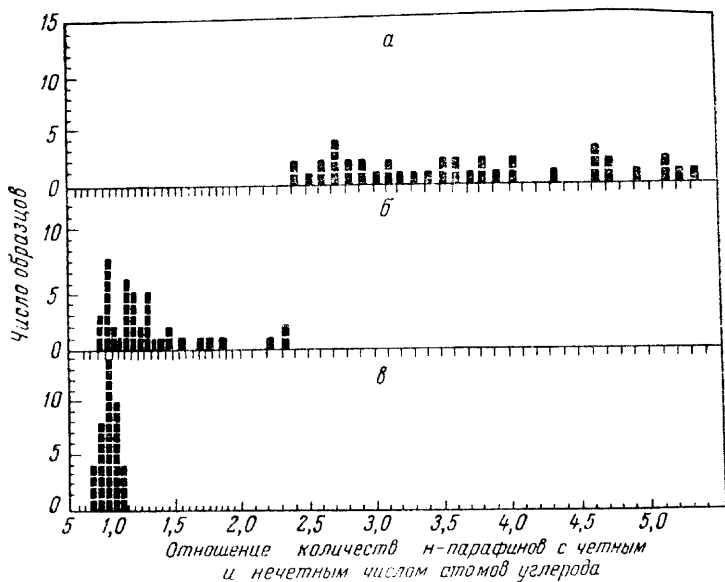


Рис. 19. Распределение нормальных парафиновых углеводородов с четным и нечетным числом атомов углерода в современных осадках (а), осадочных породах (б) и нефтях (в) (Брэй, Эванс, 1962).

приводят следующие данные о легких дисперсных парафиново-нафтеновых углеводородах (с числом атомов углерода от четырех до восьми) из различных по возрасту глинистых отложений (табл. 5).

На рис. 21 приведена диаграмма, иллюстрирующая связь между величинами суммы углеводородов $C_4 - C_8$ (последняя строка табл. 5) и общим содержанием органических веществ в тех же породах. Наблюдаемая прямая зависимость доказывает сингенетичный характер изученных легких углеводородов и имеет важное принципиальное значение.

В современных осадках легкие парафиновые и нафтеновые углеводороды $C_4 - C_8$ не установлены даже при очень больших содержаниях в осадках органических веществ (до 3% и выше).

Содержание легких парафиновых и нефтяных углеводородов в отложениях различного геологического возраста в частях на 1 млн. (Dunton, Hunt, 1962)

Парафины и другие углеводороды	Свита, возраст											
	Офисита, миоцен	В-7, эоцен	Фронтьер, мел	Лейас Германии, юра	Чингл, триас	Вулф-Кэмп, пермь	Чирокси, пенсильваний	Кэни, миссисипи	Айртон, девон	Салпа, силур	Вайола, ордовик	Нунесач, докембрий
Парафины:												
С ₄	0,10	3,77	6,43	55,70	0,03	80,45	0,28	33,78	0,15	11,44	1,05	0,42
С ₅	0,14	4,60	9,46	87,80	0,11	106,30	0,29	46,01	0,35	7,38	0,67	0,17
С ₆	0,22	4,33	7,96	66,74	0,11	81,10	0,32	31,11	1,07	5,02	0,56	0,13
С ₇	0,60	2,87	6,19	80,25	0,12	60,95	0,72	19,01	1,68	3,19	0,20	0,02
С ₈	0,44	2,54	6,43	134,60	0,79	58,95	1,16	15,45	2,80	2,86	0,24	0,27
Циклопентаны	0,38	5,33	20,84	129,04	0,29	284,37	1,16	46,82	0,89	2,86	0,92	0,07
Циклогексаны	0,44	2,19	4,23	37,67	0,31	76,70	1,18	23,01	1,70	1,83	0,24	0,11
Итого	2,32	25,63	61,54	591,80	1,76	748,82	5,11	215,19	8,64	34,58	3,88	1,19

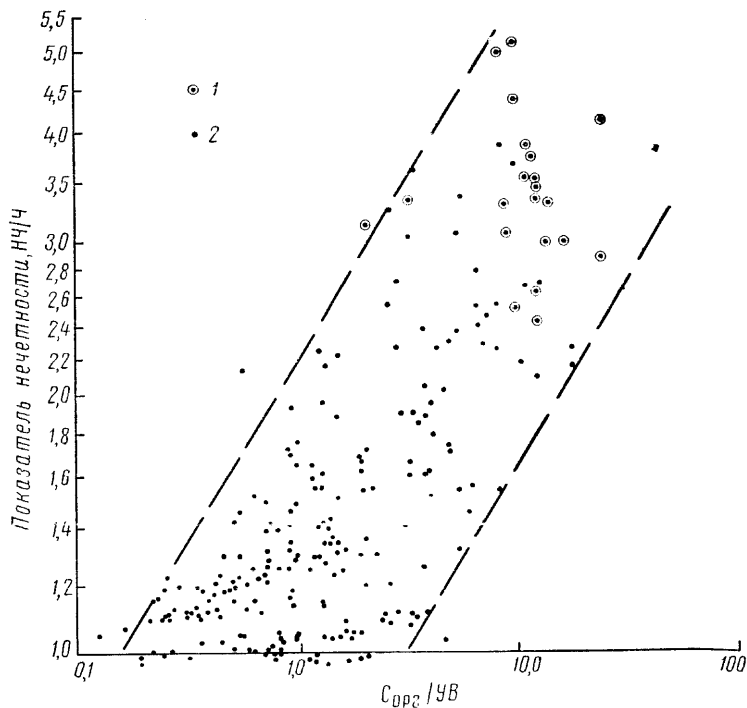


Рис. 20. Зависимость показателя нечетности высших нормальных парафинов от общего содержания углеводородов в осадочных образованиях (Брэй, Эванс, 1967).

1 — современные осадки, 2 — древние отложения.

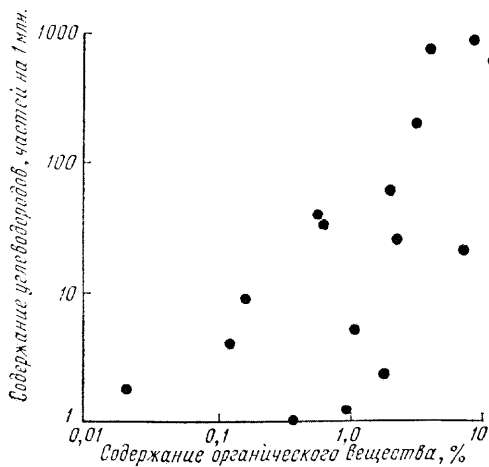


Рис. 21. Соотношение содержания суммы легких углеводородов (C_4-C_8) и органического вещества в породах (Dunton, Hunt, 1962).

По данным Дж. Эрдмана (1962) в современных отложениях не обнаруживается и легких ароматических углеводородов (ряда бензола, нафталина и др.), тогда как в древних отложениях этот исследователь повсеместно находил эти соединения (иногда в количествах до 20 мг/кг, или примерно до 0,1% органического вещества породы).

§ 6. ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СТРАТИСФЕРЕ

Основное направление превращения органических веществ в стратиффере связано с прогрессирующим погружением вмещающих осадочных толщ, последовательно проходящих стадии диагенеза, катагенеза, метаморфизма (метагенеза). Ход этих преобразований относительно хорошо изучен для углей, для которых стадии (степени) карбонизации имеют непосредственное техническое значение (табл.3). Изучение соответствующих изменений дисперсных органических компонентов осадочной толщи пока в значительной мере базируется на аналогии с углями.

Выше была приведена диаграмма прогрессирующей потери кислородсодержащих функциональных групп углями в процессе карбонизации (рис. 13). Гидроксилы, карбоксилы, метоксилы и др. покидают исходное органическое вещество в виде молекул H_2O , CO_2 , углеводородов и других соединений. На более поздних стадиях, по-видимому, отщепляются метильные группы и цепи, дающие главным образом углеводороды. Углеродный скелет остатка постепенно приближается к структуре графита.

Процессы катагенеза осадочных органических образований имеют некоторые различия в зависимости от состава исходного вещества, степени его дисперсности, а также условий окружающей среды (фациально-литологических). Следовательно, полная аналогия между углями, представленными гомогенными массами, и дисперсными органическими компонентами стратифферы не соблюдается.

По наблюдениям Г. М. Парпаровой надо различать органическое вещество в виде макродетрита и микродетрита; первое, при прочих равных условиях, метаморфизуется медленнее, чем второе. По данным этого же автора процессы карбонизации органического вещества быстрее идут в аржиллитах, чем в песчаниках. Сходные выводы вытекают из материалов Д. В. Жабрева и Е. С. Ларской (1966). По-видимому, здесь играют роль контактно-каталитические процессы с участием глинистых минералов.

Растворимые компоненты органического вещества осадков (гуминовые кислоты, битумоиды) частично присутствуют в его составе уже изначально, т. е. начиная со стадии седиментации, частично же образуются в дальнейшем. Новообразование битумоидов уже в полускопаемых отложениях показано В. В. Вебером (1967). Продолжа-

ющееся образование битумоидов в составе дисперсных органических компонентов пород мезо-кайнозойского возраста хорошо видно по материалам Д. В. Жабрева и Е. С. Ларской. На графиках, составленных этими авторами, можно видеть, как в пределах отдельных свит с ростом температуры и давления (т. е. по мере погружения) увеличиваются значения битумоидного коэффициента, следовательно, выход битумоидов на органическую массу возрастает (рис. 22). При этом играют роль различия в характере дисперсного органического вещества в целом: более тонко дисперсированное вещество дает больше битумоидов, т. е. оно легче подвергается превращениям, ведущим к выделению относительно лабильных групп.

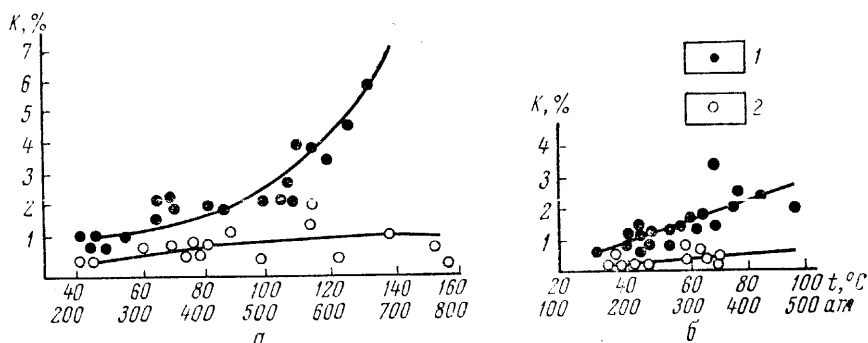


Рис. 22. Зависимость величины битумоидного коэффициента глин Западного Предкавказья от температуры и давления (Жабрев, Ларская, 1966).

Отложения: а — нижнемеловые; б — караганского горизонта. Органическое вещество: 1 — микродисперсное; 2 — углистое (детрит).

Выше уже говорилось, что пространственные соотношения химически разнородных компонентов внутри органического вещества пород могут быть весьма сложными. Новообразующиеся лабильные группировки, дающие битумоидную фракцию, сначала могут представлять собой лишь звенья, например, в виде алкильных групп, химически связанные с полимерной системой основной массы органического вещества. На каком-то этапе они могут уже химически обособиться в виде молекул (углеводородов, смол), но быть еще диспергированными среди органической массы. Дальнейшей стадией будет уже пространственное обособление с последующей эмиграцией. Такое обособление облегчено, очевидно, в периферийных частях участка, занятого органическим веществом. Отсюда следует, что эмиграция подвижных органических компонентов из гомогенных масс углей гораздо труднее и доступна лишь для максимально подвижных веществ. Это подтверждается относительно незначительным выходом битумоидов из углей, при богатстве последних метаном. Сказанное в полной мере относится и к углеводородам. Их ново-

образование уже в полуйскопаемых отложениях прослеживается по материалам В. В. Вебера (1967), а в древних — с ростом глубин залегания — по данным М. Луи (Louis, 1966) для Парижского бассейна (рис. 23), а также И. И. Нестерова для Западной Сибири и др.

Изменения, наблюдаемые в составе дисперсных углеводородов с возрастом вмещающих отложений, представляют большой интерес. К ним относятся: появление легких углеводородов (C_4-C_5) в древних отложениях (в современных осадках они отсутствуют), снижение роли «нечетных» парафинов $C_{23}-C_{34}$, рост цикличности полуядерных ароматических углеводородов и некоторые другие. Эти факты свидетельствуют о превращениях, идущих в углеводородной части дисперсных органических веществ, причем для таких превращений характерно новообразование наиболее легких компонентов, а также некоторый рост наиболее тяжелых.

Следует остановиться на материалах В. В. Иванцовой по изменению состава дисперсных углеводородов с глубиной в мезозойских отложениях Западной Сибири (табл. 16).

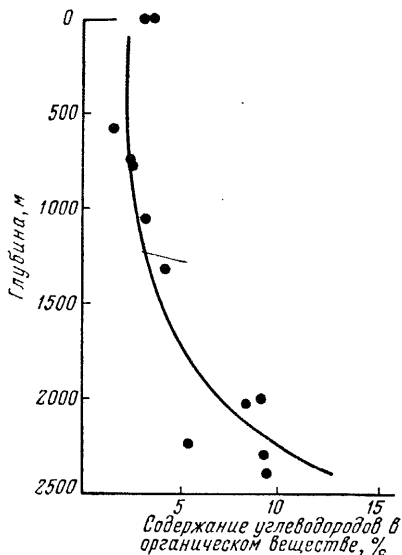


Рис. 23. Изменение содержания углеводородов в тоарских глинах («картонных сланцах») Парижского бассейна с глубиной залегания (Louis, 1966).

Таблица 6

Характеристика дисперсных углеводородов в аргиллитах тутлеймской свиты Западной Сибири по В. В. Иванцовой (Иванцова, Глебовская, Сверчков, 1967)

Глубина залегания, м	Содержание углеводородов в органическом веществе, %		
	всех	ароматических	твердых
2167—2172	2,1	0,97	0,04
2468—2478	2,96	1,52	0,02
2794—2798	4,6	1,57	0,30

Данные табл. 6 относятся к органическому веществу сапропелевого типа. Можно заметить, что с глубиной, наряду с увеличением общего содержания углеводородов, возрастает также содержание ароматических и твердых (преимущественно парафиновых) углеводородов: по-видимому, это отражает процесс параллельного накопления наиболее обедненных и наиболее обогащенных водородом продуктов, за счет промежуточных (в первую очередь нефтенов, данных по которым не имеется).

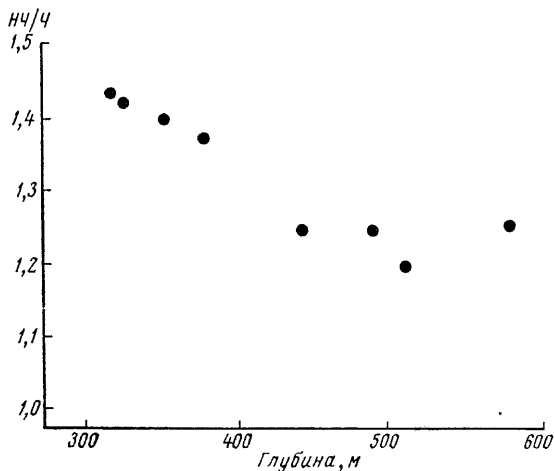


Рис. 24. Изменение показателя нечетности *n*-парафинов $C_{25} - C_{33}$ в горючих сланцах Грин-Ривер с глубиной залегания (по данным У. Э. Робинсона, Камминза, Даннина, 1967).

По данным того же автора в углеводородах гумусово-сапропелевого вещества подобных изменений не прослеживается.

Значительный интерес привлекают и изменения с глубиной в составе парафиновых углеводородов, выражаемые показателем нечетности высших нормальных парафинов. Соответствующие данные получены для горючих сланцев свиты Грин-Ривер. На рис. 24 показано изменение показателя нечетности *n*-парафинов $C_{25} - C_{33}$ с увеличением глубины залегания этих пород. Легко видеть, что с глубиной показатель нечетности закономерно уменьшается, что соответствует материалам, изложенным в § 5 этой главы, и говорит о процессах новообразования парафинов преимущественно с четным числом атомов углерода в молекуле, протекавших на фоне общего преобразования органического вещества в стратиферу.

Следствием и дальнейшим продолжением прогрессирующего новообразования подвижных, преимущественно углеводородных компонентов органического вещества пород является дифференциация

последнего на подвижную и неподвижную части, отщепление подвижных компонентов от неподвижной массы, эмиграция подвижных органических компонентов и возникновение паравтохтонных и аллохтонных битумоидов.

Следует подчеркнуть принципиальную важность различия между паравтохтонными и аллохтонными битумоидами, с одной стороны, и порождающими их автохтонными органическими компонентами пород, с другой стороны, для геохимии нефти. Именно разделение этих веществ кладет начало нафтадам, т. е. нефтям, родственным им подвижным образованиям и продуктам их превращений. Начальной фазой существования нафтидов как самостоятельных природных тел является эмиграция части битумоидов из материнских органических частиц. Первым членом генетического ряда нафтидов служат дисперсные паравтохтонные «битумоиды» в нефтепродуцирующей породе. Нефти же, находящиеся в залежах, являются уже их производными.

Для обозначения этих первичных нафтидов, имеющих обычно микродисперсные формы нахождения, подходит название микронефть или микропротонефть. Это еще не настоящая нефть со всеми своими особенностями, а вещество, из которого нефть впоследствии образуется. Вместе с тем, она уже обладает основным свойством, отличающим нефть от других природных органических тел — подвижностью. Надо также иметь в виду существование дисперсных продуктов рассеивания нефти из залежей, которые можно обозначить как микроэпинефть. Микропротонефть — это нефть, еще не скопившаяся в залежах, микроэпинефть — это нефть, уже рассеявшаяся из залежей. Различия в их составе могут быть незначительными. Кроме того, следует учитывать существование таких образований, не имеющих четких разграничений с микропротонефтью и микроэпинефтью, как мелкие скопления типа крупных пленок, которые нельзя считать залежами.

Таким образом, надо признать важное значение особого природного образования — микропротонефти. К сожалению, его изученность в настоящее время еще очень невелика. Работами С. Г. Неручева и других исследователей, применявших главным образом методику этого автора (см. § 4 этой главы), установлено довольно широкое распространение микропротонефти, причем оно приурочено к определенным толщам пород или к определенным (достаточно большим) глубинам развития той или иной толщи. В Предкавказье, например, установлено развитие микропротонефти в юрских, нижнемеловых, палеогеновых, миоценовых отложениях, тогда как в карбонатной толще верхнего мела, в плиоценовых отложениях соответствующие проявления практически не обнаруживаются.

Так как почти во всех исследуемых образцах пород, в которых обнаруживаются аллохтонный и паравтохтонный битумоиды (микропротонефть), есть и автохтонное органическое вещество, определить

состав первых (т. е. аллохтонных и паравтохтонных битумоидов вместе) можно лишь исходя из допущения наличия смеси обоих видов веществ.

С. Г. Неручев (1962) предложил следующий метод расчета состава аллохтонных битумоидов (микронефти), не отличая их от паравтохтонных.

Сначала определяется содержание аллохтонного битумоида в смеси с автохтонным битумоидом по формуле

$$x = \frac{b-a}{b} \cdot 100,$$

где x — содержание аллохтонного битумоида в составе его смеси с автохтонным битумоидом в %;

a — предельное содержание автохтонного битумоида в породе или в органическом веществе в % (определяется по графику Вассоевича);

b — фактическое содержание битумоида (всего) в породе или в органическом веществе (в %).

Располагая сведениями о процентном содержании автохтонного и аллохтонного (в сумме с паравтохтонным) битумоидов в их смеси, данными о среднем элементном составе автохтонного битумоида исследуемой толщи и об элементном составе смешанного битумоида *, можно рассчитать элементный состав аллохтонного битумоида (в сумме с паравтохтонным) — микронефти. Например, содержание углерода в микронефти $C_{ал}$ определяется по формуле

$$C_{ал} = \frac{100C_{см} - aC_{авт}}{100 - a},$$

где $C_{авт}$ — среднее содержание углерода в автохтонном битумоиде исследуемой толщи;

$C_{см}$ — содержание углерода в смеси битумоидов;

a — содержание автохтонного битумоида в смеси.

Аналогичным путем можно получить сведения о фракционном составе микронефти (соотношении масел, смол, асфальтенов) и о содержании в ней углеводородов.

Конечно, эти расчеты довольно приближенные, однако полученные величины хорошо увязываются с другими данными. Так, для майкопских отложений Предкавказья элементный состав битумоидов выражается следующими величинами (табл. 7).

Из табл. 7 видно, что элементный состав аллохтонного битумоида (микронефти) практически не отличим от состава настоящей нефти.

* Необходимо, чтобы образцы, в которых определяется состав того и другого битумоида, были отобраны примерно с одинаковых глубин, иначе будут сказываться различия в степени катагенного превращения автохтонного битумоида.

То же следует из расчетных данных по фракционному составу той же майкопской микронефти; она содержит до 80—95% масел, до 80% углеводов.

Таблица 7

Элементный состав битумоидов из майкопских глин
Предкавказья в % (Неручев, 1962)

Битумоиды	С	Н	(O+N+S)
Автохтонные (среднее из 23 образцов)	80,06	11,19	9,17
Смешанные (среднее из 9 образцов) . .	82,96	12,07	4,96
Аллохтонные (расчетные данные) . . .	85—87	12—13	0,5—2

Сходные картины получаются и во многих других случаях.

Существенно, что в осадочных комплексах, где не фиксируется микронефть, другими словами, не улавливаются следы первичной миграции нефти, состав автохтонных битумоидов оказывается иным, чем там, где такие следы улавливаются. Таким образом, отмечаются различия между автохтонными битумоидами (суммарными) и остаточными: первые стоят ближе к микронефти, так как содержат в себе последнюю, еще не выделившуюся, не эмигрировавшую.

На основе исследований в Волго-Уральской нефтегазоносной области С. Г. Неручев разработал также общую схему преобразования и дифференциации дисперсных органических веществ пород (рис. 25). На схеме видно прогрессирующее с глубиной снижение содержания гетероатомов и повышение содержания битумоидов и углеводов, а также происходящие в некоторых интервалах глубин отклонения в ходе нормального изменения этих показателей, отвечающие процессам дифференциации и эмиграции подвижных компонентов.

По схеме С. Г. Неручева с глубин 1500—2000 м величины выхода битумоидов и углеводов перестают нарастать, так как эти вещества в значительной мере удаляются в виде микронефти. Однако это расходится с данными М. Луи по Парижскому бассейну (рис. 23), где до глубины 2500 м содержание углеводов продолжает нарастать, причем этот рост усиливается с глубины около 1500 м. С этими глубинами Н. Б. Вассоевич (1967 г.) связывает начало «главной фазы нефтеобразования», знаменующейся скачкообразным усилением процессов генерации углеводов.

Процессы дифференциации органических веществ пород и эмиграции микронефти в различных типах отложений могут происходить по-разному; механизм эмиграции также может в разных условиях варьировать. Во всех случаях надо учитывать также наличие явления растворения органических веществ в водах, насыщающих осадочные образования.

По данным геохимического изучения органических компонентов осадочных толщ прослеживается эмиграция микронефти не только из участков ее генерации, но и из глинистых пачек в коллекторские. Так, в работах А. Э. Конторовича, Б. С. Короткова и некоторых других авторов указывается, что внутри мощных глинистых пачек присутствуют наиболее восстановленные разности битумоидов (сингенетичных остаточных), а по мере приближения к коллекторам битумоиды обогащаются гетероэлементами и битумоидный коэффициент

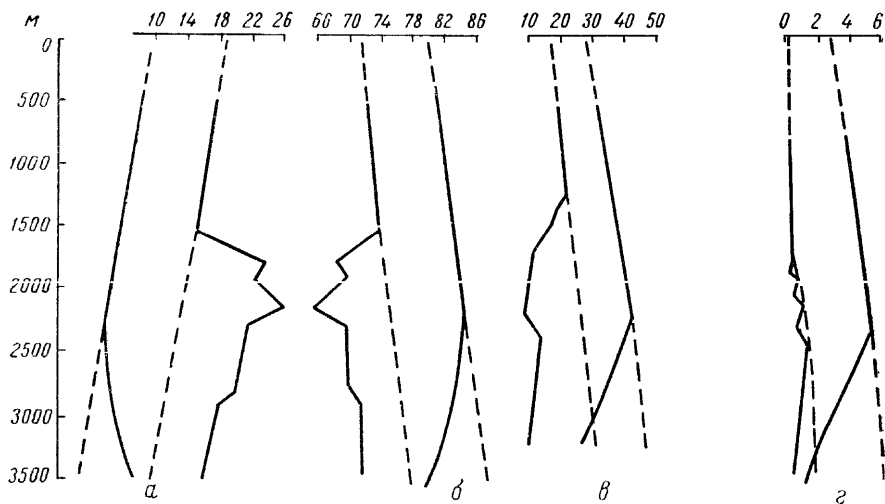


Рис. 25. Схема преобразования органического вещества и его компонентов на разных стадиях погружения глинистых пород на примере Волго-Уральской области (Неручев, 1967).

Содержание в битумоиде органического вещества: *a* — гетероэлементов, *б* — углерода, *в* — углеводородов; *г* — выход битумоида на органическое вещество.

уменьшается. Такое явление объясняется преимущественной эмиграцией микронефти из примыкающих к коллекторам частей глинистых толщ.

На базе материалов по Западной Сибири А. Э. Конторович (1967) установил, что для компонентов битумоидов, выкипающих при температуре выше $300-350^{\circ}\text{C}$, зависимость содержания гетероэлементов ($N + S + O$) от расстояния до коллектора (h) может быть изображена уравнением регрессии

$$(N + S + O) = \frac{\alpha}{\beta + h} + \gamma,$$

где α , β , γ — некоторые постоянные, находимые методом наименьших квадратов.

Наличие данной зависимости служит, по мнению А. Э. Контровича, важнейшим диагностическим признаком нефтепроизводивших глинистых пачек.

В зоне более глубокого погружения глинистых пород (2—4 км) это различие между периферийными и внутренними слоями глинистых пачек, по данным С. Г. Неручева, стирается. Это может объясняться тем, что высокие давления и температуры способствуют общей интенсификации процессов эмиграции.

Изучение следов эмиграции микро нефти из участков ее генерации в песчано-глинистых отложениях осложняется поступлением туда микро нефти из смежных глинистых пачек. Констатация явлений обогащения битумоидов кислыми компонентами на больших глубинах в песчано-алевритовых породах свидетельствует о том, что процессы дифференциации сингенетичных органических веществ происходят и в отложениях этого типа.

В карбонатных толщах, по данным С. Г. Неручева, признаки дифференциации сингенетичного органического вещества на микро нефть и остаточные неподвижные компоненты наблюдаются лишь на глубинах порядка 2,5 км и более, т. е. на значительно больших, чем в глинистых и песчано-алевритовых отложениях. Возможно, для эмиграции микро нефти из участков ее генерации в карбонатных породах необходимы процессы интенсивного растрескивания и перекристаллизации последних.

Изложенные выше закономерности формирования микропрото нефти, вероятно, далеко не полностью исчерпывают разнообразие этих явлений. В данной главе не затрагиваются вопросы взаимоотношения органических веществ с подземными водными растворами, которые будут рассмотрены в гл. IV.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

Органическая гидрогеохимия занимается изучением органических веществ, растворенных в подземных водах.

В подземных водах встречается очень много самых разнообразных органических соединений. Часть их находится в растворе в ионной, часть в молекулярной, часть в коллоидной форме.

В целом распространение и состав органических веществ, растворенных в подземных водах, еще слабо изучены; определение этих веществ сопряжено с очень большими аналитическими затруднениями, так как содержание их, как правило, весьма мало, а состав сложен.

Между тем, исследование растворенных в подземных водах органических веществ представляет очень большой интерес. В первую очередь оно имеет значение для геохимии нефти, для познания процессов нефтеобразования и нефтенакпления, для поисков нефти. Кроме того, с органическими компонентами подземных вод связаны процессы миграции некоторых металлов (в виде металлоорганических комплексов), дающих иногда рудные концентрации, а также и лечебные качества некоторых минеральных вод (например, Трусковецкой «Нафтуси»).

За последние пятнадцать лет содержание, распространение и состав органических компонентов подземных вод подвергались усиленному изучению со стороны ряда исследователей и научных коллективов, применявших, однако, различную методику анализа. К настоящему времени накопилось уже довольно много сведений, имеющих существенное значение, но дать столь же полную и объективную характеристику органических веществ в жидкой фазе стратисферы, какая возможна для соответствующих компонентов твердой фазы (пород), сейчас еще нельзя.

§ 1. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Общее количество растворенных органических веществ можно определять по содержанию в водах органического углерода ($C_{орг}$). Систематические определения общего содержания органических веществ и органического углерода пока не проводились. Наибольшее число данных (несколько сотен определений) по общему содержанию

органического углерода в подземных водах получено сотрудниками ВСЕГИНГЕО (Альтовский, Быкова и др., 1962). По этим данным содержание органического углерода в подземных водах, если не считать вод из скважин, дающих нефть, как правило, не превышает 100 мг/л, а средневзвешенная величина (737 определений) составляет 10,5 мг/л. Эти определения проводились путем сжигания органического вещества при температуре 1000° С в огнеупорном кварцевом приборе с применением в качестве окислителя окиси меди или путем окисления селитрой при температуре около 450° С. При такой методике ускользают вещества, летучие с водяным паром.

В настоящее время разработана методика определения также летучего (с водяным паром) органического углерода. Имеются основания считать, что летучая часть органического углерода может значительно превышать нелетучую. Такое предположение основывается на определениях летучих органических кислот, летучих фенолов (Барс и Коган, 1965) и некоторых других компонентов. Определения, например, летучих органических (жирных) кислот показывают величины содержания порядка нескольких граммов на литр, и хотя они в некоторых случаях были, вероятно, завышены вследствие погрешностей методики анализа, все же значительная концентрация летучих органических соединений в подземных водах вполне возможна.

В общем, как видно из сказанного, сейчас еще нельзя указать достаточно обоснованно величину среднего содержания общего органического углерода в подземных водах. Общее количество органических веществ, по-видимому, почти вдвое превышает содержание органического углерода (исходя из состава наиболее распространенных соединений).

Общее количество органических веществ в подземной части гидросферы на основе приведенных выше данных о концентрациях нелетучего органического углерода М. Е. Альтовский определил в 975 млрд. т, т. е. около $n \cdot 10^{10}$ т. Это на пять порядков меньше количества органического углерода в породах стратисферы. Но не следует забывать, что вещество в водах находится в несравненно более динамичном состоянии, чем в породах, отчего его геохимическое значение чрезвычайно возрастает.

Средние величины содержания органических веществ в водах, заключенных в породах различного возраста и различного литологического состава, приведены в табл. 8.

Из данных табл. 8 следует, что наиболее обогащены органическими веществами воды молодых отложений, а воды древних пород более бедны ими. Распределение же органических компонентов вод по разного рода коллекторским породам можно рассматривать в различных аспектах; вероятно, тут играет роль и проницаемость и содержание дисперсных органических веществ в самих породах.

Таблица 8

Содержание органических веществ в водах, заключенных в породах различного возраста и литологического состава (по Альтовскому и Швед, 1968)

Возраст	Число анализов	C _{орг} , мг/л	Число анализов	N _{орг} , мг/л	Тип пород	Число анализов	C _{орг} , мг/л	Число анализов	N _{орг} , мг/л
Неоген	348	12,4	150	0,8	Песчано-глинистые	481	12,4	225	0,7
Палеоген	124	8,3	58	0,4					
Мел	187	4,2	146	0,3	Пески	34	6,4	31	0,5
Палеозой	24	2,6	16	0,2	Песчаники	88	5,5	68	0,4
					Карбонатные	119	4,4	77	0,3
					Интрузивные и вулканогенные	35	3,2	16	0,2

§ 2. СОСТАВ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Состав растворенных органических веществ в подземных водах изучен еще недостаточно.

Путем извлечения из больших объемов воды активированным углем с последующими десорбцией и хроматографическим разделением в ацетоновой и щелочной фракциях во ВСЕГИНГЕО были определены в составе органических веществ, растворенных в подземных водах, следующие типы химических соединений: смоляные кислоты, жирные кислоты, вещества, образующие после гидролиза смолopodobные продукты, — в количестве единиц миллиграммов на литр; фенолы, фульвокислоты, аминокислоты (гликоколь, лизин, аспарагин, β-аланин, глютаминовые кислоты), сахара и уроновые кислоты — в количестве сотых долей миллиграмма на литр; углеводороды с числом атомов углерода 17 и выше, терпены, тимол, пуриновые и пиридиновые основания — в количестве тысячных долей миллиграмма на литр.

По некоторым другим данным содержание жирных и нафтеновых кислот, а также фенолов и аминокислот может быть значительно больше, чем указано выше.

Помимо перечисленных органических соединений имеются сведения о наличии в подземных водах веществ, содержащих хинолиновые и пиридиновые кольца, сероорганических соединений, фосфорорганических соединений и некоторых других.

Большинство имеющихся материалов свидетельствует о том, что количественно преобладающими компонентами растворенных в подземных водах органических веществ являются различные органические кислоты, присутствующие в виде анионов и солей (мыл). К ним относятся, с одной стороны, нафтеновые и жирные кислоты, с другой — гуминовые кислоты. Первые экстрагируются из воды

хлороформом (т. е. соответствуют битумоидной фракции органического вещества осадков и пород), вторые не экстрагируются, но могут быть извлечены из воды адсорбцией на угле. На этом основан метод разделения, предлагаемый Е. А. Барс и С. С. Коган (1965), хотя вопрос о точности такого разделения остается пока открытым.

Аналитические методы определения нафтеновых и других кислот разрабатывались многими исследователями, однако до сих пор методика их количественного определения и разделения еще несовершенна.

Важное значение имеет разделение карбоновых кислот на летучие и нелетучие с водяным паром. К первым относятся в основном низкомолекулярные жирные кислоты, ко вторым — главным образом — высокомолекулярные жирные кислоты и нафтеновые кислоты. По материалам Е. А. Барс и С. С. Коган содержание жирных кислот как нелетучих, так и летучих в пластовых водах незначительно, а содержание нафтеновых кислот варьирует от единиц до сотен миллиграммов на литр. По данным А. С. Зингера, проводившего обширные исследования подземных вод Нижнего Поволжья, в «поверхностных» водах (колодцы) содержание летучих жирных кислот составляет 200—400 мг/л, а нелетучих — десятки миллиграммов на литр; в глубокозалегających подземных водах первая величина повышается примерно вдвое-втрое, а вторая почти не меняется. Среди летучих преобладают муравьиная и уксусная кислоты. Указанные данные разных авторов получены с помощью неодинаковых аналитических методов и потому несопоставимы между собой.

По сведениям Дж. Купера (Cooper, 1962) в водах нефтеносных пластов имеются жирные кислоты с числом атомов углерода 14—30.

Наибольшее содержание нелетучих карбоновых кислот, извлекаемых хлороформом, как по старым, так и по новым данным, констатируется в щелочных водах, где эти кислоты образуют натриевые мыла:



В жестких водах карбоновые кислоты могут образовывать соли как со щелочными, так и со щелочноземельными металлами. При этом растворимость солей органических кислот зависит от молекулярного веса кислоты. Обычно соли высокомолекулярных кислот и щелочноземельных металлов мало растворимы в воде. Поэтому в жестких водах содержание органических солей меньше, чем в щелочных, и органические кислоты, образующие соли в жестких водах, характеризуются низким или средним молекулярным весом. Недостатки методов анализа не позволяют пока наглядно показать эти закономерности.

Значительную часть органических веществ, растворенных в подземных водах, по-видимому, составляют фенолы и их производные (феноляты и др.). Часть их при анализе попадает в нелетучую

фракцию органического вещества (бромирующаяся часть хлороформенного экстракта по методике Е. А. Барс и С. С. Коган), часть представлена летучими фенолами. Надо сказать, что идентификация этих веществ очень несовершенна, вероятно, в качестве «фенолов» определяются и некоторые другие компоненты.

Содержание фенолов (вместе с фенолятами) по имеющимся данным колеблется в широких пределах — от сотен долей до 10 мг/л и более. Для щелочных вод характерны более высокие концентрации, для жестких хлоридных — наименьшие. Соотношения между концентрациями нелетучих и летучих фенолов тоже весьма изменчивы. По данным Е. А. Барс и С. С. Коган для Бухаро-Каршинской газоносной провинции количества летучих фенолов, как правило, превышают количества нелетучих. При этом летучие фенолы составляют до 25—35% (по углероду) всех летучих с водяным паром растворенных органических веществ.

Как отмечено выше, среди органических компонентов подземных вод констатируется ряд азотистых соединений. Общее содержание органического азота в подземных водах обычно не превышает десятых долей миллиграмма на литр. Раздельное определение различных классов азотистых соединений в водах весьма затруднительно. В этом направлении наибольший интерес представляет исследование Э. Дегенса, Дж. Ханта и их сотрудников, определивших индивидуальные аминокислоты в пластовых водах нефтеносных районов. Суммарное содержание аминокислот в исследованных водах достигало нескольких миллиграммов на литр, а в их составе имелись серин, фреонин, фенилаланин, глютаминовая кислота и некоторые другие. В СССР исследование аминокислот и аминов (без определения индивидуальных веществ) проводилось А. С. Зингером (1966). В подземных водах Нижнего Поволжья им определены содержания аминокислот порядка десятых долей миллиграмма на литр и содержания аминов, как правило, несколько меньше.

А. С. Зингером впервые изучено также распространение в подземных водах органического фосфора. Используя методику анализа, разработанную в Новочеркасском гидрохимическом институте, он определил содержания органического фосфора в подземных водах Нижнего Поволжья; они оказались равными десятым долям, а иногда единицам миллиграммов на литр. При обсуждении вопроса о характере воднорастворимых органических соединений фосфора, упомянутый автор высказывает предположение о переходе органического фосфора из нефти в воду в виде различных фосфинов с образованием фосфониевых солей, фосфиниминов и некоторых других веществ.

Имеющиеся сведения о наличии в подземных водах сераорганических соединений и органических галоидопроизводных пока не подкреплены специальными исследованиями. Изучение этих веществ представило бы большой интерес с разных точек зрения.

§ 3. РАСТВОРЕННЫЕ ЖИДКИЕ* УГЛЕВОДОРОДЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Из всех компонентов растворенных органических веществ в водах с позиций геохимии нефти наибольшее значение имеют углеводороды, хотя в количественном отношении они занимают очень скромное место.

Получены интересные материалы о растворимости жидких («нефтяных») углеводородов в водах различного состава. Экспериментальное изучение растворимости углеводородов в водах, близких по составу к природным, проводили Э. Бейкер, М. Ф. Двали, М. И. Гербер, Е. И. Парнов, К. Мак Алуифф и другие.

По данным М. Ф. Двали и М. И. Гербер (Двали, 1963) растворимость в дистиллированной воде при температуре 20° С *n*-пентана 0,36, *n*-октана 0,014, циклогексана 0,08, бензола 1,865, мезитилена 0,02 г/кг. С повышением температуры растворимость бензола возрастает следующим образом: при 20° С 1,865, при 107° С 5,07, при 300° С 146 г/кг, т. е. при 300° С растворимость в 84 раза больше, чем при 20° С.

Результаты обширных исследований растворимости ряда углеводородов в воде при разных температурах опубликованы Е. И. Парновым и др. (Физико-химические особенности и гидрогеологические факторы миграции природных растворов, 1967). Растворимость различных углеводородов показана на графике (рис. 26).

Исследованиями М. Ф. Двали и М. И. Гербер установлено, что растворимость жидких углеводородов в воде сильно повышается в присутствии некоторых органических соединений, например мыл жирных кислот, особенно с длинной углеродной цепью. При этом наблюдается коллоидная растворимость. В коллоидных растворах, где мицеллы образуются из молекул электролитов с длинной угле-

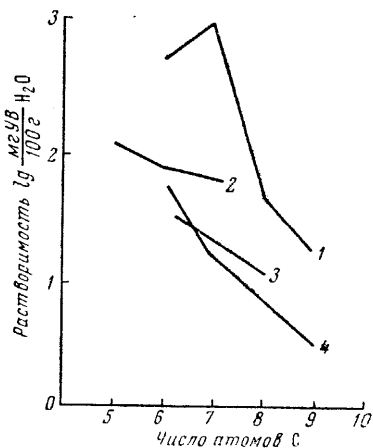


Рис. 26. Растворимость различных углеводородов в воде по Е. И. Парнову и др. (Физико-химические особенности и гидрогеологические факторы миграции природных растворов, 1967.)

1 — моноядерные арены; 2 — ряд циклопентана; 3 — ряд циклогексана; 4 — алканы.

* Имеются в виду жидкие при обычных условиях углеводороды, т. е. парафиновые углеводороды, начиная с гексана, и все углеводороды других классов; низшие парафины, от метана до пентана, рассматриваются в гл. X.

родной цепью (в опытах брали олеат и стеарат натрия), растворимость углеводов увеличивается в десятки и сотни раз. В водном растворе, содержащем 0,26 мол/л олеата натрия, при температуре 25° С растворяется более 10 г/л масляной фракции нефти.

Сходные результаты получены Е. Бейкером (Baker, 1967).

Учитывая значительное распространение в подземных водах растворенных солей карбоновых кислот, описанные явления следует признать весьма важными для растворимости и распространения в водах жидких углеводов.

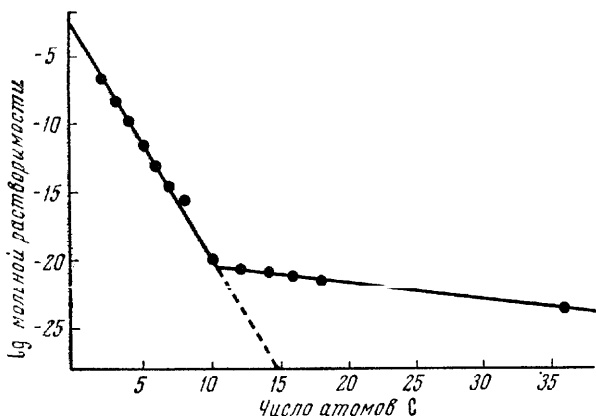


Рис. 27. Растворимость *n*-парафинов в воде при температуре 25° С (Baker, 1967).

Ф. Фрэнксом, а также Е. Пиком и Дж. Ходсоном установлена сравнительно хорошая коллоидная растворимость высших парафинов в воде. Е. Бейкер суммировал ряд данных о растворимости в воде парафиновых углеводов в виде диаграммы (рис. 127). На ней видно, что закономерность изменения растворимости парафинов с увеличением их молекулярного веса, начиная с C_{11} , совершенно меняется, что связано, очевидно, с переходом от истинной растворимости к коллоидной.

Высшие парафины, по-видимому, также могут служить солюбилизаторами других углеводов (дополнительно к кислотам, мылам и др.).

Сведений о распространении в подземных водах растворенных жидких углеводов пока еще мало, недостаточно для выявления существенных закономерностей. Имеющиеся сведения относятся почти исключительно к ароматическим углеводородам ряда бензола и в первую очередь к самому бензолу.

К. Зарелла (Zarella, Mousseaur, a. oth., 1967) первым начал изучение бензола, растворенного в водах. В СССР исследование распространения в водах растворенного бензола было начато А. С. Зин-

гером (1966) в Саратове и Ю. А. Пецухой в Волгограде (с использованием методики анализа, разработанной М. Г. Голубевой для целей санитарной гидрохимии). Полученные материалы свидетельствуют, что бензол содержится только в водах нефтегазоносных отложений, в количествах от сотых долей до единиц миллиграммов на литр, причем распространение его хорошо увязывается с нефтеносностью.

Следует иметь в виду, что количественное отделение бензола от его гомологов, в первую очередь толуола, по методике М. Г. Голубевой неточно. М. Я. Дудовой была разработана методика на основе экстракции гексаном, позволяющая отдельно определять содержание в водах бензола и суммы его гомологов.

А. А. Карцевым, М. Я. Дудовой и О. Д. Дитерихс было исследовано распространение гомологов бензола в водах нефтегазоносных пластов ряда районов Предкавказья и Средней Азии. Оказывается, что в воде, где имеется бензол, как правило, есть и его гомологи, причем содержание их суммы того же порядка, что и бензола. Прослеживается определенная связь гомологов бензола в пластовых водах с нефтеносностью: в водах площадей и пластов, не содержащих нефти, гомологи бензола либо совсем не обнаруживаются, либо имеются в количествах не более $0,1 \text{ мг/л}$, а там, где есть нефть, гомологи бензола всюду присутствуют в количестве более $0,1 \text{ мг/л}$, а иногда и более 1 мг/л .

Скорее всего, гомологи бензола в подземных водах представлены в своей основной части толуолом: его растворимость того же порядка, что и бензола (примерно в 3 раза меньше). Правда, при наличии солибилизаторов положение несколько иное. Но если бы в исследованных водах преобладали явления индуцированной растворимости, то количественные отношения между бензолом и его гомологами сдвинулись бы в сторону последних.

Изучение растворенных в подземных водах жидких углеводородов только начинается. В будущем появятся и новые методы анализа, и новые геохимические факты. Продолжение этих исследований для познания геохимии нефти чрезвычайно важно.

§ 4. ПРОИСХОЖДЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ РАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Происхождение органических компонентов подземных вод различно. Некоторое количество растворенных органических веществ попадает в подземные воды уже при формировании последних в свежих морских отложениях за счет морской воды (или вод других водоемов седиментации). В нормальной морской воде содержится $1-3 \text{ мг/л}$ растворенного органического углерода, около $0,5 \text{ мг/л}$ жирных кислот, аминокислоты и другие компоненты (см. гл. II). Источником большинства известных в подземных водах классов органических соединений, вероятно, была морская вода.

Какое-то количество растворенных органических веществ поступает в подземные воды при инфильтрации за счет наземной растительности и почвенного покрова. По данным М. Е. Альтовского (Альтовский, Быкова, 1962) в зоне инфильтрации подземные воды содержат до нескольких миллиграммов на литр органического углерода.

Дополнительные количества органических веществ поступают в подземные воды из осадочных отложений в результате процессов выщелачивания и диффузии. Масштабы этого поступления зависят от содержания органических веществ в породах, воднорастворимости этих веществ, физических и физико-химических условий, характера взаимодействия вод и пород. Вместе с выжимаемыми седиментогенными водами при уплотнении глинистых отложений растворенные органические вещества перемещаются в коллекторские породы. Процессы эмиграции подвижных органических веществ из участков их генерации в породах (см. гл. III) следует увязывать с эмиграцией (выжиманием) также и вод. Эти процессы, вероятно, никогда не идут «в сухом виде».

Наконец, органические соединения поступают в подземные воды из нефтяных залежей. При этом создаются максимальные концентрации органических компонентов в подземных водах.

Изученность органических компонентов подземных вод, как видно из изложенного в предыдущих параграфах, не настолько высока, чтобы можно было дать характеристику распределения растворенных органических веществ (как в целом, так и отдельных классов) по горизонту различного геологического возраста, по глубинам залегания, типам коллекторов и т. д. В связи с этим затруднено и выяснение направленности преобразований, происходивших с изучаемыми органическими веществами.

Большим пробелом является отсутствие сведений об органических компонентах вод на стадии раннего диагенеза, а также вод, находящихся в глинах.

Некоторые данные говорят о значительном постоянстве отдельных компонентов растворенного органического вещества подземных вод, унаследованных от морской воды. Так, Э. Дегенс, Дж. Хант и их сотрудники сообщают, что количественные соотношения между различными аминокислотами, найденными в подземных водах отложений различного возраста, вплоть до палеозойских, практически не отличаются от тех, которые устанавливаются в морской воде. Этот факт указывает на морской генезис исследованных подземных вод (что подтверждается также изотопным составом кислорода этих вод).

Несколько иная картина вырисовывается для жирных кислот. В морской воде по данным Л. Джеффри, Б. Пасби и их сотрудников наблюдается резкое преобладание жирных кислот с четными количествами атомов углерода в молекуле над жирными кислотами с не-

четными количествами атомов углерода, т. е. «четных» кислот над «нечетными» (обратное тому, что наблюдается для парафиновых углеводородов в молодых осадках — см. гл. III). Как следует из рис. 28, примерно то же можно

заметить у жирных кислот в современных осадках, тогда как в древних отложениях и особенно в водах древних отложений видно сглаживание количественных различий в содержании «четных» и «нечетных» жирных кислот. Это выравнивание в пользу «нечетных» молекул происходит в общем параллельно и аналогично выравниванию в пользу «четных» молекул у парафиновых углеводородов в породах (см. гл. III). Такое явление свидетельствует о том, что жирные кислоты в подземных водах, поступают ли они туда непосредственно из воды моря (при седиментации) или из пород (в конечном счете тоже из моря), постепенно преобразуются и относительно накапливаются жирные кислоты с нечетным числом атомов углерода.

Интересно, что углеводороды как ряда бензола, так и низшие парафины (пентан, гексан) отсутствуют в морских и других поверхностных водах и появляются в подземных водах, залегающих на значительных глубинах. Углеводороды могут попадать в подземные воды из вмещающих пород и возникать в самих водах из органических соединений, в частности, за счет декарбоксилирования карбоновых кислот и аминокислот. Таким образом, некоторые химические

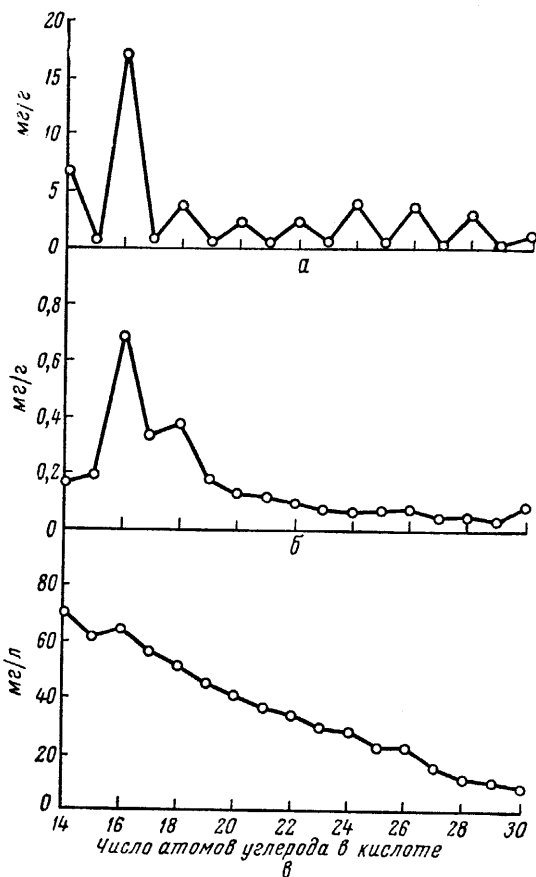


Рис. 28. Распределение жирных кислот с четным и нечетным числом атомов углерода (Соорер, 1962).

a — современные осадки (впадина Санта-Барбара), *б* — осадочные породы (Игл-Форд), *в* — воды нефтеносных пластов (Панхэндл).

превращения органических компонентов, растворенных в подземных водах, могут вести к возникновению углеводородов, которые в дальнейшем могут участвовать в нефтенакоплении.

Среди растворенных в подземных водах органических веществ имеются многие из компонентов нефтей. Правда, главные компоненты растворенных органических веществ, такие как кислоты, являются в нефтях второстепенными и третьестепенными, тогда как углеводороды, преобладающие в нефтях, представлены в водах сравнительно незначительными количествами. Однако преобладающие в водах органические кислоты могут быть генетически связаны с нефтяными углеводородами, являясь частично, как отмечено выше, источником их образования, частично же продуктами окисления.

§ 5. ОБ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГОРНЫХ РАСТВОРОВ

Об органических компонентах горных растворов, т. е. связанных вод в коллекторах и вод, находящихся в глинистых и других водоупорных породах, получаемых из пород при помощи отжима под прессом, до сих пор практически ничего не было известно. Между тем, изучение органической составляющей горных растворов представляет значительный интерес для геохимии нефти, так как это вещество можно рассматривать в какой-то мере как промежуточную форму между органическими компонентами осадочных пород и пластовых вод и как элемент процесса миграции нефти из мест ее образования.

А. А. Карцевым, О. П. Абрамовой и М. Я. Дудовой было проведено определение органического углерода в нескольких пробах горных растворов, полученных при помощи отжима под высоким давлением (до 3000 кг/см^2) и 10—20-кратном увлажнении из пород третичных и меловых отложений Восточной Туркмении. В табл. 9 приведены некоторые материалы этих исследований.

Таблица 9
Содержание нелетучего органического углерода
(определено методом сухого сжигания М. П. Крыловой) в горных растворах
(по А. А. Карцеву, О. П. Абрамовой, М. Я. Дудовой, 1969)

Образец	Возраст	Глубина, м	Тип породы	Влажность (в числителе естественная, в знаменате- ле—искусст- венная), %	Объем исследо- ванного раствора, мл	C _{орг}	
						мг/л раствора	мг/кг породы
1	Неоген	193	Песчаник	0,6/6,0	4,9	36,3	1,20
2	Палеоген	166—266	Глина	2,0/10,0	12,8	43,1	4,0
3	»	323	»	3,2/10,0	13,2	52,5	4,5
4	Мел (апт)	2756	Алевролит	0,5/10,0	1,8	117,8	1,41
5	»	3000	»	0,5/10,0	1,8	105,5	1,27

Из табл. 9 следует, что содержание нелетучего органического углерода составляет десятки и сотни миллиграммов на литр, а с учетом искусственного увлажнения — десятки миллиграммов на литр горного раствора. Порядок этих величин сходится с тем, что известно для пластовых вод.

Следует, однако, иметь в виду, что приведенные данные лишь условно можно относить непосредственно к природным горным растворам, содержащимся в породах. Дело осложняют очень высокие величины давлений отжима, превышающие природные, применение искусственного увлажнения образцов и некоторые другие особенности методики получения исследованных растворов. Скорее полученные материалы следует расценивать с точки зрения частичного моделирования природного процесса эмиграции органических веществ из пород при выжимании из последних связанных вод, что имеет немаловажное значение для познания генезиса нефти. В этом плане интересно, что даже из очень плотных пород, содержащих, по-видимому, прочно связанную воду (обр. 4 и 5 в табл. 8), удалось отпрессовать вместе с водой довольно значительные количества органических веществ.

Обращает на себя внимание, что в более уплотненных породах концентрация органического углерода несколько возрастает. Этот факт пока не имеет объяснения. Вообще же изучение органических компонентов горных растворов только началось и, вероятно, сулит еще много неожиданностей.

В самое последнее время А. А. Карцевым, О. П. Абрамовой и М. Я. Дудовой в составе органической части горных растворов установлено наличие карбоновых кислот.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ

В этой главе речь пойдет о собственно нефти, т. е. нефти, находящейся в виде скоплений в залежах. Надо помнить, что с геохимической точки зрения нет четкой границы, разделяющей нефти в залежах от проявлений нефтей другого рода — различных нафтидов и протонафтидов, о которых речь шла в предыдущих главах и будет идти в последующих.

Нефти в залежах — не один минеральный вид, а целое семейство минералов (минералоидов), связанных постепенными переходами. По составу нефти могут значительно отличаться, поэтому практическое (промышленное) значение их неравнозначно. Изучение состава нефтей очень важно и с геохимической стороны: знание как общих черт, так и различий состава нефтей, а также сходства и различия их с другими нафтидами и различными органическими компонентами окружающей среды помогает выяснению вопросов генезиса, превращений и перемещений нефтей как в общем, так и в конкретном случаях. Отсюда неоспоримо важнейшее значение исследований состава нефтей — химического, а также изотопного.

В данной книге состав нефтей, естественно, рассматривается под углом зрения интересов геохимии.

§ 1. ЭЛЕМЕНТНЫЙ, ИЗОТОПНЫЙ, ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ

Можно различать: а) элементный химический состав нефтей; б) групповой химический состав, т. е. содержание различных классов (групп) химических соединений; в) индивидуальный химический состав, т. е. содержание отдельных соединений. Особо стоит изотопный состав (его можно рассматривать как уточнение элементного).

Всего из нефтей выделено и идентифицировано более 500 индивидуальных химических соединений.

В результате тридцатилетних исследований Ф. Россини и его сотрудников наиболее изученной из всех нефтей мира оказалась нефть месторождения Понка-Сити в штате Оклахома (Россини, Мэйр, Стрейф, 1957; Rossini, 1960).

Э л е м е н т н ы й состав нефтей характеризуется обязательным наличием пяти химических элементов — углерода, водорода, кисло-

рода, серы и азота, при резком количественном преобладании первых двух. Содержание углерода колеблется в пределах 83—87, водорода 12—14%, причем эти колебания не имеют большого значения. Максимальное содержание остальных трех элементов может в сумме доходить до 5—8% (главным образом за счет серы), но обычно оно гораздо меньше. Нефти, содержащие 1% кислорода и 2% органической серы, на 30—40% состоят из неуглеводородных соединений.

В последнее время большой интерес вызывает и з о т о п н ы й состав нефтей, т. е. соотношения в них различных изотопов углерода, водорода, серы, азота. Наибольшее значение имеют соотношения стабильных изотопов углерода C^{12} и C^{13} , водорода H^1 (протия) и H^2 (дейтерия D), серы S^{32} и S^{34} , азота N^{14} и N^{15} . По имеющимся данным количественные соотношения различных изотопов в нефтях составляют: C^{12}/C^{13} от 91 до 94, H/D от 3895 до 4436, S^{32}/S^{34} от 22,0 до 22,5, N^{14}/N^{15} от 273 до 277 (число имеющихся данных пока сравнительно невелико).

Соотношения изотопов в нефтях выражаются также при помощи величин «приращения» δ какого-либо одного из пары изотопов, например:

для изотопов углерода

$$\delta C = \frac{(C^{13}/C^{12})_{обр} - (C^{13}/C^{12})_{ст}}{(C^{13}/C^{12})_{ст}} \cdot 1000, \text{ ‰},$$

для изотопов серы

$$\delta S = \frac{(S^{32}/S^{34})_{обр} - (S^{32}/S^{34})_{ст}}{(S^{32}/S^{34})_{ст}} \cdot 1000, \text{ ‰}.$$

Отношения изотопов с индексом «обр» означают величины, определенные для данного образца, с индексом «ст» — то же для выбранного стандарта.

Величины приращения положительные, если содержание более тяжелого изотопа в образце больше, чем у стандарта, и отрицательные — в противном случае.

Так как в большинстве нефтей углеводороды преобладают над другими классами веществ, групповой углеводородный состав служит важнейшей характеристикой, определяющей тип нефти.

В составе нефтей принято различать в первую очередь три важнейших класса углеводородов:

- 1) парафиновые (метановые) углеводороды или алканы;
- 2) нафтеновые (полиметиленовые) углеводороды или цикланы;
- 3) ароматические углеводороды или арены.

В свою очередь каждый из этих трех классов неоднороден. Парафины (общая формула C_nH_{2n+2}) делятся на нормальные и разветвленные, нафтены — на пентанафтены и гексанафтены,

а также на мононафтенy (с одним циклом; общая формула C_nH_{2n}) и полинафтенy (с несколькими циклами; общая формула C_nH_{2n-2} или C_nH_{2n-4}), наконец, ароматические углеводороды тоже делятся на моноарены (бензол и его гомологи C_nH_{2n-6}) и полиарены (C_nH_{2n-12} , C_nH_{2n-18} , C_nH_{2n-24}). Кроме того, существуют гибридные нафтеново-ароматические углеводороды, содержащие циклы различного типа.

Приблизительное количественное соотношение указанных видов углеводородов в разных фракциях нефти приведено в табл. 10.

Таблица 10

Распределение типов углеводородов (% вес.) во фракциях «средней» нефти (Добрянский, 1961)

Температура выкипания фракций, °С	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}	C_nH_{2n-4}	C_nH_{2n-6}	C_nH_{2n-12}	C_nH_{2n-18}	C_nH_{2n-24}
До 100	80	15	0	0	5	0	0	0
100—200	60	20	5	0	10	5	0	0
200—300	30	10	30	5	10	10	5	0
300—400	15	15	10	25	0	20	10	5
400—500	5	0	5	35	0	20	30	5
Выше 500	0	0	0	30	0	10	40	20

Из табл. 10 следует, что в средней по составу нефти с увеличением температуры кипения фракций содержание парафинов убывает, содержание нафтенов в общем возрастает до температур 300—400° С (газойлевые и соляровые фракции), причем мононафтенy постепенно заменяются полинафтенами, содержание аренов и их цикличность тоже возрастают, достигая максимума в наиболее высококипящих фракциях.

Значение данной схемы среднего углеводородного состава нефтей весьма ограничено из-за различий, наблюдающихся в нефтях разного типа, неточности определения «среднего» типа нефти, а также из-за неточности и условности имеющихся данных, зависящих от применяемых методов анализа.

Совершенно особую часть углеводородного состава нефтей образуют *твердые углеводороды*, находящиеся в кристаллическом состоянии, обозначаемые обычно как «парафин» или «парафин и церезин». Общее содержание твердых углеводородов в нефтях различно: чаще оно заключено в пределах от ничтожных величин до 10—15%, но иногда бывает значительно выше — до 40% и даже больше.

К твердым углеводородам относятся нормальные парафины, начиная с гексадекана $C_{16}H_{34}$, разветвленные парафины, нафтенy и в небольшом количестве арены; в целом преобладают нормальные

парафиновые структуры. Строение твердых углеводородов лишь в последнее время начали детально изучать, причем, помимо химических и физико-химических методов, для этой цели применяют электронную микроскопию, рентгеноанализ и другие методы.

§ 2. О МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЕЙ

В последние десятилетия наибольшее число данных о групповом углеводородном составе нефтей было получено тремя методами анализа: анилиновым, методом $n = d = M$ и хроматографическим (адсорбционным); каждый из этих методов дает несколько различающиеся результаты. При этом надо иметь в виду, что методика анализов разрабатывалась не для геохимических целей.

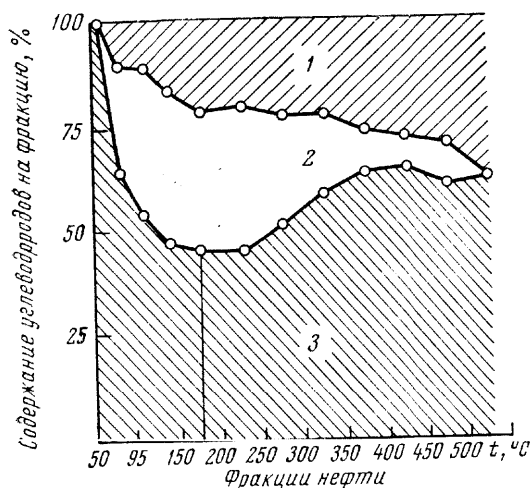
А н и л и н о в ы й м е т о д (точнее метод «анилиновых точек»), долгое время господствовавший в СССР, основан на определении температур (точек) растворения узких фракций нефти в анилине. Эти температуры определяются до и после удаления ароматических углеводородов (деароматизации фракций) серной кислотой. При помощи особых коэффициентов по разности значений анилиновых точек до и после деароматизации устанавливается содержание ароматических углеводородов, а по значению анилиновой точки деароматизированной фракции — содержание нафтенов и содержание парафинов.

Таблица 11

Групповой углеводородный состав нефти (месторождение Карабулак, Кавказ), определенный анилиновым методом (пример)

Температура выкипания фракций, °C	Содержание углеводородов, %					
	ароматических		нафтеновых		парафиновых	
	на фрак- цию	на нефть	на фрак- цию	на нефть	на фрак- цию	на нефть
До 60	0	0	0	0	100,0	1,2
60—95	4,1	0,25	29,2	1,81	66,7	4,14
95—122	7,0	0,50	38,1	2,74	54,9	3,96
122—150	10,6	0,80	54,5	4,14	34,9	2,65
150—200	16,1	1,75	46,1	5,02	37,8	4,13
200—250	17,0	1,75	45,2	4,66	37,8	3,89
250—300	20,2	1,98	34,3	3,36	45,5	4,46
300—350	21,7	1,91	30,8	2,71	47,5	4,18
350—400	21,6	1,71	29,0	2,29	49,4	3,90
400—450	25,5	1,61	20,5	1,29	54,0	3,40
450—500	28,7	1,69	18,2	1,08	53,1	3,13
500—550	30,5	1,56	19,5	0,99	50,0	2,55
Выход на нефть	—	15,5	—	30,1	—	41,6
Выход на дистиллят	—	17,8	—	34,5	—	47,7

Представление о результатах анализа нефти изложенным методом дает табл. 11. Схематически данные табл. 11 показаны на рис. 29, который дает представление также о распределении классов углеводородов по фракциям для нефти обычного состава.



Достаточно точные результаты анилиновый метод анализа дает для легких фракций, выкипающих до 200°C (бензин и лигроин), менее точные — для керосиновых фракций ($200-300^{\circ}\text{C}$). Для высококипящих фракций данные о содержании парафинов и нафтенов, получаемые по методу анилиновых точек, очень ненадежны. Повышенная цикличность нафтенов, так же как повышенная разветвленность парафинов приводит к завышению общего содержания первых и занижению общего содержания вторых. Кроме того, гибридные углеводороды содержащие как ароматические, так и полиметиленовые кольца, целиком выделяются в виде ароматических. В высокосернистых нефтях сернистые соединения тоже выделяются вместе с ароматическими углеводородами.

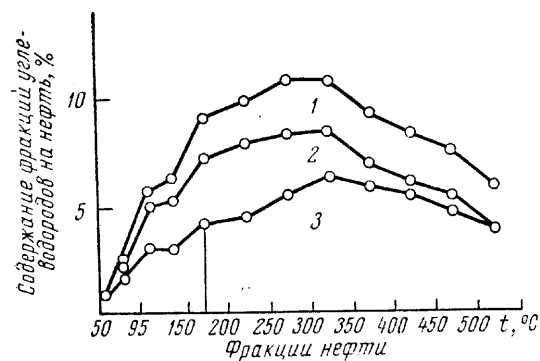


Рис. 29. Групповой углеводородный состав нефти по данным анализа анилиновым методом (майкопская свита месторождения Карабулак, Кавказ).

Углеводороды: 1 — ароматические, 2 — нафтеновые, 3 — парафиновые.

метод пригодным для исследования лишь светлых фракций нефтей, выкипающих при температуре не выше 300°C .

Структурно-групповой метод анализа нефтей, называемый методом *n-d-M*, основан на определении трех параметров: *n* — коэффициента рефракции, *d* — плотности и *M* — моле-

Все это заставляет считать анилиновый метод

считать анилиновый метод

кулярного веса (для отдельных фракций); упрощенная модификация — метод $n = M$. По этим параметрам определяется содержание углерода, приходящееся отдельно на ароматические кольца, полиметиленовые кольца и парафиновые цепи (безразлично, свободные или присоединенные к кольцам), т. е. на различные типы химических структур.

Для примера результаты анализа нефти структурно-групповым методом приведены в табл. 12.

Таблица 12

Структурно-групповой углеводородный состав нефти
(месторождение Озексаут), определенный по методу $n = d = M$ (пример)

Температура выкипания фракций, °С	Доля углерода, содержащаяся в структурах, %			Температура выкипания фракций, °С	Доли углерода, содержащаяся в структурах, %		
	ароматических	нафтеновых	парафиновых		ароматических	нафтеновых	парафиновых
200—250	13,5	6,1	80,4	400—450	8,5	25,5	66,0
250—300	14,7	12,8	72,5	450—500	10,5	30,5	59,0
300—350	13,0	9,0	78,0	500—550	12,0	23,0	65,0
350—400	9,0	20,0	71,0				

Как видно из табл. 12, результаты структурно-группового анализа нефтей дают представление не о содержании отдельных типов молекул (как при групповом анализе), а об относительном распределении углерода по типам главных химических структур углеводородов; разные структуры могут находиться в одной молекуле, а разные по типу молекулы могут содержать одинаковые структуры.

Точность данных о структурно-групповом составе углеводородов высших фракций нефтей, получаемых по методу $n = d = M$, значительно больше, чем точность данных о групповом составе этих фракций по анилиновому методу.

Третий метод анализа углеводородного состава нефтей — адсорбционный. По данному методу в столб силикагеля заливается раствор нефтяной фракции в петролейном эфире, затем проводится последовательная десорбция этой фракции при помощи петролейного эфира, бензола, спиртобензола. При этом поступают сначала смесь парафиновых и нафтеновых углеводородов, затем ароматические с различным числом колец, и наконец, смолистые вещества. Характеристика дробных десорбируемых фракций после удаления растворителей дается на основе определения коэффициента рефракции.

Пример результатов анализа нефти адсорбционным методом приведен в табл. 13.

Как видно из табл. 13, адсорбционный метод не разделяет парафиновые и нафтеновые углеводороды. Это существенный недостаток.

**Групповой углеводородный состав нефти,
определенный адсорбционным методом (пример)**

Температура кипения фракций, °C	Выход на нефть, %	Содержание углеводородов, %		
		парафиново- нафтеновых	легких ароматиче- ских	тяжелых ароматиче- ских
Начало кипения — 200	25,1	87	11	9
200—250	7,5	80	7	23
250—300	8,1	70		30
300—350	8,3	67	6	27
350—400	7,0	59	10	30
400—450	8,0	56	13	30
450—500	9,0	50	16	32

Хотя рассмотренный выше анилиновый метод анализа для высших нефтяных фракций дает, как указано, искаженные величины содержания парафинов и нафтенов, часто не пригодные к использованию в технологических целях, для геохимических задач результаты анилинового метода все же более ценны, чем адсорбционного. Дело в том, что при геохимических исследованиях, в особенности сравнительных, достаточно знать показатель, характеризующий одновременно и содержание нафтенов, и степень их цикличности, и разветвленность парафинов. Такую обобщенную характеристику и представляют условные величины, получаемые анилиновым методом для высших фракций.

Адсорбционный метод в последнее время нашел очень широкое применение для анализа керосиновых и масляных фракций нефтей в СССР (по схеме ВНИИ НП), однако, как отмечено, его использование в геохимических целях малоэффективно. Существенно меняется положение в тех случаях, когда адсорбционный анализ дополняется анализом по методу $n = d = M$, что, к сожалению, делается пока далеко не всегда.

Из общей массы парафиново-нафтеновых или одних парафиновых углеводородов карбамидным методом, т. е. при помощи комплексообразования с карбамидом, могут быть выделены нормальные (неразветвленные) парафины. Таким путем нормальные парафиновые углеводороды (и неразветвленные углеводородные структуры) могут быть отделены от разветвленных («изоалканов»). Количественные соотношения между нормальными и разветвленными парафинами представляют немалый интерес для геохимии нефти. Для высших фракций эта методика уже не дает удовлетворительных результатов (заменяется молекулярной масс-спектрометрией).

«Руководством по анализу нефтей», выпущенным в 1966 г., для геохимических целей в качестве унифицированной схемы исследования углеводородного состава нефтей на современном этапе рекомендуется схема ВНИИ НП (рис. 30). В этой схеме предусматривается комбинированное применение всех рассмотренных выше методов анализа углеводородов. Недостатком этой схемы является термическое воздействие на малоустойчивые компоненты, поскольку обязательным элементом схемы состоит температурное фракционирование нефти.

Помимо рассмотренных методов анализа группового углеводородного состава нефтей для более детальных геохимических исследований применяются и некоторые другие. Так, при помощи дегидрирования над платиной и некоторые другие. Так, при помощи дегидрирования над платиной проводится разделение пента- и гексанафтеннов, при помощи термической диффузии выделяются нафтены с различным числом колец и т. п.

В последнее время существенное геохимическое значение приобретает и анализ *индивидуального* углеводородного состава нефтей (бензинов в первую очередь). При этом основное значение имеет метод газо-жидкостной хроматографии с применением капиллярных колонок. Определение индивидуального состава высших парафинов осуществляется при помощи молекулярной масс-спектрометрии.

По данным М. Бестужева (Bestougeff, 1966) из нефтей уже выделено и идентифицировано более 350 индивидуальных углеводородов. Этот автор насчитал 17 углеводородов, содержание каждого из которых более 1% на нефть.

В зарубежной практике массовое определение группового углеводородного состава нефтей пока не получило распространения. В связи с этим были разработаны упрощенные методы характеристики химического состава нефтей при помощи некоторых условных параметров. В 1940 г. Х. Смит предложил использовать для этой цели «индекс корреляции» (CI), для вычисления которого достаточно знать среднюю температуру кипения фракции и ее плотность. Индекс вычисляется по формуле

$$CI = 473,7d_{60}^{60} + \frac{48640}{K} - 456,8,$$

где d_{60}^{60} — плотность при температуре 60°F ;

K — средняя температура кипения по абсолютной шкале.

Г. А. Амосов предложил использование этого индекса в СССР и внес изменение в формулу Х. Смита в соответствии с принятыми в СССР условиями определения плотности. Формула приняла вид

$$I = 474,5d_4^{20} + \frac{49350}{T_{\text{абс}}} - 456,8.$$

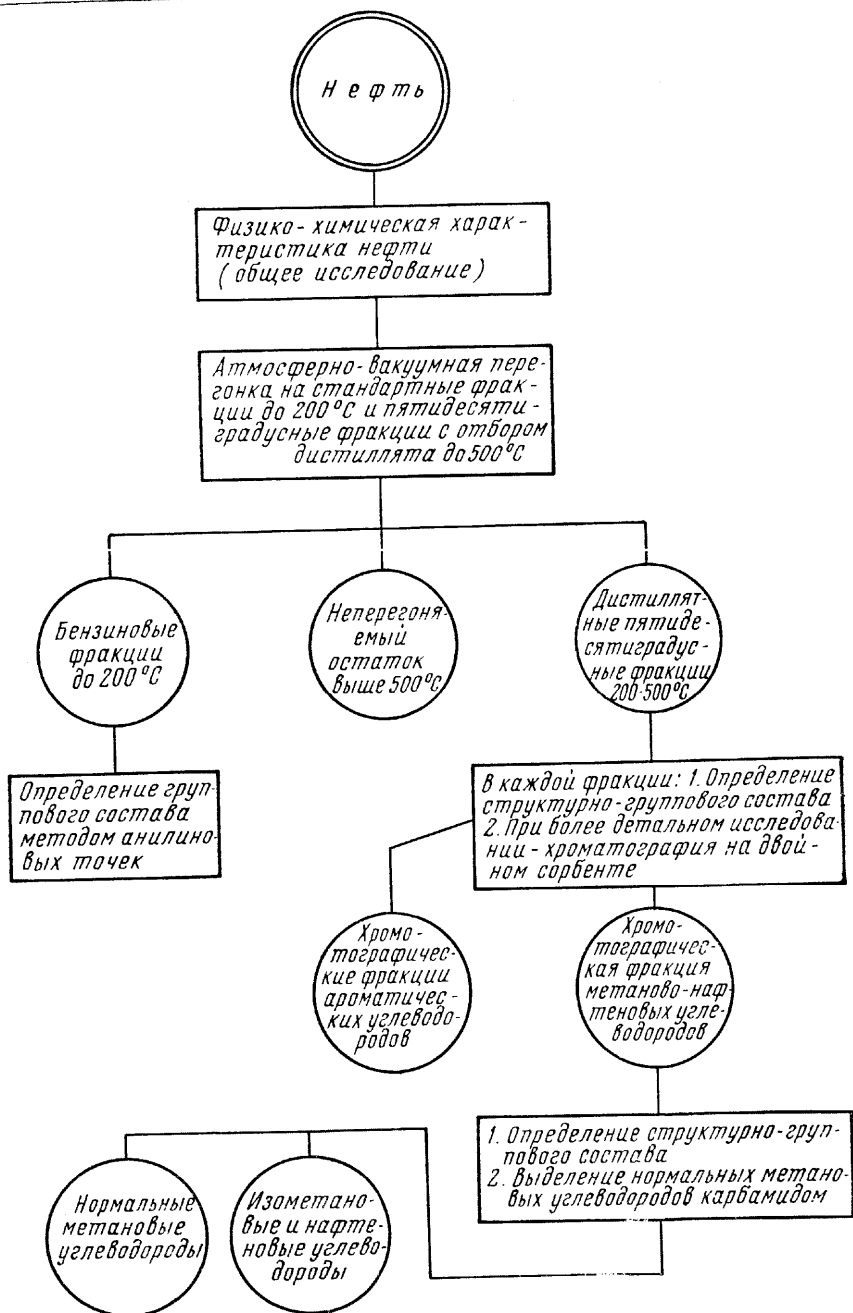


Рис. 30. Унифицированная схема исследования нефтей (ВНИИ НП, 1966).

По указанию Х. Смита значения индекса от нуля до 15 отвечают преобладанию парафиновых углеводородов, от 15 до 20 — смешанному или преимущественно нафтеновому составу, значения выше 50 — превалированию аренов. Как видно, суждения об углеводородном составе на основе этих индексов крайне неточны и приближительны.

Между тем, О. А. Радченко (1965) в получившей довольно большую известность монографии предлагает сделать индексы Х. Смита (называя их «структурными индексами») универсальной основой сопоставления и геохимической классификации нефтей. Такой подход безусловно следует считать шагом назад, тем более, что уже и за рубежом переходят от примитивных индексов к более углубленным химическим характеристикам нефтей, и сам Х. Смит в геохимических целях применяет более совершенные параметры (Смит, 1967).

§ 3. НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТЕЙ

Количественные соотношения между углеводородами и неуглеводородными соединениями в разных нефтях могут быть различными, причем вторые иногда составляют значительную часть нефти, но во всех случаях сосредоточены преимущественно в высших фракциях (рис. 31).

Из неуглеводородных компонентов нефтей известны кислородные, сернистые, азотистые соединения, также смолы и асфальтены, содержащие и кислород, и серу, и азот, но с неясной химической природой. Имеются и некоторые другие элементо-органические соединения, но характер их тоже пока неясен.

Из кислородных соединений в составе нефтей, если не считать смол и асфальтенов (см. ниже), главное значение имеют **нафтеновые кислоты**. Содержание их в нефтях колеблется от следов до 3% (нафталанская лечебная нефть). Кроме нафтеновых кислот, в некоторых нефтях присутствуют в небольших количествах ароматические, нафтеново-ароматические (гибридные), жирные и, наконец, так называемые асфальтогеновые кислоты (оксикислоты). Среди нафтеновых кислот известны как моноциклические, так и полициклические.

В количествах, примерно на один порядок меньше содержания нафтеновых кислот, в нефтях присутствуют также **фенолы**.

Имеются нефти с различным содержанием **серы**. Наряду с огромной массой практически бессернистых нефтей (менее 0,2%) существует очень много сернистых и высокосернистых (более 1%) и в том числе содержащих даже более 5% серы. По данным О. А. Радченко в суммарной мировой добыче до 1960 г. нефти, содержащие более 1% серы, составляли 37%.

Главная часть серы в нефтях связана со смолами. Кроме серы в смолисто-асфальтеновой части, в нефтях известны следующие формы серы: 1) элементарная сера, находящаяся в виде коллоидного раствора (до 1% нефти); 2) сероводород; 3) меркаптаны; 4) алифатические сульфиды и дисульфиды; 5) тиофаны (нафтеновые сульфиды, в том числе полициклические); 6) тиофены (ароматические сульфиды, в том числе также полициклические).

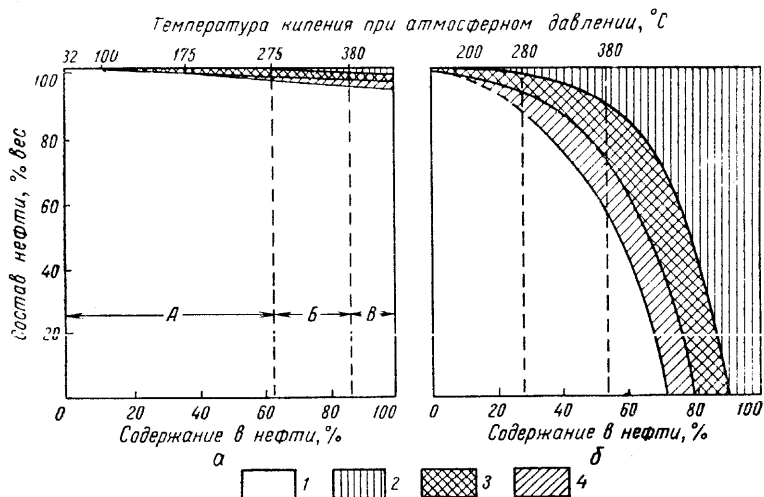
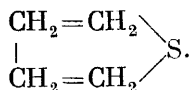


Рис. 31. Соотношение углеводородных и неуглеводородных компонентов в различных нефтях (Смит, 1967).

а — нефть месторождения Понка-Сити, штат Оклахома; б — нефть месторождения Уилмингтон, штат Калифорния.

А — атмосферные условия; Б — условия вакуума; В — остаток от прямой перегонки нефти.
1 — углеводороды; 2 — азотистые соединения; 3 — сернистые соединения; 4 — кислородные соединения.

По данным Константинидеса в нефтях идентифицировано: меркаптанов 25, алифатических сульфидов 14, тиофанов 25, тиофенов 25; итого 90 индивидуальных сернистых соединений. Остальная часть серы приходится на долю сложных сернистых соединений не вполне ясного строения, в частности типа смол; по-видимому (судя, в том числе и по продуктам перегонки), главнейшая часть серы там входит в тиофеновые циклы — пятичленные кольца с двумя двойными связями:



Содержание сернистых соединений в нефтях увеличивается с повышением температуры кипения фракций. При температурной

разгонке некоторые сернистые соединения разлагаются с образованием простых, вследствие чего повышается сернистость легких фракций. Для познания природных сернистых компонентов нефтей гораздо полезнее вакуумная разгонка.

В высокосернистых нефтях содержание сернистых соединений бывает значительным уже в керосиновых фракциях. При анализе углеводородного состава нефтей сернистые соединения в дистиллятных фракциях определяются вместе с ароматическими углеводородами: они выделяются вместе с последними как при помощи серной кислоты (анилиновый метод анализа), так и при помощи адсорбента. Поэтому для высокосернистых нефтей все методы анализа показывают повышенное содержание ароматических углеводородов (это приводило и к неправильным геохимическим построениям).

Для учета сернистых соединений А. К. Каримов предложил пользоваться формулой

$$r = \frac{dM}{32},$$

где r — содержание сернистых соединений в данной фракции нефти в %;

d — содержание серы в данной фракции в %;

M — молекулярный вес фракции.

По этой формуле было подсчитано, что в некоторых высокосернистых нефтях содержание соединений серы в керосине достигает 10%, в высших масляных фракциях доходит даже до 40%, а в целом в дистиллятной части до 17% (например, на месторождении Красноярка, нижняя пермь, общее содержание серы в нефти около 4%).

Данных по групповому составу сернистых соединений нефтей накоплено еще мало, и они не отличаются точностью. Исследовались в этом отношении почти только сернистые нефти, поэтому провести сопоставление группового состава соединений серы для малосернистых и высокосернистых нефтей (что представляло бы большой интерес с геохимической точки зрения) пока невозможно. В табл. 14 для примера приведен групповой состав сернистых соединений двух нефтей: одной с общим содержанием серы около 1% (сызранская визейская) и другой с сернистостью около 5% (чусовская).

Существенная часть «остаточной» серы, по-видимому, входит в тиофеновые и бензотиофеновые структуры. Х. Смит приводит примерную схему распределения различных сернистых соединений по фракциям нефти (рис. 32).

Содержание азота в отличие от серы в нефтях колеблется сравнительно мало: чаще всего оно находится в пределах 0,1—0,4%, лишь в редких случаях превышает 0,5%. Содержание азота в нефтях

Таблица 14

Групповой состав сернистых соединений нефтей

Температура выкипания фракций, °С	Количе- ство общей серы, при- ходящейся на фрак- цию, %	Количество серы (в % на общее содержание серы в данной фракции) в виде					остаточ- ное
		серо- водорода	элемен- тарной серы	меркап- танов	сульфи- дов	дисуль- фидов	
Сызранская нефть							
До 200	0,18	5,4	13,6	39,7	1,6	1,1	38,6
200—300	1,05	1,0	10,4	1,0	1,9	8,8	76,9
Чусовская нефть							
До 200	0,40	7,3	4,3	15,4	32,4	0,5	40,0
200—300	2,78	0,0	2,1	2,5	15,1	11,8	68,2

обычно прямо связано с их смолистостью. Преобладающая часть его входит в состав смол и асфальтенов, например в нефтях Волго-Уральской области на долю смолисто-асфальтеновых компонентов

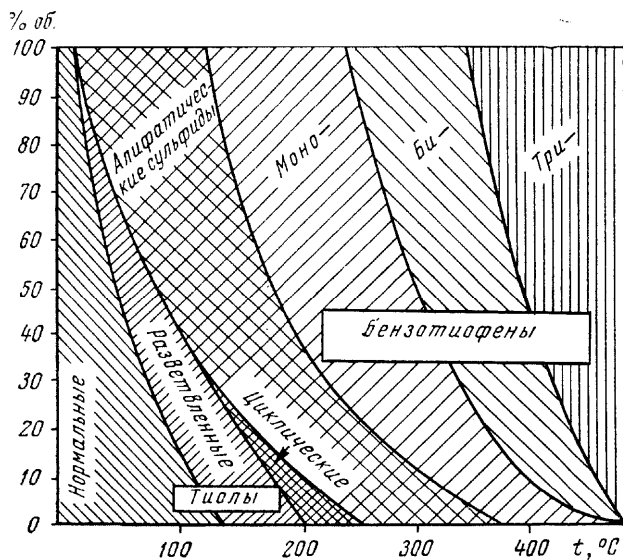


Рис. 32. Вероятное распределение сернистых соединений в нефти месторождения Уоссон (Smith, 1968).

приходится 50—90% всего азота. В то же время известно, что значительная часть азота представлена активным азотом, входящим в азотистые основания, например в восьми нефтях из самых разных

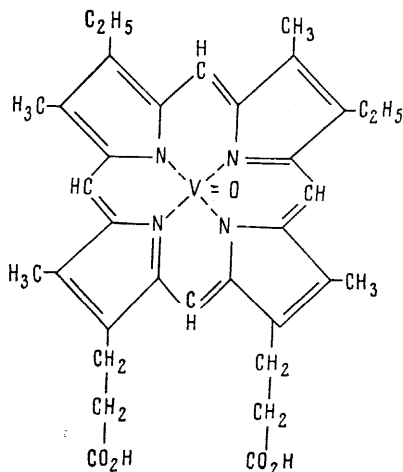
районов СССР количество азота, входящего в основания, составляет 24—52% общего содержания азота. Из азотистых оснований в нефтях выявлены ряд гомологов пиридина (соединения с бензольным кольцом, в котором одна группа NH замещена атомом азота), хинолин и ряд его гомологов (соединения с двумя конденсированными кольцами, в одном из которых имеется атом азота). Имеются и более сложные соединения, состав которых остается неясным.

Из числа соединений азота, не относящихся к основаниям, методами газо-жидкостной хроматографии и спектроскопии были идентифицированы карбазолы, пирролы, индолы.

По данным Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперн и других нейтральные азотистые соединения в нефтях являются амидами карбоновых кислот. С. Л. Гусинской удалось выявить из высокосернистых среднеазиатских нефтей несколько триазолов (соединений с пятичленными ароматическими циклами, содержащими и серу и азот).

Интересные данные о групповом составе кувейтской нефти получил (методами хроматографии) Р. Зауэр: определено, что во фракции, выкипающей при температуре от 152 до 327° С, 44% азота принадлежит пиридинам, 8% — хинолинам, 4% — карбазолам, 9% — индолам, 9% — пирролам.

Особенно большое геохимическое значение, как вещества явно биогенные, имеют среди азотистых соединений нефтей порфирины. Они состоят из четырех пиррольных колец (пятичленные кольца с двумя двойными связями и с одним активным атомом азота), например мезопорфирин $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4$, и образуют (через атом азота) комплексные соединения с металлами, главным образом с ванадием и никелем. Структура порфиринов имеет такой (ванадиево-порфириновый комплекс) вид:



Содержание порфиринов в некоторых нефтях доходит до 0,1% (албанская нефть содержит около 0,7% азота), но обычно оно значительно меньше.

Ванадий и никель — главнейшие из так называемых зольных элементов нефтей, т. е. металлов, образующих комплексные соединения с органическими компонентами нефтей. Содержание ванадия в нефтях, насколько известно, достигает 0,04, а никеля 0,01% (например, миоценовые нефти соответственно из Бачакеро в Венесуэле и Санта-Мария в Калифорнии).

Большое содержание порфиринов и ванадия характерно для сернистых нефтей. Приведенные выше максимальные количества их связаны с высокосернистыми нефтями. В этих нефтях содержатся преимущественно ванадиевые порфирины, т. е. порфирины, образующие комплексные соединения с ванадием. Количественное отношение между ванадием и никелем в таких нефтях, как правило, превышает единицу и часто бывает более пяти.

В малосернистых нефтях содержание ванадия обычно не превышает 0,0005, никеля 0,0001, порфиринов 0,001%, отношение между количествами ванадия и никеля меньше единицы. В малосернистых нефтях присутствуют преимущественно никелевые порфирины, количество которых никогда не достигает таких величин, которые встречаются для ванадиевых порфиринов. По-видимому, никелевые порфирины отличаются от ванадиевых меньшим молекулярным весом: при анализе нефти ванадиевые порфирины ассоциируются почти полностью со смолистыми веществами, никелевые — частично со смолистыми и частично с масляными фракциями.

Надо, однако, иметь в виду, что и ванадий, и никель в нефтях отнюдь не полностью связаны с порфиринами.

Еще одним элементом-органогеном в нефтях является **фосфор**.

В табл. 15 помещены данные о содержании общего и дистиллятного фосфора в нефтях (во фракциях, отогнанных при температуре до 180° С при давлении 1 мм рт. ст.)

Таблица 15
Содержание фосфора в нефтях (Карцев и Сладков, 1958)

Нефть	Содержание фосфора на 100 г нефти, мг		Содержание серы в нефти, %
	общего	дистиллятного	
Прасковейская	3,0	1,6	0,35
Нафталанская	0,9	0,7	0,20
Туймазинская	5,2	0,7	1,60
Албанская	9,8	0,8	2,86

Как видно из табл. 15, во всех исследованных нефтях обнаружен дистиллятный фосфор. Так как фосфаты безусловно не могут попадать в дистиллят, а другие неорганические соединения фосфора в природе неизвестны, то фосфор, определяемый в дистилляте, несомненно принадлежит органическим соединениям. Остаточный фосфор может иметь как органический, так и минеральный характер. То обстоятельство, что повышенное содержание общего (но не дистиллятного) фосфора присуще сернистым нефтям (табл. 14) и, по-видимому, связано с органической серой, позволяет признать органический характер значительной части остаточного фосфора. Отсутствие же связи дистиллятного фосфора с сернистостью нефтей указывает на первичный характер дистиллятного фосфора в нефтях, а следовательно, может служить одним из доказательств биогенной природы нефтей.

О химической природе органических соединений фосфора в нефтях можно сказать немного. Исходя из стойкости химических связей фосфора, можно считать, что в дистилляте присутствуют соединения, имеющие связи P—C, P—H, P—S и др.

Вопрос о наличии в нефтях органических соединений йода (и других галоидов) еще не решен. Присутствие в них таких соединений весьма вероятно, и это представляет большой интерес с геохимической точки зрения (как для геохимии нефти, так и для геохимии вод).

В. Хухия определял содержание йода в нефтях месторождения Норрио отдельно в водных экстрактах (куда должны были переходить воднорастворимые неорганические йодиды) и в отмытых нефтях. Во всех исследованных пробах (из четырех скважин) после удаления воднорастворимых компонентов был обнаружен йод в количествах от 0,3 до 1 мг на 100 г нефти (т. е. до 0,001%). Хотя органический характер этого йода весьма вероятен, все же примененная методика анализа вызывает некоторое сомнение: не полностью исключается возможность того, что оставшийся после отмывки водой йод принадлежит нерастворимым в воде неорганическим йодидам, а также веществам, адсорбированным смолистыми компонентами нефти.

Другие сведения о присутствии в нефтях органического йода (а также органического брома) еще менее надежны. Изучение природы йода в нефтях тормозится чрезвычайно большими трудностями анализа.

Значительное внимание было уделено содержанию в нефтях урана. По материалам изучения сотни с лишним нефтей разных районов США содержание урана изменяется от $n \cdot 10^{-8}$ до $n \cdot 10^{-6}\%$ в нефти и от $n \cdot 10^{-4}$ до $n \cdot 10^{-2}\%$ (т. е. до 10—15 мг на 100 г) в золе (Ногг, Myersa, oth., 1961). Результаты исследований Г. Х. Эфендиева и его сотрудников (Эфендиев, Алекперов, Нуриев, 1964) нефтей Азербайджана (около 80 определений) показывают тот же порядок величин. Имеются данные, что концентрация урана

в нефти и в нефтяной золе связана прямой зависимостью с плотностью и смолистостью нефти. По-видимому, уран концентрируется в основном в асфальтово-смолистой части нефти. На месторождениях Азербайджана концентрация урана в нефтяной золе уменьшается с ростом зольности нефти.

Большинство исследователей предполагают, что уран в нефтях находится в виде металло-органического комплекса. По мнению А. И. Германова, А. К. Лисицына и ряда других авторов, уран

IA	IIA	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII										IB	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A					
H																											H	He
Li	Be																B	C	N	O							F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S								Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											
Fr	Pa	Ac			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu										
					Th	Pa	U	Np	Pu	A	Cm	Bk	Cf															

1
 2
 3
 4
 5
 6

Рис. 33. Схема относительной концентрации химических элементов в нефтях по данным Хорра (Смвт, 1967).

Концентрация элемента в нефти: 1 — значительно выше его среднего содержания в литосфере, 2 — выше его кларка, 3 — соответствует его среднему содержанию в литосфере; корреляция концентрации элемента в нефти с типом нефти: 1 — хорошая, 5 — вероятная, 6 — возможная.

попадает в нефти из контактирующих с ними пластовых вод, отдающих уран при снижении окислительно-восстановительного потенциала на нефтяных участках (восстановление растворимого U^{6+} в нерастворимый U^{4+}). Часть урана при этом сорбируется асфальтово-смолистыми компонентами, а затем образует металло-органические соединения.

В золе нефтей спектральным анализом обнаружено присутствие также других химических элементов, но содержание их незначительно, а формы нахождения не исследованы.

На рис. 33 приводится схема относительной концентрации различных химических элементов в нефтях (рис. 33). На этой схеме особое внимание привлекает корреляция отдельных элементов с химическим составом нефтей; вероятность такой корреляции отмечается для молибдена, хрома и галлия, а возможность — для бора, кобальта, меди, цинка, мышьяка, циркония, серебра, олова, свинца. Л. А. Гуляевой и ее сотрудниками было изучено распределение в нефтях бора (включая летучий бор). Установлено, что содержание

его в нефтях находится в пределах 0,00n — 0,0n% (почти целиком в смолистой части).

Х. К. Касымов на основе изучения 60 нефтей Узбекистана обнаружил, что содержание кобальта, молибдена, мышьяка, олова, хрома, циркония в золе увеличивается с уменьшением зольности нефти (подобные явления установлены и для радия). Автор объясняет это первичностью перечисленных элементов в нефтяном веществе и «разбавлением» их другими зольными компонентами в течение последующей истории нефтей. Можно заметить совпадение этих данных со схемой, изображенной на рис. 33.

§ 4. СМОЛЫ И АСФАЛЬТЕНЫ

Смолы и асфальтены являются наиболее сложными веществами в составе нефтей, причем химическое строение их еще не вполне ясно. Изучение этих веществ ввиду сложности их строения крайне затруднено.

Выделение и разделение смолистых нефтяных веществ (смоли и асфальтенов) производится в основном адсорбционными и экстракционными методами. Принципиальная схема определения смол и асфальтенов в нефтях состоит в следующем.

1. Осаждение асфальтенов путем растворения нефти в петролейном эфире или пентане.

2. Поглощение смол (вместе с частью углеводов) из полученного раствора силикагелем.

3. Отмывка адсорбента со смолами от захваченных углеводов петролейным эфиром.

Применение разных растворителей и сорбентов приводит к различным вариантам разделения. Применяя разные растворители для десорбции смол с силикагеля, смолы можно разделить на фракции (см. гл. III).

Ранее применялся так называемый акцизный (серникоислотный) метод определения смол в нефтях. Количество «акцизных» смол в нефтях приблизительно вдвое больше суммы собственно смол (силикагелевых) и асфальтенов: они включают также большую массу наиболее высокомолекулярных углеводов, главным образом ароматических и гибридных. В настоящее время акцизный метод почти не применяется, но иногда приходится пользоваться старыми данными, полученными этим способом.

Собственно смолы (силикагелевые, нейтральные) в нефтях составляют от 2 до 40%, а сумма смол и асфальтенов лишь немного превышает эти пределы.

Химическая характеристика смол дается главным образом по элементному составу и молекулярному весу.

Все исследованные нефтяные смолы содержат углерод, водород, кислород, серу, почти все — азот. По данным изучения десяти различных нефтей СССР (Сергиенко, 1964) кислород в смолах со-

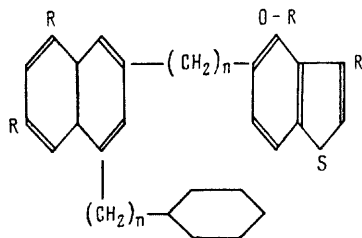
ставляет 2—8, сера 0,5—5%) (в малосернистых нефтях не более 3, в высокосернистых 3—5%). Азот по тем же данным может достигать приблизительно 2%. Молекулярный вес смол колеблется от 500 до 1000.

На основании элементного состава и молекулярного веса эмпирическая формула смол может быть написана так: $C_nH_{2n-m}O_p$, где $n = 30-70$, $m = 15-35$, $p = 1-3$.

Спектральная характеристика и структурно-групповой анализ смол указывают на их близость к гибридным полициклическим углеводородам, в которых преобладают ароматические структуры.

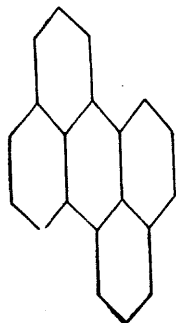
Структурно-групповой анализ смол из остатков от перегонки нескольких нефтей показал наличие в них трех-четырех ароматических циклов, одного-двух нафтеновых циклов и одной-двух парафиновых цепей. Согласно преобладающим в настоящее время представлениям смолы состоят в основном из конденсированных ароматических и нафтеновых колец, частично гетероциклических, причем конденсированные кольчатые структуры связаны короткими алифатическими цепями.

С. Р. Сергиенко (1964) и А. Ф. Добрянский (1961) высказывались в пользу принятия для смол в числе других следующей примерной формулы строения:



Для вещества с изображенным строением молекулярный вес равен 750; эмпирическая формула (точнее, гомологический ряд) C_nH_{2n-26} , элементный состав: С — 83,20, Н — 10,40, О — 2,13, S — 4,72%.

Дж. Эрдман (1967) предлагает несколько иную модель:

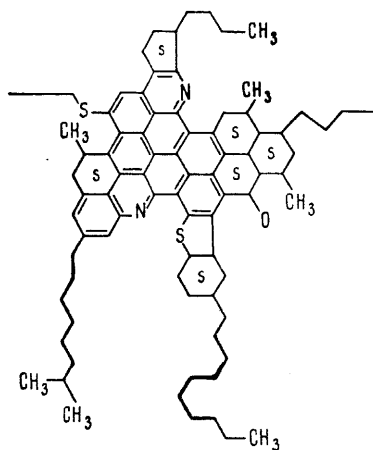


Весьма вероятно, что во фракцию нефти, обозначаемую как «смолы», входят молекулы различного состава и строения. Есть предположения, что в составе «смол» имеются и чисто углеводородные молекулы. По мнению Н. И. Черножукова, существуют смолы двух типов — с короткими и длинными боковыми цепями. Эти вопросы пока еще не решены.

Содержание **асфальтенов** в нефтях незначительно (не более 2%) и лишь в сравнительно редких случаях достигает 5%. По-видимому, асфальтены находятся в нефтях в виде коллоидного раствора. Определения молекулярного веса их разными методами давали сильно отличающиеся результаты, вероятно, вследствие того, что в разных случаях имеет место разная степень ассоциации частиц. Согласно наиболее обычным (криоскопическим) определениям молекулярные веса асфальтенов находятся в пределах 1000—6000, т. е. они в несколько раз больше молекулярного веса смол. Элементный состав асфальтенов мало отличается от элементного состава смол: асфальтены отличны несколько меньшим содержанием водорода и более высоким — гетероатомов.

Структура асфальтенов (по современным представлениям) полициклическая, с преобладающей ролью конденсированных ароматических ядер. Конденсированность выше, чем у смол. Были предложены различные варианты химического строения асфальтенов.

П. Уизерспун и Р. Уиннифорд (Witherspoon, Winniford, 1967), используя данные метода ядерно-магнитного резонанса, получили следующую гипотетическую структуру асфальтена с молекулярной плотностью около 3500:



По данным этих же авторов электронная микроскопия показывает размер частиц асфальтенов от 50 до 100 Å. Вполне вероятно,

что среди асфальтенов можно также ожидать вещества, несколько различающиеся по своему строению.

В ароматических структурах асфальтенов были обнаружены свободные радикалы — незамещенные углеродные связи.

§ 5. О НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ НЕФТЕЙ

Из физических параметров нефтей наибольшее значение для геохимии имеют плотность и оптическая активность.

Плотность (относительная) нефтей колеблется в пределах 0,77—0,98, чаще же всего в пределах 0,82—0,92. Как исключение встречаются нефти с плотностями, выходящими за указанные крайние пределы, но это уже, как правило, не нефти в собственном смысле слова, а продукты естественного фракционирования их — дистилляты или остатки.

Плотность нефти зависит, во-первых, от содержания в ней легких фракций (бензиновых и лигроиновых, выкипающих при температуре до 200° С), во-вторых, от содержания смол, в-третьих, от углеводородного состава фракций. Первая зависимость обратная, вторая — прямая. Первая зависимость в общем случае имеет большее значение, чем вторая. Третья зависимость проявляется, например, в том, что плотность деароматизированных фракций прямо связана со степенью их цикличности.

Природные величины плотности нефтей (т. е. в пластовых условиях), как правило, значительно меньше величин, определяемых на земной поверхности, так как в пластовых условиях нефти содержат растворенные газы. Однако для изучения геохимии нефти величины плотности пластовых нефтей (глубинных проб) не используются, различия между свойствами нефтей в пластовых и поверхностных условиях особого геохимического значения не имеют.

Оптическая активность, т. е. способность вращать плоскость поляризации лучей, свойственна почти всем нефтям (за исключением очень легких «белых» нефтей, практически лишенных тяжелых фракций). Почти все нефти вращают плоскость поляризации вправо, причем величина вращения $+\alpha_D$ находится в пределах 0,1—1,0. Оптическая активность различных фракций нефтей различна: резкое возрастание ее наблюдается при переходе к масляным фракциям; для различных фракций неодинаковым бывает даже знак вращения.

Носителями оптической активности нефтей служат преимущественно полициклические нафтены. Однако в чистом виде индивидуальные оптически активные компоненты нефтей пока не выделены. Весьма вероятно, что среди этих компонентов находятся углеводороды, различающиеся по строению, хотя содержание в них нескольких нафтеновых колец, по-видимому, является их обязательным признаком.

Оптическая плотность, т. е. коэффициент светопоглощения нефтей, связана главным образом с содержанием смолисто-асфальтовых компонентов и представляет некоторый геохимический интерес благодаря тому, что из всех параметров нефтей наиболее изменчива внутри отдельных залежей.

§ 6. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ НЕФТЕЙ

В химическом составе нефтей наблюдается ряд закономерных соотношений. В химическом отношении нефти являются закономерными системами. Это положение было наиболее детально обосновано А. Ф. Добрянским (1948).

В нефтях наблюдается определенная связь между содержанием отдельных классов углеводородов. Так, чем больше в них алканов, тем больше, как правило, твердых углеводородов, больше в составе легких фракций ароматических углеводородов (бензола и его гомологов). Поэтому нефти с преобладанием алканов (нефти «метанового типа» или «парафинового основания») содержат и наибольшие количества нормальных алканов, твердых углеводородов и простейших моноаренов. Имеются закономерные соотношения также между углеводородной и неуглеводородной частями нефтей: прямая связь между содержаниями аренов и смол, между содержанием нафтенов и кислотностью (кислоты представлены в нефтях главным образом нафтеновыми кислотами) и некоторые другие.

В последнее время обнаружены интересные закономерности распределения в нефтях некоторых индивидуальных углеводородов. Так, для низших углеводородов до C_5 включительно, например, циклопентана, распределение частот встречаемости в нефтях подчинено прямолинейному закону, а для более высокомолекулярных — логарифмическо-нормальному. Э. Бейкер (Baker, 1967) объясняет это особенностями растворимости и миграции углеводородов. Низшие углеводороды, более растворимые в воде, мигрировали в водных растворах при недонасыщенности ими последних. Высшие же углеводороды мигрировали на коллоидно растворенных в водах мицеллах мыл в зависимости от размеров этих мицелл, а распределение частот встречаемости мицелл разного размера подчинено логарифмическо-нормальному закону. Таким образом, данная закономерность, возможно, в какой-то мере проливает свет на историю формирования нефти.

Другая закономерность отмечается Э. Бейкером для индивидуальных ароматических углеводородов. Сравнивая экспериментальные данные по растворимости различных аренов в водных коллоидных растворах мыл с относительным количественным содержанием этих же углеводородов в нефтях, он показал, что различия в относительном содержании некоторых аренов в нефтях, например бензола, толуола и *n*-пропилбензола, объясняются различиями

растворимости этих углеводородов в водных растворах с мицеллами мыл. Отношение растворимости толуола к растворимости бензола на мицеллах мыла изменяется от 2,6 до 5,7; в то же время среднее

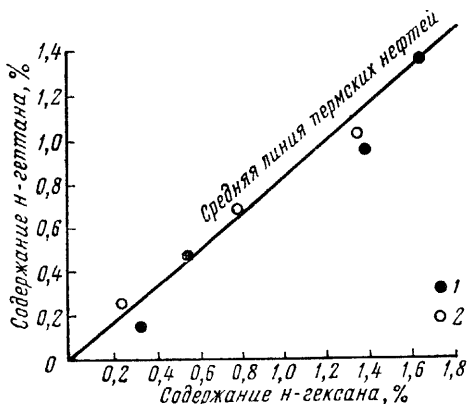


Рис. 34. Зависимость между содержаниями *n*-гексана и *n*-гептана в нефтях из пермских отложений западной части штата Техас и штата Нью-Мексико (Смит, 1967).

1 — по данным Х. Смита и Ролла; 2 — по данным Р. Мартяна и Дж. Уинтерса.

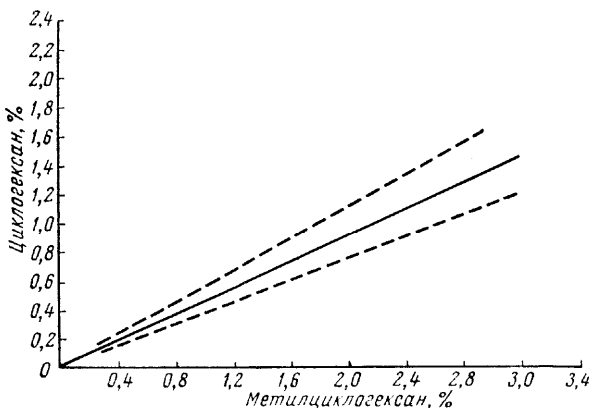


Рис. 35. Зависимость между содержаниями циклогексана и метилциклогексана в нефтях (Smith, 1968).

отношение толуола и бензола для 21 нефти США составляет 4,1, а для 11 нефтей других стран 4,8.

Х. Смит исследовал количественные соотношения между некоторыми парами углеводородов гомологов в нефтях и установил, что существуют постоянные соотношения между *n*-гексаном и *n*-гептаном (рис. 34), циклогексаном и метилциклогексаном (рис. 35),

а также некоторыми другими параметрами. Р. Мартин с соавторами выявил еще более интересную связь между парафинами и циклопарафинами (рис. 36). Ряд подобных соотношений определен В. К. Шиманским. Однако сущность этих отношений пока не вполне разъяснена.

Закономерные соотношения между различными компонентами-изомерами в нефтях (этилбензолом и ксилолами, метилциклопентаном, циклогексаном и др.), как установлено, не отвечают термодинамическому равновесию. Поэтому использовавшийся рядом исследователей (начиная с А. Фроста) метод определения температуры нефтеобразования, исходя из равновесных соотношений между соответствующими углеводородами, в принципе ошибочен. Ошибочность его подтверждается и тем, что расчеты по разным параметрам углеводородов дают совершенно различные температуры. Это показано в работах Г. А. Амосова и Н. Б. Вассоевича, В. Л. Соколова и А. М. Табера.

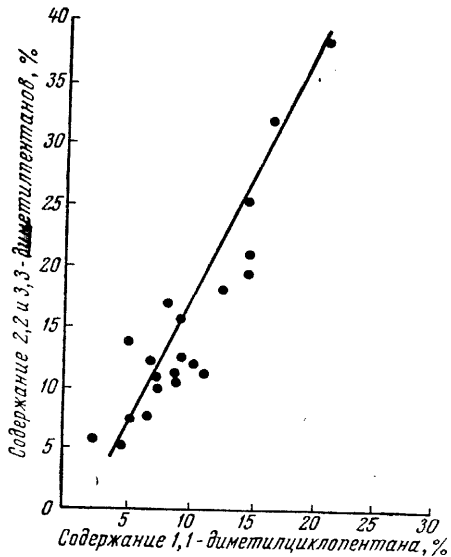


Рис. 36. Связь между содержанием 1,1-диметилциклопентана и 2,2- и 3,3-диметилпентана (Мартин, Уинтерс, Уильям, 1964).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЙ НЕФТЕЙ В ПРОСТРАНСТВЕ И ВРЕМЕНИ

Нефть — это не один минеральный вид, а целое семейство минералов (минералоидов), связанных постепенными переходами. Различия в составе наблюдаются как между нефтями из разных нефтеносных провинций, так и между нефтями из соседних райнов, из разных пластов одного месторождения и даже из разных частей одной залежи.

Все эти природные различия подчинены определенным закономерностям, геохимическим закономерностям размещения нефтей разного состава в недрах.

Причины разнообразия нефтей в природе сводятся к различиям исходных нефтематеринских веществ и процессам изменений и превращений нефтей в недрах. Какая-то часть различий в составе разных нефтей, вероятно, обусловлена уже характером вещества исходных организмов. Однако конкретных примеров такой связи назвать сейчас невозможно, если не считать уже отмеченного выше различия в изотопном составе (см. гл. I). По-видимому, первичные различия исходных нефтеобразующих веществ играют второстепенную роль, по крайней мере, основные геохимические закономерности не имеют к ним отношения.

Важнейшие закономерные различия нефтей объясняются процессами изменений и превращений органических веществ в недрах. Как будет показано ниже, это подтверждается как анализом самих закономерностей, так и экспериментальными исследованиями (а также данными химической термодинамики).

Следует, однако, иметь в виду, что состав нефтей, образующих залежи, является результатом суммарного эффекта разнообразных процессов превращений, происходивших на всем протяжении истории вещества нефтей, начиная со стадии родоначальных организмов, т. е. различия нефтей в залежах частично унаследованы от более ранних этапов превращений, в первую очередь от автохтонных органических веществ в породах.

В общем геохимические закономерности изменения состава нефтей в пространстве (от залежи к залежи) фиксируют некоторый итог изменений нефтей во времени (включая стадию их развития в автохтонном субстрате — «эмбриональную» стадию). Поэтому изучение тех и других геохимических закономерностей тесно переплетается. Изучение одних дополняет и обогащает исследование других и наоборот.

§ 1. ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА НЕФТЕЙ * ОТ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Геохимические закономерности размещения нефтей разного состава в основном сводятся к зависимостям состава нефтей от геолого-геохимических условий их нахождения (в прошлом и настоящем): возраста, глубины залегания, литологических, гидрогеологических и некоторых других условий.

Возраст. Зависимость некоторых свойств нефтей (плотности, выхода бензина, содержания твердых углеводородов, оптической активности) от возраста вмещающих отложений показана на рис. 37.

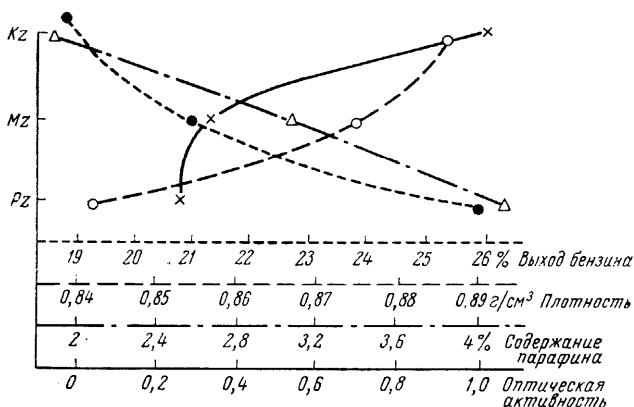


Рис. 37. Зависимость свойств нефтей от возраста вмещающих отложений (Вассоевич, Амосов, 1953).

Этот график построен по данным статистического подсчета для очень большого числа нефтей мира, проведенного В. А. Успенским и О. А. Радченко. Более новые данные О. А. Радченко (1965) существенно не отличаются от этих.

Как видно на рис. 37, от палеозоя через мезозой к кайнозой увеличиваются плотность и оптическая активность нефтей, уменьшаются выход бензина и содержание твердых углеводородов.

Такая зависимость свойств нефтей, отражающих их состав, от возраста выявляется лишь при учете очень большого числа нефтей и только для наиболее крупных стратиграфических единиц — групп; при рассмотрении же систем, а также отдельных областей, районов, месторождений и т. п., она затушевывается влиянием других факторов.

Наибольший интерес представляет зависимость углеводородного состава нефтей от возраста. На рис. 38 показан групповой

* Попутные газы и газоконденсаты рассматриваются в гл. XI.

углеводородный состав дистиллятов 65 нефтей из различных нефтеносных провинций мира, главным образом из нефтеносных провинций СССР. Содержание парафиновых углеводородов в палеозойских нефтях составляет не менее 30%, тогда как в кайнозойских и мезозойских оно может быть и больше и меньше этого количества.

Содержание основных классов углеводородов в нефтях кайнозоя, мезозоя и палеозоя приведено в табл. 16.

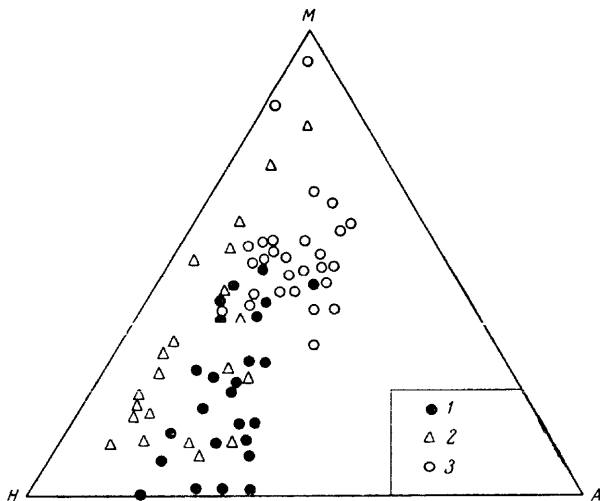


Рис. 38. Групповой углеводородный состав нефтей различного возраста (по А. А. Карцеву, 1960).

1 — палеозойских; 2 — мезозойских; 3 — кайнозойских.

Таблица 16

Содержание (в %) основных классов углеводородов в нефтях из пород различного геологического возраста (Карцев, 1960)

Возраст пород	Алканы		Цикланы		Арены	
	пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее
Кайнозой	0—53	26	30—80	52	10—35	22
Мезозой	11—76	37	12—78	50	7—26	13
Палеозой	33—93	44*	1—45	28*	3—37	28*
		55**		28**		16**

* Высокосернистые нефти, для которых состав определен обычными способами.

** Малосернистые и те высокосернистые нефти, для которых состав рассчитан на чисто углеводородную часть.

Мезо-кайнозойские сернистые нефти, вообще достаточно многочисленные, почти не попали в табл. 16 ввиду отсутствия данных об их углеводородном составе.

Из табл. 16 следует, что содержание алканов возрастает от кайнозоя к палеозою, а количество цикланов снижается. Изменения содержания аренов менее определены; последнее объясняется тем, что для высокосернистых нефтей, даже с поправкой на сернистые соединения содержание ароматических углеводородов оказывается завышенным.

На рис. 39 приведен групповой углеводородный состав бензинов и бензино-лигроинов 40 зарубежных нефтей (из разных областей

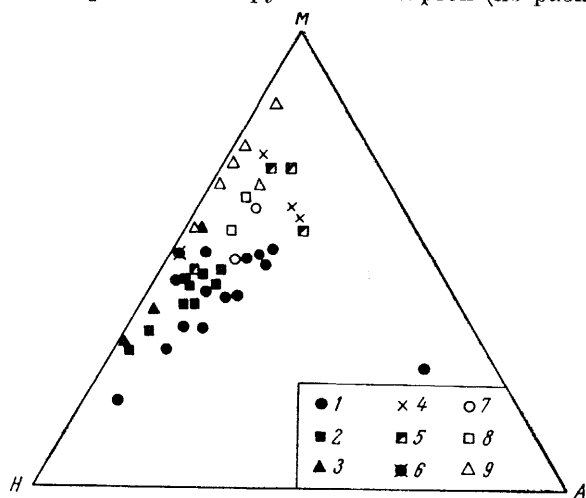


Рис. 39. Групповой углеводородный состав бензинов прямой гонки из нефтей различного возраста (Карцев, 1960).

Кайнозойских: 1 — бензино-лигроины, 2 — бензины, 3 — легкие бензины; мезозойских: 4 — бензино-лигроины, 5 — бензины, 6 — легкие бензины; палеозойских: 7 — бензино-лигроины, 8 — бензины, 9 — легкие бензины.

США, Канады, Мексики, Венесуэлы, Тринидада, Румынии, Италии, Аравии, Индонезии). В легких фракциях палеозойских нефтей содержание парафинов не снижается ниже 50%.

В табл. 17 указаны средние величины отношения количеств нафтенов и парафинов в нефтях и в бензинах (по тем же данным, что использованы в табл. 16 и на рис. 39).

Из табл. 17 видно, что отношение цикланов и алканов в нефтях и бензинах снижается от кайнозоя к палеозою. Эти данные графически представлены на рис. 40.

Помимо содержания и соотношения в нефтях трех главных классов углеводородов, значительный интерес для геохимии представляют также количественные соотношения между нормальными и разветвленными парафинами и внутри группы моноароматических углеводородов.

Таблица 17

**Средние величины отношения содержаний цикланов
и алканов в нефтях и бензинах разного возраста
(Карцев, 1960)**

Возраст	Нефти (дистилляты до 550° С)	Бензины (до 150° С)	Легкие бензины (до 100° С)
Кайнозой	2,0	1,2	1,3
Мезозой	1,26	0,5	0,9
Палеозой	0,7* 0,5**	0,45	0,4

*, ** См. примечание к табл. 16.

Зависимость первого из названных соотношений от возраста нефти впервые была отмечена А. А. Карцевым в 1959 г. на весьма небольшом материале. По этим данным легкие палеозойские бензины в отличие от мезо-кайнозойских не менее чем на 1/3 состоят из нормальных парафинов, а отношение последних к разветвленным в палеозойских бензинах превышает 1, тогда как в более молодых оно не достигает этой величины. Таким образом, содержание нормальных парафинов и количественное отношение их к разветвленным изомерам имеют тенденцию к росту с увеличением возраста нефти.

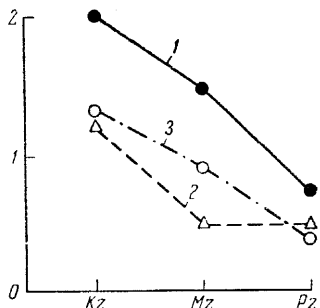


Рис. 40. Зависимость состава нефтей и бензинов от возраста (Карцев, 1960).

Отношение между нафтеновыми и парафиновыми углеводородами:
1 — в нефтях, 2 — в бензинах, 3 — в легких бензинах.

Подобная закономерность специально для отношения между нормальным гексаном (а также *n*-гептаном) и его изомерами на большом материале (около 100 нефтей) была подтверждена В. К. Шиманским (Шиманский, 1967). Некоторые результаты его исследований показаны на рис. 41.

Что касается моноароматических углеводородов, то намечается зависимость между возрастом нефти и отношением этилбензола к метаксилолу (Карцев, Шугрин, 1964). Величина этого отношения для кайнозойских нефтей колеблется от 0,5 до 3,5 (в среднем около 1,5), а для палеозойских — от 0,1 до 0,8 (в среднем около 0,5), т. е. величина отношения между содержанием этилбензола и содержанием метаксилола в нефтях с увеличением возраста снижается.

Таким образом, с увеличением возраста наблюдаются следующие изменения углеводородного состава нефтей:

1) увеличение содержания парафинов, уменьшение нафтенов, а следовательно (при отсутствии значительных изменений в содержании ароматических углеводородов), общее снижение цикличности (для нефтей и бензинов);

2) увеличение содержания нормальных парафинов за счет изомеров;

3) уменьшение количественного соотношения между этилбензолом и метаксилолом в составе низших ароматических углеводородов*.

Некоторые закономерности характеризуют зависимость от возраста и изотопного состава нефтей, в частности изотопного состава серы в нефтях. Так, по данным для 33 нефтей СССР (главным образом палеозойских отложений) устанавливается, что величина σS (см. гл. V) с возрастом увеличивается: для нефтей третичных отложений максимальная величина σS составляет 2,2, мезозойских 3,0, пермских 3,8, каменноугольных 7,0, девонских 10,2. Отмеченная закономерность изображена на графике на рис. 42.

Для нефтей Северной Америки такая четкая закономерность не устанавливается, хотя нефти из наиболее древних отложений (девона, силура, ордовика) все же отличаются устойчивой максимальной обогащенностью тяжелым изотопом серы S^{34} .

В ряде областей наблюдаются некоторые зависимости от возраста и других показателей состава нефтей. В таких случаях нельзя отделить связь с возрастом от связи с глубиной залегания. Кроме того, в пределах сравнительно узких стратиграфических диапазонов часто нельзя отождествлять возраст вмещающих отложений

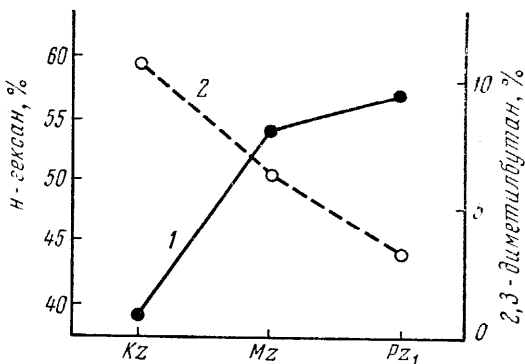


Рис. 41. Среднее содержание *n*-гексана (1) и 2,3-диметилбутана (2) на сумму гексанов (в %) в нефтях различного возраста (по данным В. К. Шиманского).

* И. С. Старобинец попытался отрицать зависимость состава нефтей от возраста, ссылаясь на то, что нефти кайнозойских и мезозойских отложений приурочены якобы лишь к складчатым областям, а палеозойских — только к древним платформам. Однако на побережье Мексиканского залива, в пределах платформы, в осадках кайнозоя залегают нафтеновые нефти, а на Эмбе, тоже в пределах древней платформы, имеются нафтеновые нефти в мезозойских отложениях. Этому противоречит также закономерное изменение нефтей в породах от верхнего палеозоя через средний к нижнему палеозою, прослеживающееся по материалам В. К. Шиманского (рис. 41).

с возрастом нефтей, ввиду вероятности процессов вертикальной миграции.

Глубина залегания. Эта зависимость обнаруживается как при рассмотрении разрезов отдельных месторождений, так и по обобщенным данным.

Если за условный показатель состава нефти взять ее плотность, по которой имеется наиболее обширный материал, то окажется,

что наиболее часто происходит уменьшение плотности нефтей с глубиной (вниз по разрезу): месторождения, в которых такое явление наблюдается, составляют более 70% от 300 изученных месторождений (А. А. Карцев, 1960 г.). Некоторые примеры схематически изображены на рис. 43. Содержание смол и серы в нефтях почти всегда изменяется параллельно с изменением их плотности. Выход легких фракций в большинстве случаев увеличивается с глубиной залегания.

Наибольшее значение имеют закономерности изменения различных углеводородов в нефтях по разрезу.

Содержание циклических углеводородов (цикланов и аренов) в нефтях почти во всех месторождениях, по которым есть данные, вниз по разрезу уменьшается, а содержание алканов увели-

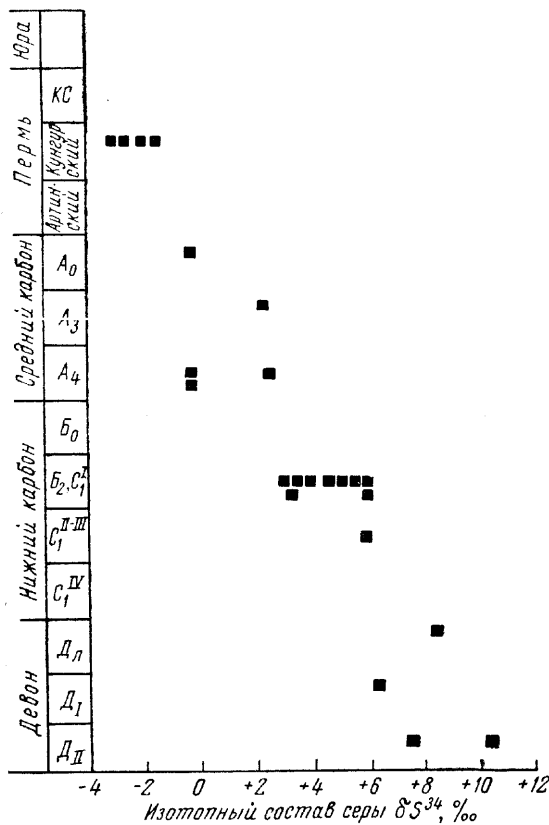


Рис. 42. Изотопный состав серы в нефтях Среднего Поволжья (Панкина, Максимов, 1964).

чивается. В легких фракциях нефтей вниз по разрезу уменьшается содержание нафтенов, тогда как содержание бензола и его гомологов, как и парафинов, возрастает. Это наблюдалось во всех изучавшихся месторождениях (А. А. Карцев, 1960 г.). Примерами могут служить месторождения Сураханы, Карачухур (рис. 44), Морени (рис. 45).

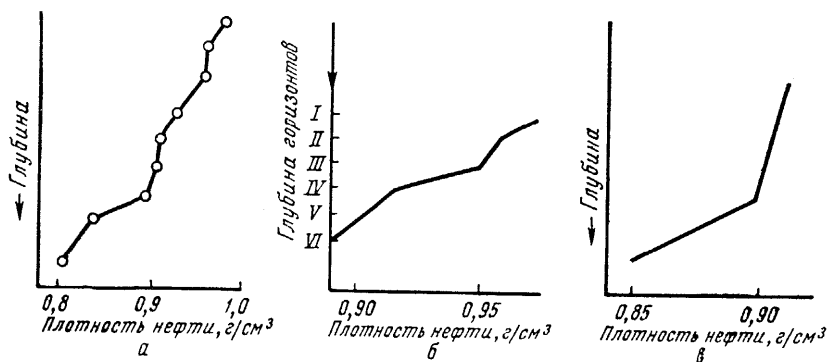


Рис. 43. Типичные случаи изменения плотности нефтей по разрезам отдельных месторождений по А. А. Карцеву (Андреев, Богомолов и др., 1958).

а — Нафталан, б — Мене-Гранде, в — Туймазы.

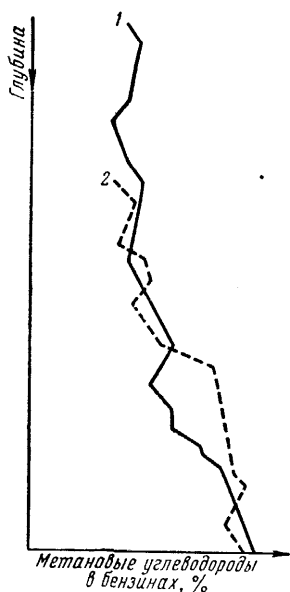


Рис. 44. Изменение содержания парафиновых углеводородов в бензинах по разрезу продуктивной толщи Ашперонского п-ова (Карцев, 1951).

Месторождения: 1 — Сураханы, 2 — Карачухур.

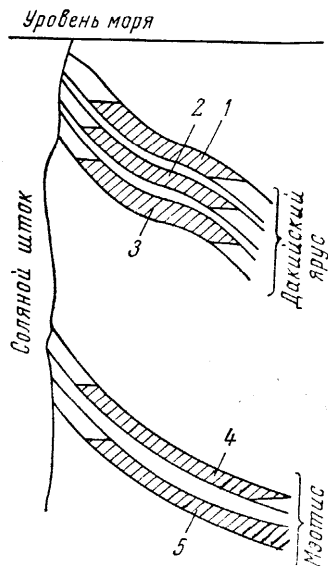


Рис. 45. Схема распределения свойств нефтей по разрезу месторождения Морени (по А. А. Карцеву, 1955).

1 — нефть относительной плотности 0,900 с 9% ароматических углеводородов в бензине; 2 — нефть относительной плотности 0,891; 3 — нефть относительной плотности 0,866 с 18% ароматических углеводородов в бензине; 4 — нефть относительной плотности 0,847 с 20% ароматических углеводородов в бензине; 5 — нефть относительной плотности 0,832.

Указаны данные, средние для залежи.

Такие же закономерности устанавливаются на основе обобщенных материалов.

Средние величины плотности (для 305 залежей) и средние величины выхода легких фракций (для 170 залежей) нефтей СССР отдельно для отложений кайнозоя, мезозоя и палеозоя по различным интервалам глубин представлены на рис. 46. С увеличением глубины залегания плотности нефтей и содержание в них легких фракций закономерно изменяются: первые падают, вторые растут. Это наблюдается отдельно для нефтей из отложений кайнозоя, мезозоя и палеозоя, следовательно, влияние возраста здесь исключается.

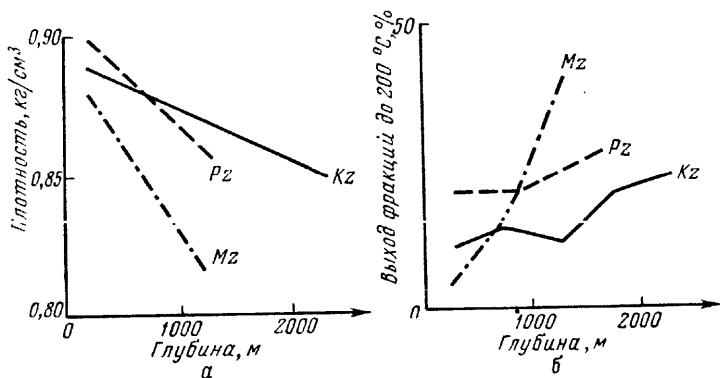


Рис. 46. Изменение свойств нефтей СССР с глубиной (Андреев, Богомолов и др., 1958).

Аналогичная зависимость плотности нефтей от глубины устанавливается по данным Дж. Мак-Нэба, П. Смита и Р. Бетса для нефтей США.

В табл. 18 приведены средние величины отношения нафтенов и парафинов в дистиллятах (до 550°С) нефтей СССР на различных интервалах глубин залегания (по данным для 75 залежей).

Таблица 18
Отношение цикланов к алканам в дистиллятах нефтей СССР на различных глубинах (Карцев, 1960)

Возраст отложений	Глубина, м				
	до 500	500—1000	1000—1500	1500—2000	более 2000
Кайнозой . . .	Более 30	5	2	1	0,5
Мезозой . . .	5	2	1	0,3	0,15
Палеозой . . .	1	1	0,8	0,5	—

Данные табл. 18 показывают, что в нефтях отношение нафтеновых углеводородов к метановым уменьшается с увеличением глубины залегания независимо от возраста вмещающих пород; то же

Таблица 19
Отношение цикланов к аренам в лигроиновых нефтях СССР на различных глубинах залегания (Карцев, 1960)

Возраст отложений	Глубина, м			
	до 500	500—1000	1000—1500	1500—2000
Кайнозой	7	3	2	—
Мезозой	7	6	5	—
Палеозой	1	3	1,5	1

прослеживается и с увеличением возраста вмещающих пород независимо от глубины. Это подтверждает наличие зависимости углеводородного состава нефтей от возраста. В табл. 18 ясно видно, что влияния возраста и глубины не зависят одно от другого, но оба ведут к изменениям одного и того же характера.

В табл. 19 помещены средние величины отношения нафтеновых и ароматических углеводородов в лигроиновых фракциях (150—200° С) нефтей СССР на различных глубинах, по данным для 60 залежей.

Из табл. 19 следует, что с глубиной в легких фракциях нефтей относительно растет содержание ароматических углеводородов.

Закономерности изменения углеводородного состава нефтей в зависимости от глубины залегания иллюстрирует рис. 47.

Таким образом, с увеличением глубины залегания наблюдается:

- 1) уменьшение плотности нефтей;
- 2) увеличение содержания в нефтях легких фракций;
- 3) снижение цикличности углеводородного состава нефтей (отношения между нафтенами и парафинами);
- 4) повышение содержания ароматических углеводородов в легких фракциях нефтей и некоторые другие изменения.

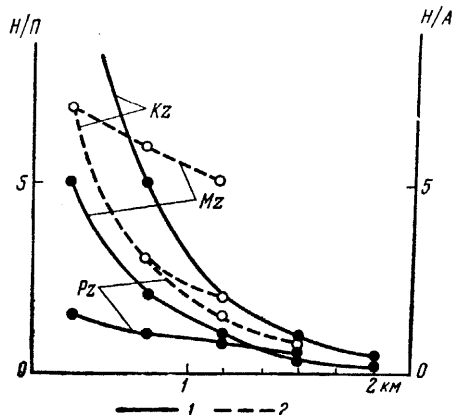


Рис. 47. Зависимость углеводородного состава нефтей от глубины залегания (Карцев, 1960).

1 — отношения между нафтенами и парафинами в нефтях; 2 — отношение между нафтеновыми и ароматическими углеводородами в лигроиновых фракциях нефтей.

Нетрудно видеть, что изменения состава нефтей в зависимости от возраста и глубин залегания почти одинаковы. Возникает вопрос, в чем сущность влияния возраста и глубины залегания? Ведь, вообще говоря, под зависимостью от возраста могут скрываться различные явления, например, эволюция органического мира, поставляющего «сырье» для нефтеобразования, процессы «созревания» или «старения» нефтей и т. д. Влияние глубин залегания может заключаться в действии температурного фактора, а также различий в условиях окисления или вообще гипергенного изменения нефтей. Прежде чем перейти к рассмотрению этих вопросов, следует остановиться на зависимости состава нефтей от литологических и гидрогеологических условий.

Литологические условия. Существование зависимости состава нефтей от состава вмещающих пород до сих пор не доказано, если не считать зависимости от состава органического вещества пород, а также от сульфатности пород, о чем будет сказано ниже. Если зависимость от минералогического состава глин и глинистых фракций песчано-алевритовых пород в будущем и будет прослежена, во всяком случае уже ясно, что она не может иметь существенного значения.

Гидрогеологические условия. Немаловажное значение имеет зависимость состава нефтей от гидрогеологических условий.

Роль гидрогеологических условий особенно заметна в размещении высокосернистых нефтей. Исследование геолого-геохимических условий размещения в недрах высокосернистых нефтей, проведенное А. А. Карцевым в 1957 г., привело к выводу, что эти нефти приурочены преимущественно к тем свитам (участкам), в которых происходит относительно интенсивная циркуляция вод, содержащих сульфаты, а также к районам, где выше по разрезу развиты сульфатные породы.

В табл. 20 приведены средние и максимальные содержания серы в сернистых нефтях (т. е. содержащих больше 0,5% серы) для различных геолого-геохимических условий. Эти данные показывают важную роль гидрогеологических условий в изменении сернистости нефтей.

Однако имеются факты, свидетельствующие, что сернистость нефтей зависит в существенной мере и от некоторых других факторов, не связанных с гидрогеологией (см. ниже).

Помимо сернистости гидрогеологические условия иногда сказываются и на других свойствах нефтей. Однако в тех случаях, когда больше всего следует ожидать влияния гидрогеологического фактора, а именно, когда влияния глубины залегания и гидрогеологии не могут совпадать, признаков последнего, как правило, не наблюдается (Карцев, 1958).

По площади нефтеносных горизонтов также констатируются разные соотношения различных показателей состава нефтей и вод.

Таблица 20

Сернистость нефтей в различных геолого-геохимических условиях по А. А. Карцеву (Андреев, Богомолов и др., 1958)

Геолого-геохимические условия	Сернистость нефтей, %	
	максимальная	средняя
Гипсы в нефтеносной свите или выше по разрезу; коллекторы особенно высоко проницаемые (карбонатные толщи, раздробленные зоны); воды жесткие	6,3	2,5
Гипсы в нефтеносной свите или выше по разрезу; обычные коллекторы (маломощные песчаники, нетрещиноватые известняки); воды жесткие	2,5	1,3
Гипсов нет; коллекторы особенно высоко проницаемые (мощные, трещиноватые карбонатные толщи, раздробленные зоны); воды жесткие	5,3	2,4
Гипсов нет; коллекторы особенно высоко проницаемые (раздробленные зоны и т. п.), близость и интенсивность инфильтрации из атмосферы: воды щелочные . .	3,0	1,4

В общем нет оснований считать как литологические, так и гидрогеологические факторы в числе первостепенных при формировании состава нефтей.

§ 2. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ — ВАЖНЕЙШИЙ ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА НЕФТЕЙ

Как отмечено выше, зависимость состава нефтей от глубин залегания может быть результатом влияния главным образом температурного фактора. Зависимость состава нефтей от возраста тоже можно отчасти рассматривать как влияние древних температур. Есть и другие косвенные свидетельства роли температурного фактора.

А. А. Карцевым было отмечено, что в районах с особо интенсивной дислоцированностью и заметным региональным метаморфизмом пород (например, Карпатская, Апеннинская нефтеносные провинции, некоторые районы Скалистых гор) наблюдается следующее: значительная однородность состава нефтей и слабая зависимость его от глубины залегания, небольшие плотности нефтей, высокая парафинистость. Нефтеносные провинции подобного типа относительно редки.

Для выявления универсального влияния тектонического фактора А. А. Карцевым был предложен условный обобщенный параметр — геотектохронобата. Этот параметр включал в качестве множителей

показатели возраста, глубины залегания и степени дислоцированности района (последний в условных единицах).

В табл. 21 приведены значения геотектохронобат и показателя цикличности для 65 нефтей из различных областей мира.

Таблица 21
Геотектохронобаты и цикличность дистиллятов (до 550 °С) нефтей по А. А. Карцеву (Андреев, Богомолов и др., 1958)

Геотектохронобаты		Отношение цикланов к алканам	Число нефтей
пределы	средние		
0—10	6	4,1	12
11—20	16	2,6	14
21—50	32	1,0	25
51—100	64	0,5	9
Более 100	200	0,1	5

По данным табл. 21 можно заключить, что интенсивность дислокаций влияет на состав нефтей в том же направлении, что и возраст и глубина залегания. Все эти факторы в какой-то мере отражают температурные условия.

Причина повышения метаморфизации нефтей с увеличением степени дислоцированности пород может заключаться во влиянии дополнительного тепла, выделяющегося в результате трения при постоянном перераспределении материала в процессе складкообразования.

Однако отражение температурных условий в геотектохронобате недостаточно. Глубина залегания, ввиду различий геотермических градиентов в разных районах, не может служить надежной основой температурной характеристики. Известны области, где в районах на меньших глубинах температура выше, чем в соседних районах на больших глубинах, например Средне-Обская зона Западной Сибири. Коэффициент тектонической дислоцированности вообще в достаточной мере произволен, а кроме того, связь его с геотермическими условиями далеко не ясна.

Между тем, выявляется связь состава нефтей именно с геотермическими условиями, которые могут в какой-то мере зависеть от дислокаций осадочной толщи, но могут также в значительно большей степени определяться возрастом и характером фундамента и другими факторами. В ряде случаев хорошо заметен параллелизм изменений состава нефтей, с одной стороны, углей и органических веществ в породах, с другой (см. ниже); метаморфизм же углей и органических компонентов пород, как показывают данные

И. И. Аммосова (1967) и др., прекрасно увязываются с температурным фактором (см. гл. III).

Все это позволяет считать, что помимо показателя возраста главным, если не единственным фактором, отражаемым геотектохроноботой, является температурный. Поэтому правильнее было бы выражать его непосредственно, устранив косвенные характеристики, вносящие искажения. Препятствием служит пока отсутствие массовых данных по пластовым температурам, однако для выяснения принципиальной сущности явления данных все же достаточно.

В свете сказанного взамен геотектохронобаты для характеристики геолого-геохимических условий формирования и изменения состава нефтей лучше пользоваться параметром, непосредственно включающим температуру. Такой параметр «геохронотерма», представляющий произведение возраста (млн. лет) на температуру пласта ($^{\circ}\text{C}$), деленное на 100, был предложен недавно А. Н. Резниковым. Этот исследователь рассмотрел связь между геохронотермой и некоторыми свойствами нефтей северо-восточного Кавказа, получив очень четкие зависимости, возможные, по-видимому, лишь в пределах каких-то очень ограниченных условий.

Возникают сомнения в том, что современная температура отражает условия, испытанные нефтью на протяжении всей ее истории, в том числе максимальные температуры, действию которых подвергалась нефть в прошлом (а они-то и имеют главное значение). Эти сомнения имеют основание, однако данный пробел в значительной мере восполняется показателем возраста: в общем случае, чем древнее нефть, тем более вероятно, что в прошлом она испытала действие температур больших, чем современные. Разумеется, такое допущение возможно благодаря тому, что параметр в целом имеет лишь ориентировочное значение. Показатель возраста также приблизителен. Кроме того, нельзя исключать влияния других процессов. Из всего этого следует, что связь геохронотерм с составом нефтей может быть только статистической.

В табл. 22 дана характеристика нефтей преимущественно крупных месторождений. На рис. 48 приводятся величины геохронотерм и отношения нафтеннов к парафинам в дистиллятах нефтей.

Как можно заметить на рис. 48, между геохронотермой и основным показателем углеводородного состава нефтей наблюдается связь. Из табл. 22 видно, что при значениях геохронотермы выше 60 отношение цикланов к алканам не превышает 1.

Следовательно, несмотря на условность геохронотерм, этот показатель удовлетворительно увязывается с составом нефтей самых различных районов и возрастов (причем представленных крупнейшими скоплениями). Поэтому имеет смысл использовать его для сопоставления некоторых других, менее изученных, параметров состава нефтей с целью выяснения направлений их изменений.

Таблица 22

Геохронотермы и характеристика углеводородного состава нефтей

Месторождение	Геохроно- терма	Отношение нафтенов к парафинам	Месторождение	Геохроно- терма	Отношение нафтенов к парафинам
Нафталан	1	∞	Северокамск	50	0,9
Библ-Эйбат	4	5,6	Ист-Тексас	55	1,1
Сурахань	5	4,5	Усть-Балык	66	1,0
Анастасиевское	9	3,0	Зольный Овраг (карбон)	70	0,5
Старогрозненское	10	3,7	Туймазы	84	0,6
Октябрьское (Новогроз- ненское)	30	1,2	Бавлы	105	0,2
Горячий Ключ	40	0,6	Зольный Овраг (девон)	108	0,3
Чусовское	42	1,3	Жетыбай	117	0,2
Кулсары	43	0,7	Марково	130	0,3
			Озексуат	145	0,2

Для этого можно воспользоваться материалами Р. Мартина, Дж. Уинтерса и Дж. Уильямса (1964) по характеристике индивидуального, а также изотопного состава нефтей (авторы указывают температуры залежей).

В табл. 23 приводятся некоторые сведения, характеризующие нефти, изученные Р. Мартином и соавторами, а также некоторые нефти СССР (соотношения между нормальными и разветвленными парафинами, пента- и гекса-нафтенами, а также данные по изотопному составу углерода).

Графически эти материалы представлены на рис. 49, 50, 51. Существует прямая зависимость между отношением содержания нормального гексана к сумме его изомеров и геохронотермой (рис. 49). Такая связь находится в соответствии с рассмотренной выше зависимостью этого же соотношения от возраста).

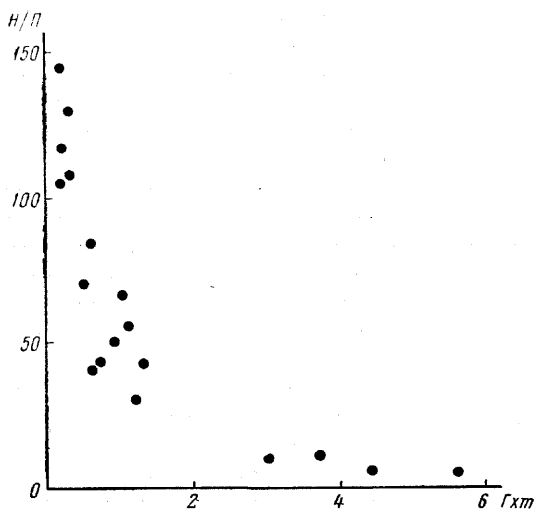


Рис. 48. Геохронотермы и углеводородный состав нефтей.

Таблица 23

Геохронометры и некоторые показатели индивидуального и изотопного состава нефтей

Месторождение	Геохроно- терма	$\frac{n\text{-гексан}}{\Sigma \text{ изомеров}}$	$\frac{\text{МЦП}}{\text{ЦГ}}$	δC^{13}
Уилмингтон	8	0,5	0,6	22
Хьюстон-Саут	9	—	0,7	27
Сураханы	10	1,0	0,6	—
Свенсон-Ривер	20	0,9	0,6	30
Пембина	46	1,0	1,0	28
Хендрикс	66	0,5	1,0	28
Ромашкино	82	0,8	1,7	—
Туймазы	84	1,4	2,0	—
Алида	96	1,2	0,7	30
Даргус	106	0,9	1,3	26
Ред-Уотер	171	1,1	2,6	28
Смайер-Норт	172	0,8	2,2	29
Понка-Сити	256	1,3	1,6	30
Тис	288	1,3	1,3	30
Эола	337	1,7	2,3	31

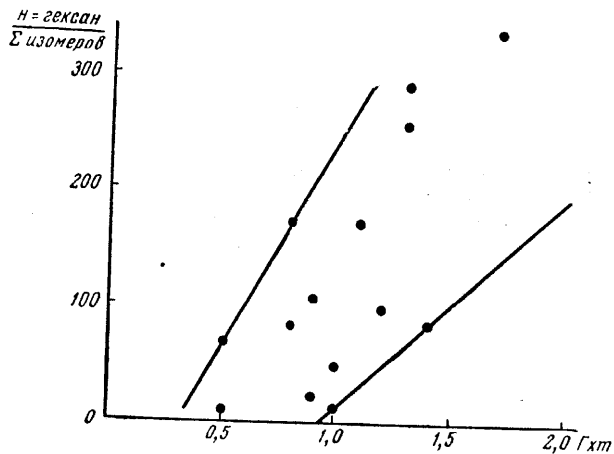


Рис. 49. Геохронометры и отношение между содержанием *n*-гексана и суммы его изомеров в нефтях.

Уже давно интерес геохимиков привлекали соотношения в нефтях между пяти- и шестичленными нафтенами. Намечается тенденция увеличения отношения метилциклопентана к циклогексану с ростом геохронометры (рис. 50). Это говорит об относительном накоплении пентаметиленов в процессе геохимических превращений нефти.

Намечается относительное уменьшение доли тяжелого стабильного изотопа углерода с увеличением геохронотермы (табл. 23, рис. 51), что согласуется с подобной же зависимостью от возраста.

Зависимость состава нефтей от геохронотермы свидетельствует о важном значении температурных условий в формировании и изменении состава нефтей. Температура входит в оба множителя, составляющих геохронотерму, — непосредственно в виде современной температуры залежи и косвенно в параметр возраста, как вероятность повышенных температур в истории нефти. Некоторое значение имеет и возраст как таковой, т. е. время, так как химические реакции не протекают мгновенно. Напротив, течение важнейших процессов преобразования органических веществ в стратиффере идет очень медленно.

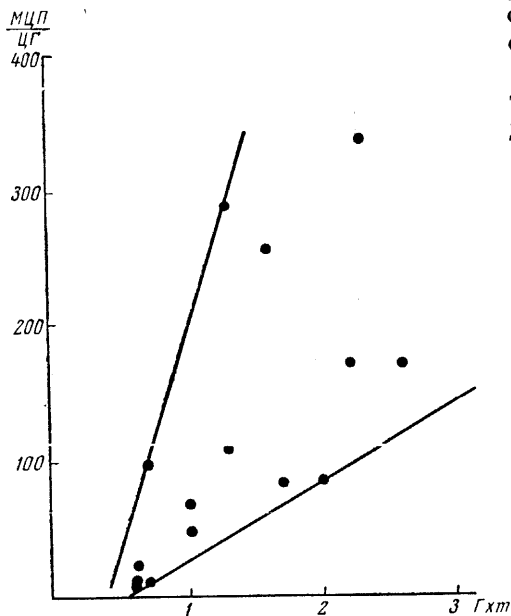


Рис. 50. Геохронотермы и отношение между метилциклопентаном и циклогексаном в нефтях.

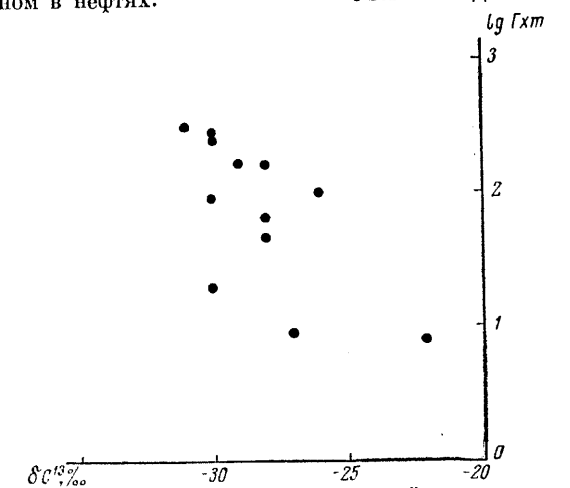


Рис. 51. Геохронотермы и изотопный состав углерода в нефтях.

Н. В. Лопатин определял палеотемпературы для различных отрезков геологической истории (палеозойских отложений Нижнего Поволжья) и установил, что характер как дисперсного органического вещества в породах (повитриниту, см. гл. III), так и нефтей определяется длительностью пребывания в зоне температур выше 100°C . Поэтому возможно уточнение геохронометры путем замены общей величины длительности превращений численной характеристикой длительности пребывания вещества в зоне определенных температур.

§ 3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ИЗМЕНЕНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕФТЕЙ. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Рассмотренные выше геохимические закономерности размещения нефтей различного состава в недрах обусловлены определенными геохимическими процессами изменения и превращения, происходящими как с нефтеобразующими веществами в осадочных образованиях, так и с нефтями в залежах.

Среди природных процессов, формирующих и изменяющих состав нефтей, основное значение имеют: 1) термокаталитические превращения, 2) окисление, 3) осернение и 4) дифференциация (физическое фракционирование).

Термокаталитические превращения нефтей* происходят в основном по мере погружения осадочных толщ, с увеличением глубины залегания и температуры, параллельно к а т а г е н е з у вмещающих осадочных образований. Поэтому иногда говорят «катагенные изменения» нефтей. Употребляется в качестве синонима также термин «созревание» нефтей. Однако последний неточен, неправильно подчеркивает лишь самопроизвольный характер процесса.

Сущность термокаталитических превращений составляют изменения состава нефтей при отсутствии окислителей, обусловленные имеющимся запасом потенциальной химической энергии и активируемые повышенными температурами и природными катализаторами.

Изучение всех превращений нефтей включает термодинамический анализ, лабораторные эксперименты и исследование некоторых геохимических закономерностей размещения различных нефтей.

Термодинамика природных превращений нефтей изучалась главным образом П. Ф. Андреевым.

Термодинамический анализ основных процессов изменения компонентов нефтей приводит к выводу о том, что в обстановке залегания

* Здесь имеются в виду также и превращения, претерпеваемые нефтеобразующими органическими веществами в породах, которые сказываются впоследствии на составе нефтей.

нефтеносных отложений (где почти нет окислителей, а температура находится в пределах первых двух сотен градусов выше нуля) смесь нафтеновых, парафиновых и ароматических углеводородов должна развиваться в определенном направлении. Могут происходить следующие процессы: распад и дециклизация нафтенов, образование парафинов, образование ароматических углеводородов (с частичной циклизацией последних до нерастворимого в нефти состояния) и как результат всего этого — денафтенизация и парафинизация (метанизация) смеси углеводородов, потому что эти изменения соответствуют снижению свободной энергии.

Для полиметиленовых углеводородов в обстановке нефтеносных отложений термодинамически наиболее выгодным процессом превращения является раскрытие цикла с присоединением водорода, поступающего из постороннего источника, в результате чего образуются метановые углеводороды. Источником водорода может быть главным образом внутрисистемное перераспределение (диспропорционирование) водорода как между отдельными типами молекул, так и внутри отдельных молекул (например, гибридных углеводородов).

Парафиновые углеводороды также способны к превращениям, преимущественно к распаду. Энергетически выгоден также переход от разветвленных парафинов к нормальным путем отщепления боковых цепей, связанный с разукрупнением молекул: в результате распада более сложных разветвленных парафинов могут образовываться низкомолекулярные нормальные представители этого класса.

При превращениях высших парафинов могут возникать в некоторых количествах и ароматические ядра.

Ароматические углеводороды имеют тенденцию преимущественно к конденсации. При этом конденсация должна протекать легче для алкилзамещенных представителей, труднее — для голоядерных (бензола и т. п.), которые, следовательно, более устойчивы.

Таблица 24
Каталитическая активность пород северо-востока Кавказа
в отношении дегидратации триметилкарбинола
(Богомолов, 1959)

Порода	Остаток нераствори- мый в HCl, %	Содержание глинистой фракции, %	Количество дегидратирован- ного триметил- карбинола, %
Глина известко- вистая	92,6	90,3	47,4
Глина алевроито- вая	90,8	71,9	31,0
Алевролит серый	97,2	42,0	24,0
Мергель	20,8	19,9	1,6
Стекло (контроль)	—	—	0,1

Конечными продуктами превращений исходной смеси, по П. Ф. Андрееву, должны служить метильные группы и ароматические ядра.

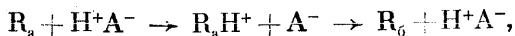
Указанные процессы превращений углеводов требуют значительных энергий активации, без снижения которых скорости их протекания очень малы. Снижение энергии активации превращений может происходить за счет катализа.

Каталитическая активность различных глин и других пород при превращениях углеводов и иных органических соединений изучалась многими исследователями, например А. И. Богомолым (1959).

В табл. 24 и 25 приведены некоторые результаты экспериментов по изучению каталитической активности глин и других пород.

Как видно из табл. 24 и 25, каталитическая активность пород явно возрастает с увеличением содержания в них глинистых фракций и уменьшается с увеличением карбонатности. Каталитические свойства глин зависят от их минералогического состава. Однако достаточного материала для суждения об этой последней зависимости, а также о влиянии степени метаморфизма пород пока еще нет.

По современным представлениям каталитическая активность гидроалюмосиликатных минералов глин обусловлена наличием подвижных адсорбированных ионов водорода. Отдавая эти протоны углеводородным молекулам, катализатор переводит последние в состояние неустойчивых карбоний-ионов, подвергающихся внутримолекулярной перестройке или реагирующих с другими углеводородными молекулами, после чего протоны возвращаются катализатору. Процесс может быть изображен следующей схемой:



где R_a — реагирующая углеводородная молекула;

H^+ — протон;

Таблица 25

Каталитическая активность пород в реакции превращения дифенилэтана (Богомол, 1959)

Катализатор	Выход бензола на исходный дифенилэтан, %
Без катализатора	0
Синтетический алюмосиликат	25,7
Асканит, активированный кислотой	21,8
Асканит (монтмориллонит) неактивированный	13,1
Глина каолиновая (майкоп, Дагестан)	7,2
Глина плитовая (майкоп, Дагестан)	3,7
Глина синяя (кембрий, Ленинград)	2,6
Глина плитовая (чокрак, Дагестан)	0,8
Глина монотермитовая (чокрак, Дагестан)	0,5
Песок кварцевый	0
Карбонатная порода	0

A^- — сопряженное с протоном основание (в составе алюмосиликата);

R_6 — продукт реакции.

Исходя из того, что в основе каталитической способности природных глин лежит наличие у них свободных протонов, можно заключить, что эта способность должна снижаться в случае замещения водорода металлическими ионами. Активация обработкой кислотой и состоит в увеличении в породе количества свободных протонов. Но каталитической активностью обладают и неактивированные глины, в том числе содержащие значительное количество воды. Так, по данным А. И. Богомоллова природные глины с влажностью 4—14% обладают значительной активностью при полимеризации изобутилена при 140° С.

Экспериментальные исследования каталитических превращений нефтяных фракций и отдельных химических соединений, входящих в состав нефтей, в условиях, близких к природным, проводились, главным образом, А. Ф. Добрянским и его сотрудниками, а в последнее время также М. Бестужевым, М. Луи и другими французскими исследователями.

Результаты лабораторных экспериментов показали, что при невысоких температурах с алюмосиликатными катализаторами, в том числе с неактивированными природными глинами, происходит декарбоксилирование кислот и образование характерных для нефтей углеводородов, дециклизация нафтенов, образование парафинов за счет дециклизации и отщепления боковых цепей от высших нафтенно-ароматических углеводородов и некоторые другие изменения, а в итоге наблюдается накопление легких фракций и общее снижение плотности смесей.

Превращения жирных кислот, также являющихся одним из компонентов нефтей и нефтеобразующего материала в осадочных породах, в углеводороды проводились в экспериментах А. И. Богомоллова, А. А. Петрова и их сотрудников. Стеариновая, например, кислота при температуре 150—250° С в присутствии неактивированной глины превращается в смесь продуктов, в которой фиксируется до 35% углеводородов — метановых, нафтенных и ароматических, сходных с нефтяными (А. И. Богомоллов, 1967). Эти результаты следует считать чрезвычайно важными с точки зрения познания механизма нефтеобразования.

Лучше всего изучены термокatalитические превращения ароматических углеводородов. По А. Ф. Добрянскому (Андреев, Богомоллов и др., 1958), основные закономерности этих превращений сводятся к следующему:

1) из алкилбензолов всегда образуются алкилбензолы ближайшего низшего замещения и ближайшего высшего замещения;

2) превращение алкилбензола совершается тем легче, чем больше масса радикала;

3) отщепление радикалов зависит от их величины и становится заметным для радикалов C_5-C_6 .

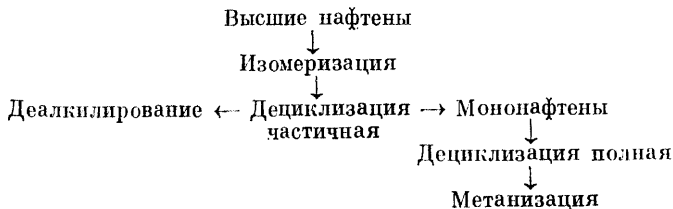
Общая схема превращения аренов по А. Ф. Добрянскому имеет следующий вид:



Таким образом, продуктами термокаталитических превращений ароматических углеводородов являются, с одной стороны, парафины и низшие ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и т. п.), накапливающиеся преимущественно в бензиновых фракциях, с другой — высокоуглеродистые поликонденсированные молекулы, например типа асфальтенов, плохо растворимые и вследствие этого выпадающие из нефти с образованием твердых минералов; в пределе последние могут дать графит.

Термокаталитические превращения нафтенных углеводородов согласно материалам экспериментов состоят, во-первых, в изомеризации шестичленных систем, во-вторых, в раскрытии циклов с образованием парафиновых, а также высших ароматических углеводородов.

Общую схему превращений нафтенных А. Ф. Добрянский изобразил так:



Термокаталитические превращения парафиновых углеводородов исследованы хуже других классов.

Исследования А. И. Богомолова и К. И. Паниной (1962), Б. Г. Гаврилова и В. С. Ильяшенко (1962) и др. показывают, что низкомолекулярные нормальные парафины C_8-C_9 в условиях низкотемпературного алюмосиликатного катализа изомеризуются, а более

высокомолекулярные, начиная с нонана, подвергаются также структурному распаду и циклизации с образованием ароматических углеводородов. Процесс ароматизации парафинов усиливается с увеличением молекулярного веса последних.

При превращениях твердых углеводов (цетана, церезина и др.) получались жидкие предельные и ароматические углеводороды, а также смолистые вещества.

Проведенное А. Ф. Добрянским и его сотрудниками исследование термокаталитического превращения (при температуре 250°C в течение 32 ч) масляной фракции нефти месторождения Пирауз, выкипающей в пределах $450\text{—}550^{\circ}\text{C}$, показало, что в этих условиях получается смесь, кипящая при значительно меньших температурах, чем исходная фракция. 70% полученных продуктов перегонялось ниже температур кипения исходного масла, и в числе их было свыше 10% светлых фракций. До опыта масло содержало 16,7% парафиновых, 74,2% нафтеновых и 9,1% ароматических углеводородов. Та же фракция, выделенная из продуктов превращения, состояла из 44% парафиновых, 47% нафтеновых и 9% ароматических углеводородов. Во фракциях, кипящих ниже 450°C , вновь появилось 24,5% парафиновых, 47% нафтеновых, 10,6% ароматических углеводородов. Следовательно, резко понизилось в целом количество нафтенов, резко повысилось количество парафинов, а количество ароматических углеводородов изменилось незначительно.

Опыты по термокаталитическому превращению некоторых других нефтяных фракций дали, в общем, сходные результаты.

Материалы по превращению сернистых соединений с алюмосиликатными катализаторами (И. Н. Тиц-Скворцова и др.) свидетельствуют, что такие превращения ведут к выделению серы в виде сероводорода, образованию различных углеводородов, иногда стойких сернистых соединений типа тиофенов, тиантронов и других кольчатых структур, а в целом — к обессериванию нефтяных фракций. Эксперименты по превращению нефтей в целом (т. е. не отдельных фракций) при невысоких температурах с природными катализаторами были проведены М. Луи (M. Louis, 1966), В опыте с нефтью из неогеновых отложений северо-американского месторождения Миррандо отношение углерода парафиновых структур к углероду нафтеновых циклов за 33 дня с монтмориллонитом возросло от 0,70 до 0,73. В опыте с нефтью Пешельбронна отношение суммы насыщенных углеводородов к сумме ароматических через 84 дня увеличилось от 7,6 до 11,2, причем содержание асфальтенов тоже возросло от 0,6 до 5,2%. Таким образом, эти результаты показывают ту же «парафинизацию» нефти с одновременным ростом высокомолекулярных малорастворимых компонентов.

Большой интерес представляют также эксперименты М. Бсстужева, на основе которых он разработал представления о генетических рядах молекул в превращениях нефтей.

Генетические ряды молекул и химических структур в понимании М. Бестужева не всегда совпадают с гомологическими рядами, так как отдельные структуры, например нафтеновые циклы, первоначально находясь, например, в гибридных углеводородах, в ходе превращений могут перейти в мононафтены типа циклопентана и т. п. Одинаковые соединения из разных генетических рядов, по М. Бестужеву, могут образоваться лишь при глубокой дегградации исходных веществ.

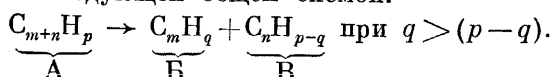
Эти весьма ценные теоретические положения заслуживают пристального внимания и дальнейшей разработки.

Ряд рассмотренных выше геохимических закономерностей размещения нефтей разного состава в недрах, несомненно, связан с процессами термокаталитических превращений органических компонентов пород и нефтей.

Показанное выше решающее воздействие температурного фактора на состав нефтей свидетельствует именно в пользу того, что формирование и изменение этого состава происходит в результате процессов термокаталитического характера. Увеличение с возрастом, глубиной залегания и в зависимости от геотектохронобаты и геохронотермы содержания в нефтях парафинов за счет нафтенов (табл. 16, 17, 20, 21, 22 и рис. 38, 39, 40, 48) является результатом и доказательством влияния термокаталитических превращений на состав нефтей. Эти изменения нефтей вполне соответствуют тем превращениям, которые предусматриваются термодинамической и выявляются экспериментами. Кроме того, термокаталитическими превращениями обусловлены такие важные закономерности, как увеличение с глубиной содержания ароматических углеводородов в легких фракциях нефтей (табл. 19), а также увеличение с возрастом и с ростом геохронотермы нормальных парафинов за счет разветвленных изомеров (рис. 41, 49) и некоторые другие зависимости.

Таким образом, все имеющиеся данные свидетельствуют, что термокаталитические превращения нефтей состоят преимущественно в перераспределении водорода и в переходе нефтей циклического состава в нефти алифатического состава, сопровождающемся образованием легких фракций и общим снижением плотности. При этом параллельно с преобладающим процессом разукрупнения молекул происходит в подчиненном количестве образование обедненных водородом крупных молекул, постепенно теряющих растворимость в смеси и переходящих в состав пород в виде высокоуглеродистых минералов.

Процесс термокаталитических превращений нефтей может быть иллюстрирован следующей общей схемой:



Здесь в конечном счете вещество Б может перейти в газовую фазу (в пределе $m = 0$, т. е. Б — чистый водород, однако в действитель-

ности процесс в основном не заходит далее образования метана, для которого $m = 1$; вещество В — в твердую (в пределе $p = q$, т. е. В — чистый углерод, графит).

Следовательно, завершением термокаталитических превращений нефтей является прекращение существования жидких углеводородов нефтей, с распадом их на газ (метан) и твердые минералы (графит).

Подтверждением изложенной схемы термокаталитических превращений служат данные по распределению изотопов углерода по фракциям нефти, полученные С. Силвермэном (1967). Как видно на рис. 52, в узких фракциях перегонки нефти наблюдаются закономерные изменения величины отношения C^{13}/C^{12} , причем наиболее

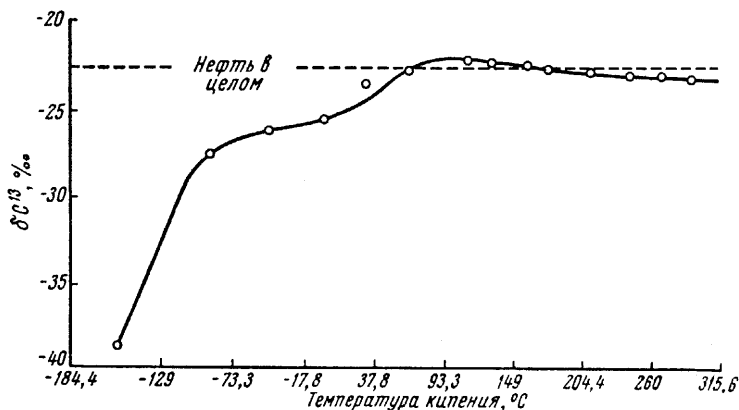


Рис. 52. Изотопный состав углерода различных фракций нефти и углеводородных газов (Силвермэн, 1967).

легкие углеводороды характеризуются и «облегченным» изотопным составом, а начиная с температуры кипения (около $100^{\circ}C$) содержание тяжелого стабильного изотопа углерода постепенно снижается с дальнейшим повышением температуры выкипания фракций. Эти закономерности объясняются как результат фракционирования стабильных изотопов углерода в процессе термокаталитических превращений углеводородов нефтей: при распаде сложных молекул образуются несколько более простые молекулы, обогащенные C^{13} , и легкие молекулы газообразных нефтяных углеводородов, резко обедненные этим изотопом. С. Силвермэн изображает этот процесс следующей схемой (рис. 53).

Влияние термокаталитических превращений на состав нефтей очень велико. Поскольку речь идет об углеводородном составе нефтей (и особенно об их легких фракциях), термокаталитические каталитические процессы имеют исключительное значение.

Вопрос о том, на какой стадии существования нефтей термокаталитические превращения оказывают наибольшее действие — на ста-

дии дисперсных нефтеобразующих веществ в породах и водах, на путях первичной миграции (стадия микропротонефти) или уже в залежах, остается пока не вполне ясным.

В том, что термокаталитическим превращениям подвергаются дисперсные органические вещества, включая углеводороды в осадочных породах, не приходится сомневаться (см. гл. III). В этом аспекте термокаталитические процессы нефтей представляются как часть и непосредственное продолжение процесса нефтеобразования, с которыми они сходны по своей сущности и направленности. При формировании залежей нефти могут находиться на различных этапах превращения и иметь неодинаковый состав. Подобные явления, указывающие на генетическую связь нефтей с определенными осадочными толщами, имеют чрезвычайно большое значение для обоснования органической теории прохождения нефти и будут рассмотрены ниже.

Однако есть доказательства и того, что термокаталитические превращения нефтей продолжают в значительных масштабах в залежах. В качестве одного из таких доказательств можно привести материалы А. С. Гаджи-Касумова (1967) по закономерностям распределения нормальных и разветвленных парафиновых углеводородов в бензинах нефтей Апшеронской области. В каждом из рассмотренных им месторождений величина отношения количества нормальных парафинов к разветвленным в бензинах при переходе от верхнего отдела продуктивной толщи к нижнему значительно возрастает вместе с общим ростом содержания парафинов (рис. 54). При этом, как видно на рис. 54, величины рассматриваемого отношения внутри каждого отдела для разных месторождений весьма различны, и эти различия больше, чем различия между величинами для одного отдела из разных месторождений. Это значит, что в каждом отдельном месторождении изменения происходят в одном общем направлении, но в различной степени; следовательно, они вызваны процессами в залежах.

Сущность термокаталитических превращений до и после образования залежей нефти в общем остается одной и той же. Термокаталитические превращения охватывают различные стадии существо-

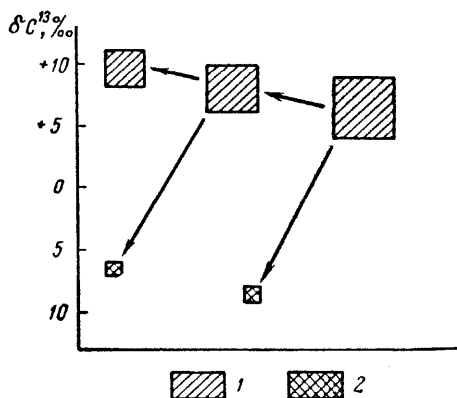


Рис. 53. Схема фракционирования изотопов углерода при термокаталитических превращениях нефти (Силверман, 1967).

1 — сложная молекула; 2 — метан.

вания нефтей: они начинаются до формирования нефтяных залежей и продолжаются до времени, когда нефть уже исчезает, а остаются газ и твердые минералы углерода.

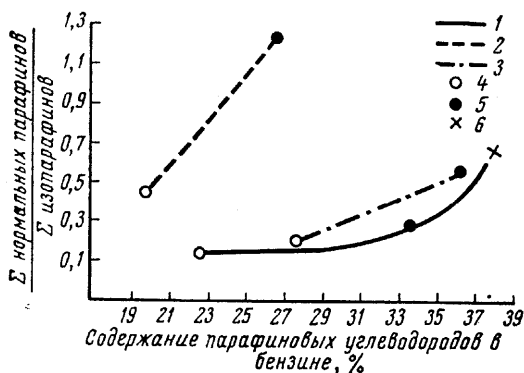


Рис. 54. Соотношение между нормальными и разветвленными парафинами в бензинах Апшеронского п-ова (Гаджи-Касумов, 1968).

Месторождения: 1 — Калинское, 2 — Карацухурское, 3 — Карадагское; 4 — верхний отдел; 5 — нижний отдел; 6 — калинская свита.

Переход нефтей существенно циклических в нефти преимущественно алифатические происходит в зоне существования большинства промышленных нефтяных залежей.

§ 4. ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЕЙ

Окисление нефтей является процессом, во многом противоположным термokatалитическим превращениям. Если термokatалитические превращения сопровождают погружение, катагенез вмещающих отложений, то окисление нефтей связано с геотектоническими движениями положительного знака и сопровождается гипергенные изменения вмещающих пород. Оно входит в число процессов г и п е р г е н е з а.

Окисление нефтей в природе может происходить либо за счет свободного молекулярного кислорода (аэробное окисление), либо за счет связанного кислорода сульфатов и некоторых других соединений (анаэробное окисление). Аэробное окисление можно подразделить на окисление за счет кислорода воздуха и окисление за счет кислорода, растворенного в подземных водах. Анаэробное окисление различается, во-первых, по характеру соединения, в котором связан кислород (сульфаты, нитраты, окислы и др.), во-вторых, по признаку биохимического или абиохимического характера процесса.

Аэробное окисление нефтей ограничивается зоной, в пределах которой имеется молекулярный кислород (зона идиогипергенеза).

По мере движения в глубь литосферы количество растворенного в водах кислорода уменьшается; на глубине не более нескольких сотен метров он исчезает полностью: расходуется на окисление органических веществ, рассеянных в породах и водах, и связывается с различными минералами. Обычно предельные глубины, которых может достигать молекулярный кислород, много меньше указанных максимальных, а вообще они зависят от гидрогеологических и геохимических условий. Промышленная нефтеносность в зоне распространения растворенного кислорода, очевидно, имеет место лишь в очень редких случаях. Поэтому можно считать, что в изменении состава нефтей, наблюдаемых в промышленных скоплениях, аэробное окисление большой роли не играет. Оно действует в основном уже при полном разрушении нефтяных скоплений и образовании из них залежей асфальтов и т. п. (см. гл. VII).

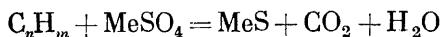
На состав нефтей в промышленных залежах существенно влиять может анаэробное окисление.

Необходимыми условиями анаэробного окисления нефтей служат: наличие способных к восстановлению кислородсодержащих веществ, главным образом сульфатов, и существование специфических бактерий. Иногда воды могут содержать значительные количества сульфатов на весьма больших глубинах, порядка нескольких километров (зона криптогипергенеза). При биохимическом анаэробном окислении нефтей существенное значение приобретают факторы температуры, а также минерализации вод. Пределы развития бактерий, насколько известно, определяются температурой 80—90° С, минерализацией около 200 г/л и кислотой реакцией вод.

Если есть окислители, окисление углеводородов, вообще говоря, энергетически эффективно.

При окислении углеводородов, так же как и при термokatалитических превращениях их в бескислородной среде, происходит перераспределение составляющих их элементов; если при термokatалитических превращениях углерод и водород выделяются в чистом виде или в соединении друг с другом (графит и свободный водород или метан), то при окислении они выделяются в виде соединений с кислородом (углекислота и вода). В случае недостатка кислорода могут образовываться органические кислородные соединения.

При анаэробном окислении за счет растворенных сульфатов по реакции



дополнительное количество энергии должно быть затрачено на высвобождение кислорода из соединения, в котором он находится (иона SO_4^{2-}). Величины изменения свободной энергии при данной реакции с различными органическими соединениями, полученные по данным термодинамических расчетов, приводятся в табл. 26.

Из табл. 26 видно, что окисление нефтяных углеводородов за счет сульфатов термодинамически возможно, и эта возможность возрастает с увеличением молекулярного веса углеводородов. Однако следует учесть, что данные табл. 26 относятся к полному окислению до CO_2 и H_2O , а при образовании промежуточных продуктов снижение свободной энергии будет значительно меньше величин, приведенных в табл. 26. Поэтому можно ожидать, что при недостатке кислорода

Таблица 26

Изменение свободной энергии различных веществ при окислении сульфат-ионом при температуре 25°C и давлении 1 ат

(Андреев, Иванцова, 1957)

Вещество	Изменение свободной энергии	Возможность реакции
Метан	+3,8	Невозможна
Этан	-1,6	Возможна
Бутан	-18,9	»
Декан	-50,9	»
Гексадекан	-79,2	»
Пентакозан	-120,2	»
Этилен	+1,2	Невозможна
Ацетилен	-49,4	Возможна
Циклопентан	-29,1	»
Бензол	-85,4	»
Нефталит	-39,5	»
Дифенил	-189,6	»
Пирен	-471,1	»
Фенол	-19,2	»

будет окисление лишь высокомолекулярных углеводородов. Кроме того, энергии активации реакций между углеводородами и сульфатами, по-видимому, довольно значительны (точные данные отсутствуют). Энергии активации могут быть снижены катализом и при биохимическом характере процесса.

Экспериментальные данные относятся главным образом к окислению молекулярным кислородом. Для парафинов, вообще довольно стойких к окислению, характерно преимущественное окисление разветвленных форм по сравнению с нормальными. Нафтенy при окислении дают в основном кислоты. Для ароматических углеводородов свойственно возрастание окисляемости с увеличением количества

и длины боковых цепей, причем цепи дают кислые продукты, а ядра — смолистые вещества. Лучше подвергаются окислению гибридные нафтеново-ароматические углеводороды. В смесях голоядерные ароматические углеводороды и гибридные углеводороды тормозят окисление нафтенy и парафинов, давая продукты уплотнения в виде асфальтенов и им подобных образований.

Опыты по аэробному бактериальному окислению нефтей, как и следовало ожидать, дали принципиально ту же картину (Ж. Аппер, М. Луи, Ф. Бьенне).

Наибольший интерес представляет экспериментальное изучение анаэробного микробиального окисления нефтей. Результаты опытов (И. Л. Андреевский, З. А. Колесник, Т. Л. Симакова, Н. И. Шмо-

нова и др.) показали различия в зависимости от микробиологических условий и состава нефтей. По данным Т. Л. Симаковой и соавторов в результате анаэробного биохимического окисления происходило увеличение содержания метановых углеводородов за счет ароматических и полиметиленовых колец, а также некоторое изменение состава смол и асфальтенов. По данным И. Л. Андреевского отмечается некоторое уменьшение плотности нефтей и содержания в них смол и серы. Н. И. Шмонова наблюдала новообразование смолисто-асфальтовых веществ, правда, весьма незначительное.

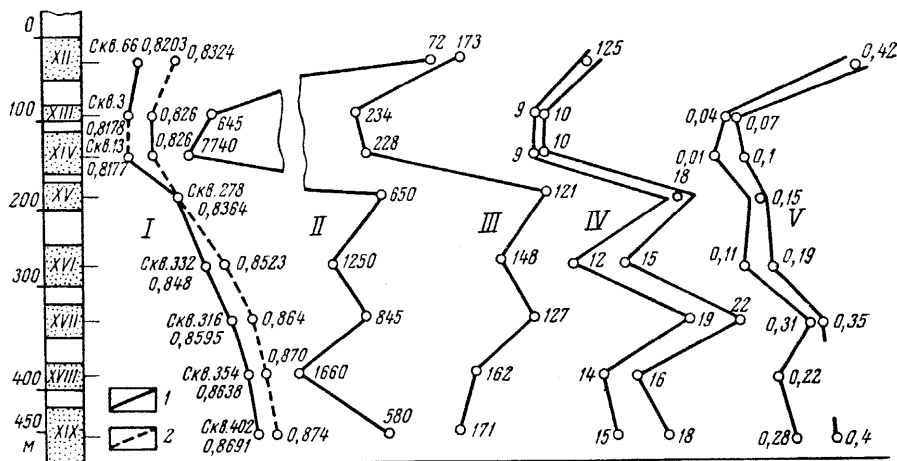


Рис. 55. Изменение свойств нефти и ее запасов в разрезе Эхабинского месторождения (Вассоевич, Нейман, 1964).

I — относительная плотность нефти; II — геологические запасы нефти, условные единицы; III — отношение содержания ароматических углеводородов и акцизных смол в нефти; IV — содержание смол в нефти, %; V — содержание асфальтенов в нефти, %.
1 — минимальные величины по данным картотеки нефтей Сахалина; 2 — медианные значения по данным Н. Д. Цитейко.

В общем, результаты экспериментального изучения анаэробного биохимического окисления нефтей и их компонентов пока нельзя признать достаточно определенными.

Изучение материалов по геохимии нефтей, а также газов, вод и пород из нефтяных месторождений дает массу фактов, доказывающих протекание процессов анаэробного окисления нефтей за счет сульфатов, разрушающих залежи. Однако не ясен вопрос о том, насколько эти процессы влияют на формирование и изменение состава нефтей. Недостаточная теоретическая и экспериментальная изученность соответствующих превращений затрудняет истолкование фактов, наблюдаемых в нефтяных месторождениях. Это сильно осложняется еще тем, что для высокомолекулярных и неуглеводородных компонентов нефтей, на которых, по всей видимости, наиболее

сказываются окислительные изменения (например, образование смолисто-асфальтеновых продуктов уплотнения), методика анализа разработана слабо и химическая изученность вообще мала.

Чрезвычайно важный факт влияния окислительных процессов на состав нефтей представляет существование в очень многих залежах у контакта с водами слоя (пленки) очень тяжелой нефти или асфальтоподобного вещества (мальта, асфальт?). Химическое влияние вод при наличии такого слоя на всю залежь трудно представить.

Если рассматривать нефти только в залежах промышленного значения, то влияние окисления на углеводородный состав нефтей не является определяющим. Однако общее заключение о роли окисления в геохимических процессах превращения нефтей следует делать с учетом еще ряда явлений.

К числу последних относятся, во-первых, процессы осернения нефтей (см. следующий параграф), во-вторых, существование асфальтов и подобных им образований — эпинафтидов (см. гл. VII), наконец, наблюдаемая в некоторых случаях зависимость между свойствами нефтей и величиной запасов в залежах, обычно мелких, которые часто не разрабатываются.

Зависимость между свойствами (качеством) и запасами (количеством) нефтей в последнее время изучалась Н. Б. Вассоевичем, Г. В. Нейман (рис. 55), И. С. Старобинцем и некоторыми другими геохимиками. В данном случае (как и в большинстве других) наблюдаемая связь — результат частичного разрушения залежей окислительными процессами.

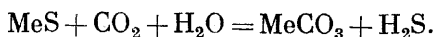
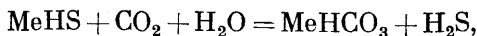
§ 5. ОСЕРНЕНИЕ НЕФТЕЙ

Значение процессов осернения нефтей и вообще особенностей происхождения сернистых нефтей должно быть понятным уже из того, что в настоящее время около $\frac{2}{3}$ мировой добычи нефти составляют нефти с содержанием серы более 0,5%.

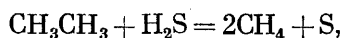
Процессы, ведущие к появлению серы в нефтях, можно разделить на процессы собственно осернения нефтей, т. е. внедрения серы в уже «готовые» нефти в залежах и коллекторах, и на процессы осернения исходных нефтеобразующих органических веществ еще в придонных водах бассейнов седиментации и в осадках при диагенезе. Однако в обоих случаях осернение органических соединений имеет сходный характер и происходит за счет серы сульфатов.

Процесс осернения природных органических веществ, включая нефти, состоит из нескольких звеньев. Первым из этих звеньев служит реакция окисления углеводов или других органических соединений кислородом сульфатов с образованием сульфидов и гидросульфидов, схема которой дана в § 4 этой главы. Образующиеся

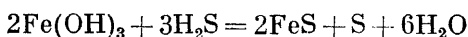
гидросульфиды и сульфиды разлагаются с образованием молекулярно-растворенного сероводорода по реакциям



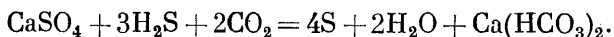
Далее следуют собственно процессы осернения, т. е. внедрение серы в углеводородные и другие органические молекулы, входящие в состав нефтей и нефтеобразующих веществ. Эти процессы изучены пока еще слабо. Реакция непосредственно между сероводородом и входящими в состав нефтей углеводородами с образованием сернистых соединений в условиях нефтеносных пластов термодинамически невозможна. Однако воздействие сероводорода на некоторые предельные углеводороды с выделением низших гомологов и элементарной серы, например, по реакции



а также воздействие сероводорода на асфальтово-смолистые вещества являются энергетически выгодными (П. Ф. Андреев и В. В. Иванцова). Образующаяся при этом элементарная сера уже может реагировать с предельными углеводородами с образованием сернистых соединений. Свободная сера может образовываться также за счет окисления сероводорода окисными минералами железа, присутствующими в отложениях, или же растворенными в водах сульфатами соответственно по схемам



и



Превращение сероводорода в свободную серу тем или иным путем можно рассматривать в качестве следующего, третьего звена общего процесса переноса серы из сульфатов нефти.

Четвертым звеном будут уже реакции между серой и углеводородами и другими органическими соединениями и образование серусодержащих органических молекул. Термодинамические данные указывают, что наиболее вероятно взаимодействие серы с относительно высокомолекулярными углеводородами. По экспериментальным данным А. С. Великовского и С. Н. Павловой осернение нефтей может протекать и в результате действия серы на низкомолекулярные углеводороды.

Характер явлений, происходящих при внедрении серы в молекулы углеводородов и других природных органических соединений, еще не вполне ясен. По-видимому, при этом идут процессы уплотнения, конденсации, повышения температур кипения веществ, вероятно новообразование асфальтово-смолистых веществ, содержащих серу.

Существенно, что смолистость сернистых нефтей прямо связана с их сернистостью (Андреев, Богомолов и др., 1958).

Как отмечено выше, процессы, ведущие к возникновению сернистых нефтей, могут происходить в разной среде. В работах В. А. Успенского, О. А. Радченко, А. А. Карцева доказывалось, что осернение нефтей происходит в основном уже в залежах и связано с окислением нефтей. Такая концепция находит многочисленные подтверждения; в частности, устанавливается связь сернистых нефтей с наличием сульфатных пород (гипсов и ангидритов) и с относительно повышенной подвижностью подземных вод (табл. 20).

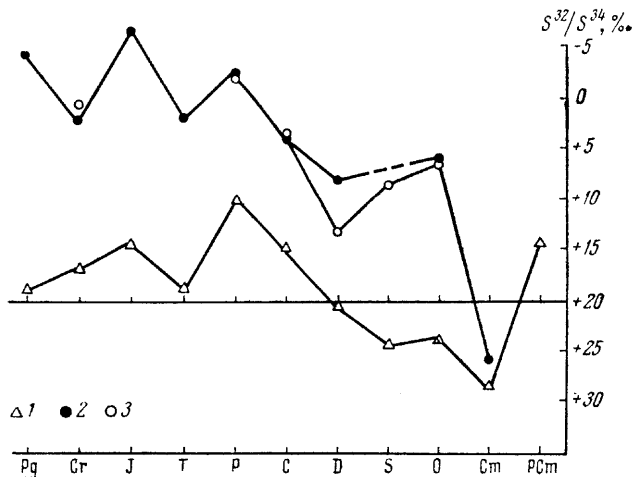


Рис. 56. Изотопный состав серы нефтей из отложений разного возраста и сульфатов древних океанов (Панкина, Максимов, 1964).

Изотопный состав серы: 1 — сульфатов древних океанов, 2 — нефтей СССР, 3 — нефтей США и Канады.

Имеется ряд фактов, указывающих на возможность протекания процессов осернения природных органических веществ еще на «до-нефтяной» стадии превращений. Сюда следует отнести, во-первых, установленную Р. Г. Панкиной и С. П. Максимовым связь изотопного состава серы нефтей и сульфатов древних океанов того же возраста (рис. 56). Вообще говоря, эта закономерность может быть истолкована по-разному. Первое толкование: осернение нефтеобразующих органических веществ за счет сульфатов древних водоемов происходило еще в водоемах или в образовавшихся в них илах на стадии диагенеза, в условиях сероводородного «заражения»; за счет этих органических веществ впоследствии образовались сернистые нефти. Второе толкование: осернение нефтей происходило уже в залежах за счет подземных вод, выщелачивавших сульфаты из вмеща-

ющих пород, причем изотопный состав серы сульфатов в этих водах при контакте с нефтями соответствовал изотопному составу серы сульфатов в древних водоемах осадконакопления. Таким образом, данные изотопного анализа еще не свидетельствуют однозначно в пользу концепции «первичности» серы в сернистых нефтях.

Доводом в пользу первичности серы в нефтях могут служить геолого-геохимические условия, характеризующие нахождение сернистых нефтей, образующих очень крупные скопления Средне-Обской зоны Западной Сибири. Анализ гидрогеологической обстановки и характера разреза заставляет исключить возможность влияния гипергенных факторов и процессов окисления на нефтяные залежи (Карцев, Вагин, Дахнова, 1968). В то же время в Среднем Приобье наблюдается повышенная сернистость битумоидов в породах, причем изменение содержания серы в нефтях и в битумоидах по разрезу сходно.

В данном случае органическое вещество в отложениях, давшее начало местным нефтям, подверглось осернению еще на стадиях диагенеза и седиментогенеза, поскольку осернение битумоидов в мощных непроницаемых глинистых толщах верхней юры Среднего Приобья на более поздних стадиях литогенеза представить невозможно.

Первичность серы в среднеобских нефтях, образующих крупнейшие скопления, имеет большое значение для трактовки генезиса серы в нефтях вообще. Кроме того, установление вещественной связи конкретных нефтей с органическим веществом определенных осадочных толщ очень важно как одно из доказательств биогенной природы нефти.

Таким образом, есть веские основания и в пользу первичности и в пользу вторичности серы в сернистых нефтях. По-видимому, в одних случаях более вероятна первая точка зрения, в других — вторая. Однако вопрос о формировании состава сернистых нефтей еще нельзя считать решенным: он заслуживает дальнейшего всестороннего изучения.

§ 6. ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ (ФИЗИЧЕСКОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ) НЕФТЕЙ ПРИ МИГРАЦИИ И В ЗАЛЕЖАХ

Сложные процессы перемещения нефтеобразующих органических веществ (протомикронефти) и уже сформировавшихся нефтей, известные под названиями первичной и вторичной миграции нефти, приводят к разнообразным видам дифференциации нефтей и существенно влияют на формирование состава нефтей, находящихся в залежах. Эти явления, особенно все те, что связаны с первичной миграцией (т. е. до формирования залежей), еще недостаточно выяснены.

Дифференциация нефтей вне залежей. В ряде районов намечается связь между размещением в недрах различных по составу нефтей

и направлением латеральной миграции, формирующей залежи. По вероятному направлению миграции нефти становятся более плотными, в них увеличивается содержание нафтенов, а в бензинах уменьшается содержание парафиновых и ароматических углеводородов (рис. 57, 58). Следует, однако, иметь в виду, что во всех районах, где отмечались подобные явления, направление миграции совпадает с уменьшением глубины залегания. Характер изменения нефтей здесь отвечает тому, что должно быть при изменении глубины. Поэтому весьма вероятно, что влияние обоих факторов накладывается.

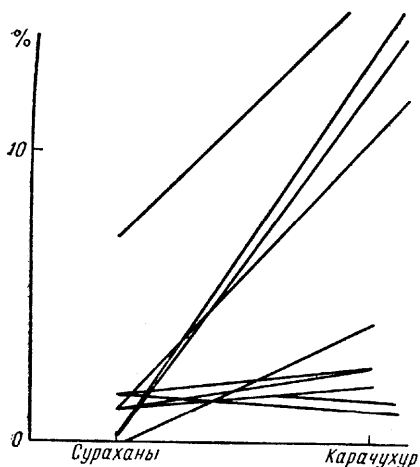


Рис. 57. Изменение содержания ароматических углеводородов в бензинах нефтей по простиранию отдельных горизонтов Апшеронского п-ова (Андреев, Богомолов и др., 1958).

направлению миграции могут уменьшаться плотность нефтей и их смолистость или же свойства нефтей по разрезу могут быть приблизительно одинаковыми. Последнее наблюдается в нефтяных месторождениях, отличающихся сильной дизъюнктивной нарушенностью.

В общем, необходимо подчеркнуть, что связь состава нефтей с направлением вертикальной миграции констатируется лишь как исключение, нарушающее основные геохимические закономерности, рассмотренные выше. Признаки такого явления (как установлено А. А. Карцевым) заметны лишь в двух-трех десятках из нескольких сотен исследованных месторождений. Что касается влияния боковой миграции, то оно остается еще недостаточно ясным.

Дифференциация нефтей внутри залежей. Вообще говоря, в большинстве месторождений дифференциация нефтей внутри залежей не констатируется. Отчасти это объясняется недостаточностью наблюдений. Более широкое применение чувствительных массовых ме-

Кроме того, по-видимому, имеет значение не только направление миграции, но и длительность и число фаз (этапов) такой миграции.

Влияние вертикальной миграции нефти, происходящей преимущественно по трещинам в струйной форме (?), бывает различным, в связи с тем, что иногда она достигает атмосферы, а иногда не достигает ее. В первом случае по направлению миграции может наблюдаться уплотнение нефтей, особенно расположенных в непосредственной близости от каналов миграции. Подобные явления констатированы в ряде месторождений. Во втором случае, т. е. когда в результате миграции происходит частичный переток из нижних пластов в верхние, по

тодов анализа нефтей (определения оптической плотности) значительно расширит знания о дифференциации нефтей внутри залежей. Там, где дифференциация прослеживается, в большинстве случаев

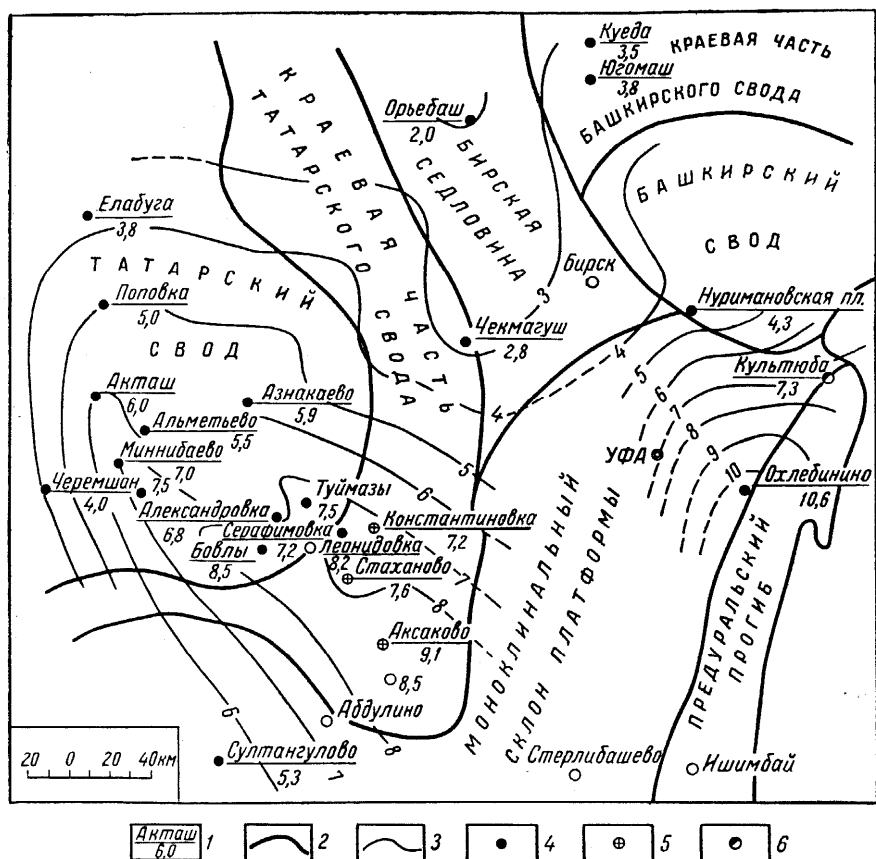


Рис. 58. Схема изменения содержания ароматических углеводородов в легких бензинах нефтей терригенной толщи девона в Башкирии и прилегающих районах (по А. И. Каримову, 1956 г.).

I — в числителе наименование площади, в знаменателе максимум содержания ароматических углеводородов девонских нефтей (во фракции 95—122° С), %; 2 — граница тектонических зон; 3 — изолиния содержания ароматических углеводородов; 4 — нефть пластов Д_I и Д_{II}; 5 — нефть пластов Д_{III} и Д_{IV}; 6 — нефть такатинских слоев.

наблюдается увеличение плотности (также и оптической плотности) нефтей с глубиной (положительный пластовый градиент плотности нефти); т. е. эта закономерность противоположна той, которая установлена для разрезов многопластовых месторождений (см. § 1 этой главы).

Можно выделить несколько типов дифференциации нефтей внутри залежей (рис. 59).

Первый тип — «классический» — более или менее равномерное увеличение плотности нефти с глубиной по всей высоте залежи (рис. 59, а, б).

Второй тип — заметное возрастание плотности нефти во всем диапазоне глубин внутри залежи, но с сильным ростом градиента в непосредственной близости от водонефтяного контакта, вплоть до наличия у этого контакта полутвердого асфальтового слоя (рис. 59, в).

Третий тип — отсутствие заметных различий в свойствах нефти в пределах основной части залежи и наличие асфальтоподобного слоя (мощностью до 10 м, а возможно, и больше) у водонефтяного контакта (рис. 59, г).

Четвертый тип — однородность нефти в пределах залежи, отсутствие дифференциации (рис. 59, д). Залежи третьего и четвертого типов характерны для платформенных месторождений, в то время как первых два типа представлены преимущественно в месторождениях складчатых областей.

Пятый тип — отрицательный пластовый градиент плотности нефти в залежах, аномальный случай (рис. 59, е). Часть таких немногочисленных случаев представлена

залежами в пластах, выходящих на дневную поверхность и запечатанных в головах асфальто-кировыми «пробками».

Дифференциация нефтей внутри залежей обычно выражена тем сильнее, чем больше высота залежи. При малой высоте последней дифференциация обычно слабая. Изменения нефтей вблизи водонефтяных контактов носят специфический характер, т. е. по существу изменения нефтей внутри залежи по всей ее высоте и вблизи контакта с подстилающими ее водами подчинены совершенно разным закономерностям.

Основной причиной изменения нефтей внутри залежей по всей ее высоте служит процесс гравитационной дифференциации (расслоения) нефтей. Его существование доказывается следующими фактами: 1) зависимостью степени дифференциации нефти от высоты залежи;

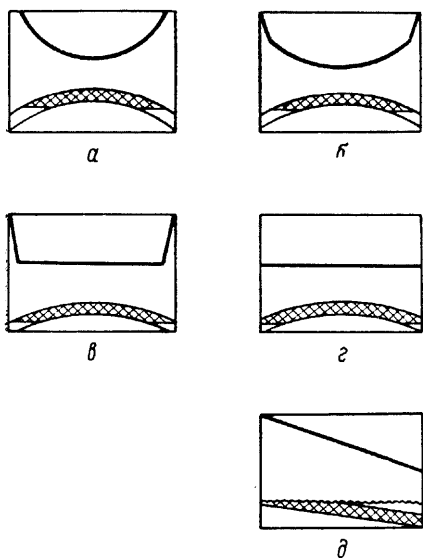


Рис. 59. Принципиальная схема типов дифференциации нефтей внутри залежей.

Типы дифференциации: а — первый, б — второй, в — третий, г — четвертый, д — пятый.

2) различным характером изменений нефти внутри залежи и вблизи водяного контакта; 3) случаями «ступенчатой» дифференциации нефти при сложной форме нефтеносного пласта и др. Подобно разделению (расслоению) газа, нефти и воды в пласте происходит расслоение по плотности и внутри нефтяной залежи. Большая часть смолистых веществ (иногда, по-видимому, и твердых углеводородов) скапливается внизу нефтяной залежи, а большая часть легких фракций — вверху.

Расчеты, проведенные А. Ю. Намиотом, показывают, что для нефтей, одновременно содержащих много асфальто-смолистых компонентов и много легких компонентов и растворенный газ, следует

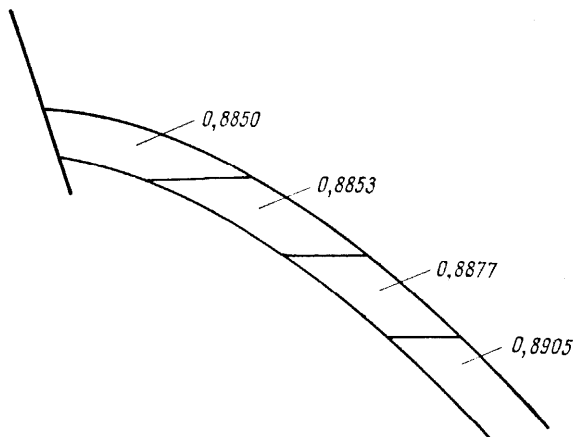


Рис. 60. Плотность нефтей (в г/см³) в свите ПК Сураханского месторождения.

ожидать заметное влияние силы земного притяжения. Однако фактические величины градиентов изменения плотности нефтей внутри залежей в ряде случаев превышают расчетные величины. По-видимому, реальные явления дифференциации более сложны и включают какие-то пока неизвестные элементы.

По предложению А. Ф. Добрянского при новообразовании легких метановых углеводородов в процессе термokatалитического превращения нефти происходит коагуляция смолистых веществ с постепенным осаждением их и концентрацией в нижней части залежи, что может приводить к гравиметрическому расслоению нефтей в пластах. Экспериментально показано, что прибавление к нефти синтина, состоящего из метановых углеводородов, приводит к осаждению смол.

Возможно также, что значительную роль играет динамическая дифференциация нефти в процессе формирования залежей, механизмом которой могут быть процессы селективной адсорбции асфальто-смолистых компонентов породами.

А. С. Гаджи-Касумов получил данные о закономерностях дифференциации углеводородного состава нефтей внутри залежей. Согласно этим данным в низах некоторых залежей растет содержание нефтеносных фракций в легких фракциях нефтей и уменьшается содержание парафинов в светлых фракциях (рис. 61).

Гравитационная дифференциация (фракционирование) нефтей происходит и при вертикальной миграции их вне залежей, образуя

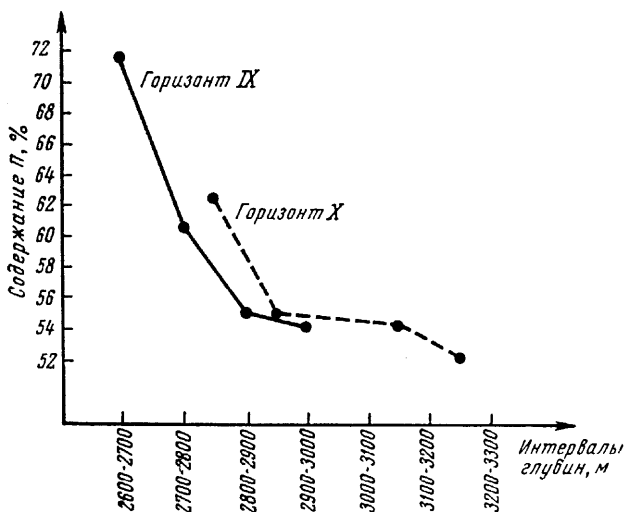


Рис. 61. Изменение содержания парафиновых углеводородов в светлых фракциях нефтей внутри залежи (Гаджи-Касумов, 1967).

главный механизм, влияющий при этом на изменения состава нефтей. Важно отметить, что при физической дифференциации меняются фракционный состав нефтей, содержание смол, общие свойства, но не химический состав узких фракций.

Продуктами физической дифференциации нефтей отчасти являются и такие своеобразные образования, как газоконденсаты и озокериты. О твердых продуктах дифференциации говорится в гл. VII, о газообразных — в гл. XI.

ГЕОХИМИЯ ЭПИНАФТИДОВ

Эпинафтиды представляют собой твердые (и полутвердые) продукты природных превращений нефтей, происходящих как в форме химических изменений, так и физико-химических процессов дифференциации. Главным процессом химических изменений нефтей, ведущим к возникновению эпинафтидов, является окисление, часто сопровождаемое осернением. Обычно процессам окисления сопутствует и физико-химическая дифференциация, состоящая в уходе, улетучивании легких фракций нефти. В результате образуются полутвердые и твердые продукты — мальты, асфальты, асфальтиты и некоторые другие. Пути их формирования в разных случаях могут быть неодинаковыми — различно соотношение ролей окисления и физической дифференциации, различны особенности того и другого процесса и т. д. В целом вопросы генезиса важнейших представителей эпинафтидов далеко не просты.

Своеобразными продуктами физико-химической дифференциации высокопарафинистых нефтей, возникающими без существенного влияния окислительных процессов, являются озокериты.

Основная часть перечисленных типов эпинафтидов образуется за счет нефтей, уже накопившихся в залежах. Но возможно возникновение их также при окислении и дифференциации еще не вполне оформившихся нефтей, находящихся на пути первичной миграции, на стадии перехода от протонафтидов (микропротонефти) к собственно нафтидам (нефтям). Распространение таких явлений, ведущих к возникновению различных пленок, лепешек, гнезд и т. п. мелких накоплений асфальтоподобных веществ («битумов»), весьма широко. В результате генетическая характеристика эпинафтидов (особенно находящихся в виде мелких и мельчайших скоплений) значительно усложняется.

В образовании и преобразовании эпинафтидов принимают участие также процессы контактового и регионального метаморфизма. Под действием этих факторов возникают такие типы эпинафтидов, как кериты и антракосолиты. Но при этом процессы превращений нафтидов дают продукты, практически не отличимые от нафтоидов, образований иного генезиса.

Нафтоиды, в отличие от *нафтидов*, образовавшихся из автохтонных органических веществ без участия высоких температур, представляют

продукты природного пиролиза органического вещества осадочных пород в условиях контактового метаморфизма (по В. А. Успенскому). Диагностика нафтидов и нафтоидов при высоком содержании углерода, являющемся следствием глубокого метаморфизма, крайне затруднена, а в некоторых случаях, по-видимому, невозможно. Вследствие этого вопросы генезиса метаморфизованных продуктов превращения эпинафтидов неясны.

Как особую разновидность эпинафтидов следует выделить высокоуглеродистые продукты катагенных превращений нефтей, типа асфальтенов и, возможно, карбенов, теряющие растворимость в нефтях и переходящие в состав дисперсного органического вещества вмещающих пород (см. гл. VI). Эти дисперсные образования совершенно не изучены, выявить их на фоне автохтонных компонентов очень трудно, если вообще возможно. Однако существование их не должно вызывать сомнений и, следовательно, эпинафтиды находятся также в составе дисперсных органических веществ, фактически сливаясь с их автохтонной разновидностью, являющейся источником возникновения всех нафтидов.

Следует более подробно остановиться на важнейших типах (классах) эпинафтидов.

В течение последних тридцати лет наибольшие заслуги в деле геохимического изучения эпинафтидов принадлежат В. А. Успенскому. В табл. 27 приведены сведения о составе важнейших классов битумов, как нафтидов — нефтей и эпинафтидов, так отчасти и нафтоидов (по В. А. Успенскому).

Таблица 27

Общая характеристика состава разных классов битумов

Класс нафтидов	Элементный состав, %			Фракционный состав, %			
	С	Н	О+S+N	масла	смолы	асфальтены	карбоиды
Нефти	84—86	12,5—14,5	0,5—4,0	65—100	0—30	0—5	0
Мальты	80—87	10,5—11,7	3—7	45—65	30—40	5—15	0
Асфальты	78—87	9—11	5—10	25—45	30—50	15—40	0
Асфальтены	76—86	7,5—9,5	5—10	5—25	5—50	30—90	0—10
Кериты *	80—90	4—9	5—10	1—20	5—20	1—50	10—95
Оксид- и гумино-кериты	65—80	4,5—7,5	10—30	0—5	0—5	0—80	10—100

* Асфальтоиды — по терминологии М. Луи (Louis, 1964).

Из табл. 27 видно, что по многим показателям состава разные классы нафтидов в значительной мере сходны. Наиболее четкие различия имеются в содержании фракции масел, поэтому данный

параметр В. А. Успенский рекомендует в качестве ведущего для классификации нафтидов. Для керитов и озокеритов (последние не вошли в табл. 27) этот параметр не характерен, но для остальных классов значение его несомненно.

М а л ь т ы ближе всех других эпинафтидов стоят к нефтям. Это вещества полужидкой консистенции, еще обладающие некоторой текучестью. Они встречаются в виде пластовых залежей, натеков и кировых покровов, а также в жильной форме и в виде отдельных гнезд, включений, пленок и т. д. Сюда в основном относятся образования в залежах у контакта нефти с водой. Формирование мальт происходит при окислительном перерождении нефтей (как результат неполного окисления углеводородов), часто сопровождающемся улетучиванием легких фракций. Эти процессы могут идти еще до формирования залежей нефтей (тогда возникают только мелкие скопления мальт) и после формирования залежей нефтей, при их перерождении и разрушении. Последнее может сопровождаться истечением еще жидкой нефти с последующим окислением и превращением ее в мальту в ходе миграции, в том числе уже и на дневной поверхности (кировые покровы и натеки).

А с ф а л ь т ы представляют наиболее известный и практически важный класс эпинафтидов. Это уже твердые, но относительно легкоплавкие образования, имеющие в основном те же формы залегания, что и мальты, с которыми они связаны плавными переходами иногда и внутри одного скопления. В качестве особой разновидности асфальтов выделяют *киры*, отличающиеся повышенным содержанием кислорода (образуются в условиях субаэрального выветривания). В отличие от киров жильные асфальты отличаются относительно пониженным содержанием кислорода; в их формировании могут превалировать процессы физической дифференциации при сравнительно небольшой роли окисления. Вообще же асфальты образуются в ходе превращений того характера, который приводит к образованию мальт, но в результате более глубокого воздействия этих процессов.

Интересная особенность асфальтов в том, что они концентрируют металлы в значительно большей степени, чем нефти. По данным Р. Эриксона, А. Майерса и К. Хорра (Erickson, Myers, Hogg, 1954) в 1 т золы асфальта содержится: кобальта 16 кг (в нефти 1 кг), хрома 3 кг, молибдена 3 кг (в нефти 0,15 кг), никеля 85 кг (в нефти 24 кг), ванадия 35 кг (в нефти 10 кг).

Такая концентрация металлов в асфальтах может объясняться как остаточным накоплением их при потере легких фракций нефтей, так и дополнительной сорбцией из окружающей среды при окислительном новообразовании смолисто-асфальтовых компонентов.

А с ф а л ь т и т ы отличаются от асфальтов относительно большой твердостью и тугоплавкостью. По условиям залегания они почти не отличаются от асфальтов. Генезис асфальтитов может в общих чертах трактоваться как результат окислительной полимеризации

асфальтов в субаэральной или подземной обстановке, без поглощения новых дополнительных количеств кислорода (см. табл. 27), иногда, главным образом при жильной форме нахождения, при некоторой утечке (выносе) масляных фракций. Другим путем формирования асфальтитов можно считать превращение асфальтов на самых поздних стадиях катагенеза (или при начальном метаморфизме).

Асфальтиты обычно подразделяются на *гильсониты* и *грэмиты*, различающиеся по ряду свойств, однако эти различия имеют второстепенное значение.

В асфальтитах тоже наблюдается повышенная концентрация некоторых металлов, например, урана — до десятков килограммов на 1 т.

Кериты (асфальтоиды) отличаются от асфальтитов повышенной степенью карбонизации, значительной растворимостью или полной нерастворимостью в органических жидкостях и тем, что не плавятся без разложения. Кериты могут образоваться из асфальтитов при начальном региональном метаморфизме пород. Среди них известны и разности пирогенного характера, т. е. нафтоиды.

Озокериты представлены образованиями, содержащими преимущественно масляные фракции, в свою очередь состоящими почти нацело из твердых, главным образом парафиновых, углеводородов. Образование озокеритов мыслится как процесс подземной физико-химической дифференциации нефтей, очень богатых твердыми углеводородами; роль окислительных процессов при этом совсем исключается или ничтожна. При кристаллизации твердых углеводородов последние обособляются и от смолисто-асфальтовых компонентов нефти, которые в озокеритах приобретают характер постоянной примеси (более или менее значительной). В этом резкое отличие озокеритов от остальных (асфальтовых) эпинафтидов.

Среди озокеритов ведущее значение имеют жильные формы залегания. Пластовые формы отличаются относительно повышенной смолистостью. Выделяются и чисто углеводородные разновидности озокеритов — *гатчетиты* — в виде жил и натеков.

Кроме рассмотренных выше главнейших классов нафтидов, выделяются еще *альгариты*, *гуминокериты*, *оксикериты* и др. Однако они довольно редки (количество их невелико), и изучение этих образований представляет главным образом минералогический интерес.

Нафтоиды в узком смысле слова (см. выше) образуются несколько иначе, чем нафтиды. Можно сказать так: нафтоиды образуются за счет такого же материала, что и нефти (органическое вещество осадочных пород), но в условиях более высоких температур, когда становятся подвижными такие фракции автохтонного органического материала, которые инертны при эмиграции микропротонефти. В более широком понимании к нафтоидам можно относить и подвергшиеся пиролизу при контактовом метаморфизме нафтиды (нефти, асфальты и др.),

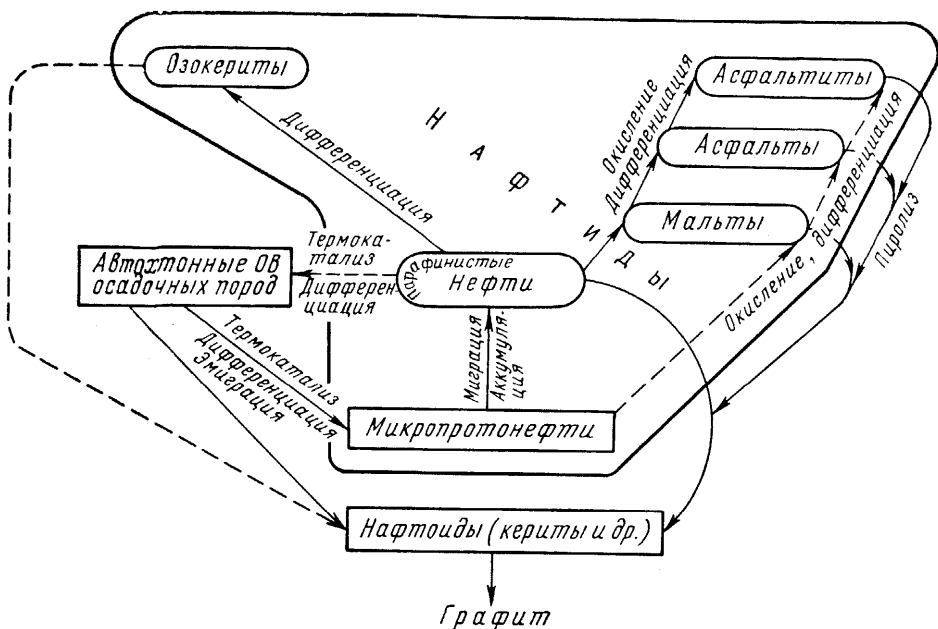


Рис. 62. Схема генетических взаимоотношений нафтидов и нафтоидов.

Таблица 28
Состав некоторых типичных эпинафтидов (примеры)

Образцы	Элементный (%)			Фракционный (%)			
	С	Н	O+N+S	масла	смолы	асфальтены	карбоиды
Мальта, пластовая (Исачки, Украина)	85,1	11,1	3,8	57,5	37,8	3,1	Нет
Мальта, из кирового озера (Бинагады)	85,8	11,4	2,6	59,5	26,7	14,3	»
Асфальт, пластовый (Шугурово)	80,3	9,7	10,0	37,4	31,0	31,1	»
Асфальт, жильный (Самарская Лука)	82,4	9,4	8,2	38,3	29,8	30,3	»
Асфальтит, пластовый (Беке-Башкудук)	79,3	10,6	10,1	13,9	22,5	61,8	»
Асфальтит, жильный (Садки)	81,2	8,8	10,0	19,7	14,1	66,8	»
Керит, жильный (Кизел, Мултык)	82,5	9,1	8,4	13,7	17,2	58,2	10,0
Озокерит, жильный (Трускавец)	84,5	14,0	1,6				

включая твердые продукты таких превращений. В. А. Успенский и представители его школы называют такие образования «нафтидо-нафтоидами».

К нафтоидам, по-видимому, следует относить ряд представителей асфальтитов, озокеритов (гатчетитов) и некоторых других битумов: определить генезис этих природных образований далеко не всегда удается, основные показатели состава и свойств у нафтидов и у нафтоидов могут совпадать (табл. 27).

Характеристика состава некоторых типичных образцов эпинафтидов приведена в табл. 28.

На рис. 62 помещена схема генетических взаимоотношений между рассмотренными классами битумов — нафтидов и нафтоидов.

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЕНЕЗИСА И ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕФТЕЙ

В этой главе излагаются некоторые вопросы генезиса нефти в свете сопоставления геохимических особенностей нефтей и других природных органических веществ.

Из предыдущих глав книги уже выявляются главнейшие элементы геохимической истории нефтей, включая геохимические аспекты процессов нефтеобразования на различных стадиях литогенеза («предыстория»), изменения нефтеобразующих веществ в породах и нефтей в залежах и, наконец, перерождения и разрушения нефтей с образованием твердых продуктов их превращений — эпинафтидов. Незатронутыми остались пока лишь вопросы, касающиеся тесно связанных с нефтью газообразных углеводородов.

В данной главе проводится систематизация важнейших материалов и положений под определенным углом зрения — прослеживания основных направлений геохимических процессов, которые можно суммарно обозначить как образование — изменение — разрушение нефти. Для полноты картины в рамках геохимических аспектов в минимальном объеме даны некоторые дополнительные материалы генетического характера.

Прослеживание изменений органических соединений от живых организмов до нефти и ее производных, возможное на базе фактов органической геохимии, позволяет наиболее глубоко вскрывать сущность процессов образования и превращения нефтей в природе. При этом следует все время иметь в виду единство связи, общую и частично взаимную обусловленность геохимических процессов и соотношений в дисперсных органических веществах в породах и подземных водах, в нефтяных залежах, в скоплениях эпинафтидов.

§ 1. СХОДСТВО СОСТАВА НЕФТЕЙ С СОСТАВОМ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА И СИНГЕНЕТИЧНЫХ БИОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩ

Для познания первоисточников вещества нефтей необходимо обратить внимание на сходство компонентов нефтей непосредственно с компонентами живого вещества, а также с органическими веществами в осадках, осадочных породах и подземных водах. Не менее важно существование определенных различий, объяснение которых возможно при помощи изучения некоторых геохимических процес-

Органические соединения и химические структуры, характерные для живого вещества. Наличие в нефтях (и в других органических веществах осадочных толщ) ряда органических соединений и химических структур, характерных для живого вещества, широко обсуждалось в многочисленных научных работах. Речь шла главным образом о порфиринах, оптически активных компонентах, в последнее время — также об углеводородах изопреноидного строения.

Как говорилось выше (гл. V), оптически активные компоненты нефтей находятся преимущественно среди полициклических нафтеннов. По данным исследований Г. А. Амосова (рис. 37) и М. Ф. Двали величина оптического вращения нефтей с увеличением возраста закономерно убывает. Эта закономерность объясняется постепенной перестройкой в литосфере молекул, ведущей к исчезновению асимметричных оптически активных атомов, унаследованных от живого вещества, и связана с общим направлением дециклизации и «денафтенизации» нефтей в процессе их катагенных превращений. Оптическая активность нефтей, следовательно, самым тесным образом связана с геохимической историей нефтей в целом.

Сторонники неорганического синтеза нефти выдвигали предположения о том, что оптическая активность нефтей возникает под воздействием асимметричной решетки кристаллов неорганических веществ (Н. А. Кудрявцев), либо приобретаетс я благодаря экстракции органических оптически активных веществ нефтями при миграции их сквозь осадочные породы. Однако и то, и другое предположения находятся в противоречии с отмеченной выше зависимостью оптической активности нефтей от возраста и от геохимического типа нефти (т. е. общего характера химического состава, обусловленного геохимической историей). Если бы оптически активные вещества попадали в нефти из пород или возникали под влиянием внешней среды, то должна бы наблюдаться другая закономерность или никакой закономерности не должно бы быть.

Предположению о вторичном происхождении оптической активности нефтей под влиянием пород противоречит также факт слабой активности и даже полной неактивности нефтей явно миграционного происхождения, например «белых» нефтей на Апшеронском п-ове и некоторых других нефтей, рассматриваемых как природные фильтраты. Эти нефти более других могли «экстрагировать» оптически активные вещества из пород в процессе фильтрации через них, однако результатов такого процесса совершенно не заметно.

Некоторые авторы пытались объяснить оптическую активность нефтей воздействием на них живых пластовых бактерий. Вообще говоря, какое-то возрастание оптической активности некоторых нефтей за счет такого воздействия представляется возможным, но придавать этому явлению решающее значение нельзя. Во-первых, зависимость оптической активности нефтей от возраста противоречит такому объяснению: чем древнее нефть, тем больше она должна обо-

гатиться вторичными веществами за счет бактерий (как и за счет пород), в то время как на самом деле наблюдается обратная картина. Во-вторых, опять-таки имеется связь оптической активности с общим типом нефти. Объяснение образования нефтей различных типов только биохимическим влиянием подземных бактерий опровергается материалами, изложенными в гл. VI.

П о р ф и р и н ы в нефтях все признают веществами биогенной природы. Сторонники глубинного синтеза нефти объясняют их происхождение в общем так же, как и оптически активных компонентов. При этом они встречают те же возражения. Так, «белые» нефти, считающиеся фильтрами и, следовательно, «экстрагирующие» из пород порфирины, лишены последних (Ф. М. Эфендиев и др.). В то же время порфирины находятся в нефтях, которые невозможно признавать подвергавшимися бактериальному воздействию (особенно, если считать их пришедшими из глубин Земли). Бактериальный подземный синтез пигментов группы хлорофилла и гемина вообще не доказан.

Относительно процессов «экстракции» различных биогенных веществ нефтями из осадочных пород при миграции следует напомнить следующее замечание, сделанное Н. Б. Вассоевичем. Если допускать процессы «экстракции» для порфиринов и т. п. веществ и компонентов, почему они не должны касаться всех углеводородов, имеющих в осадочных породах? Ведь они также должны растворяться нефтью. И в таком случае неизвестно, какая же доля нефтяного вещества пришла из глубин, где образовалась в результате неорганического синтеза, а какая извлечена из осадочных пород и имеет биогенный характер. Тогда, следовательно, вообще нельзя говорить о нефтях только неорганического происхождения, а следует всегда предполагать смешанный генезис. Таким образом, допущения, неизбежные при признании абиогенной природы нефтей, сами загоняют свою исходную гипотезу в тупик.

В итоге следует подчеркнуть, что значение фактов наличия (и распределения) в нефтях оптически активных компонентов и порфиринов как доказательства биогенного их первоисточника остается в силе, несмотря на критику этого значения сторонниками абиогенного возникновения вещества нефтей («неорганистами»). Закономерная связь этих компонентов с составом нефтей в целом и геолого-геохимическими условиями нахождения нефтей никоим образом не позволяет считать их случайными посторонними примесями и объясняется только геохимическими превращениями биогенных органических веществ, захороненных в осадках.

Из числа **и з о п р е н о и д о в** в последнее время в качестве унаследованных от живых тканей форм наибольшее внимание привлекали углеводороды пристан и фитан, возникновение которых связывается с фитолом — структурным элементом молекулы хлорофилла. Пристан известен и непосредственно как один из компонентов живого вещества, находимый в печени кашалота, акул, сельдей,

сардин и др. Существенным обстоятельством следует считать и очень высокое содержание этих углеводов в нефтях (до 0,5%), что во много раз превышает концентрацию других индивидуальных разветвленных алканов.

В. Б. Порфирьев (1967) по поводу последнего обстоятельства выражал недоумение. Он полагает, что содержание хлорофилла в исходном осадке, необходимое, чтобы обеспечить наблюдаемые в нефтях очень большие концентрации пристана, должно быть «до нелепости» велико. Однако известно, что концентрации производных хлорофилла в осадках составляют до 0,01% (см. гл. II), т. е. это величины того же порядка, что и концентрации суммы дисперсных углеводов в породах (см. гл. III). Достаточно примерно 1% этого хлорофилла, чтобы образовать самые высокие содержания пристана в нефтях.

Необходимо добавить, что новейшие исследования Б. Мэра (1967) показывают большую роль изопреноидных (терпеноидных) структур в формировании многочисленных нефтяных углеводов, составляющих в целом значительную (если не преобладающую) массу нефти.

Изучение унаследованных химических компонентов в нефтях имеет очень большое геохимическое значение. В случае с пристаном, например, оно свидетельствует в пользу важной роли в нефтеобразовании таких второстепенных в количественном отношении компонентов живого вещества, как пигменты и некоторые другие.

Сингенетичные биогенные компоненты осадочных толщ. Наличие сходства, а подчас и тождества в составе и соотношениях ряда классов вещества, химических структур и индивидуальных соединений в нефтях, с одной стороны, и в сингенетичных органических компонентах осадочных образований, генетическая связь которых с биогенным первоисточником несомненна, с другой стороны, представляет собой также очень важное явление геохимии нефти. Этот вопрос рассматривался в трудах ряда авторов и особенно глубоко в ряде работ Н. Б. Вассоевича. Здесь следует остановиться лишь на некоторых аспектах вопроса.

Важное генетическое значение имеет сходство состава не вообще нефтей с составом вообще дисперсных органических веществ или отдельных их компонентов в осадочных толщах (хотя и в таком общем плане это явление имеет большой генетический смысл), но конкретных нефтей с органическими веществами конкретных осадочных толщ, вероятно являвшихся в данном случае нефтепроизводящими. Фактов подобного рода к настоящему времени накоплено уже достаточно.

В табл. 29 и на рис. 63 представлены некоторые данные по углеводородному составу нефтей и сингенетичного вещества пород палеозоя Волго-Уральской нефтеносной области.

Из табл. 29 следует, что там, где парафиново-нафтеновых углеводородов (относительно ароматических) больше в автохтонных битумоидах пород, там же больше их и в нефтях; то же самое и с соотношениями парафиновых и нафтеновых структур (рис. 63). Иными словами, основные показатели углеводородного состава автохтонных битумоидов пород и нефтей изменяются от толщи к толще и от района к району параллельно. Это факт большого принципиального значения.

Сходные данные были получены Д. Бейкером (Walker, 1962) для штатов Канзас и Оклахома. В свите Чероки наблюдается различие в составе нефтей двух месторождений — Тролл и Бербэнк, отстоящих друг от друга примерно на 140 км. Нефть из Тролла (отбензиненная) характеризуется отношением суммы

насыщенных углеводородов к ароматическим 2,1, а нефть из Бербэнка 3,1. То же отношение для дисперсных углеводородов пород черокинской толщи составляет у нефти месторождения Тролл 0,5, а месторождения Бербэнк 0,9. Налицо такой же параллелизм, как и в Волго-Уральской области.

Примером связи состава нефтей и автохтонных органических веществ осадочных толщ служат упоминавшиеся выше (см. гл. VI) особенности распределения серы в нефтях и битумоидах Среднего Приобья, где изменения содержаний серы и в нефтях (высокосернистых), и в автохтонных

Таблица 29

Сопоставление углеводородной характеристики сингенетических битумоидов и нефтей Волго-Уральской области (по данным К. Ф. Родионовой)

Возраст	Отношение парафиново-нафтеновых к нафтеново-ароматическим углеводородам в маслах	
	сингенетических битумов	нефтенасыщенных пород
Девон	2,8	3,8
Нижний карбон	1,3	0,64

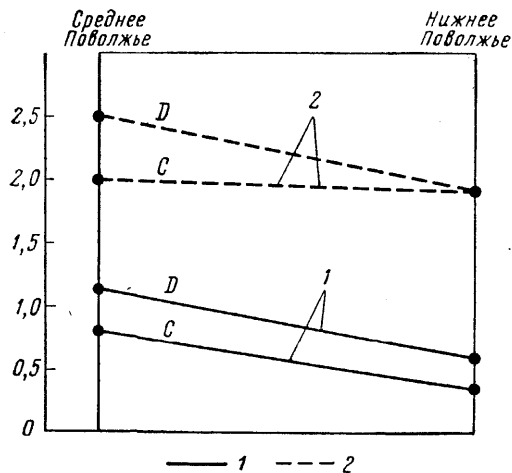


Рис. 63. Сопоставление углеводородной характеристики нефтей и битумоидов палеозоя (С, D) Волго-Уральской области (по данным К. Ф. Родионовой).

1 — отношение между парафинами и нафтенами в керосиновых фракциях нефтей; 2 — отношение углевода в парафиновых цепях и нафтеновых кольцах углеводородов из дисперсного органического вещества пород.

битумоидах по разрезу сходны — вниз по разрезу падают. Здесь не имеет значения то обстоятельство, что сера (в главной своей массе) попадает в битумоиды не из вещества организмов, а из внешней минеральной среды при осернении на стадиях седиментогенеза и диагенеза. Отмечаемое соответствие в сернистости нефтей и битумоидов генетически связано с органическими сернистыми компонентами отложений, а следовательно, и с исходным живым веществом.

Заслуживает внимания более детальное изучение соотношений между сернистостью девонских и нижнекаменноугольных нефтей Волго-Уральской области, с одной стороны, и сернистостью сингенетичных битумоидов пород «доманиковых» фаций, широко развитых в девоне этого региона, с другой стороны (и для тех, и для других характерна повышенная сернистость).

Закономерные связи серы в нефтях и автохтонном органическом материале представляют особый интерес по следующим причинам. Если случаи закономерного сходства углеводородного состава конкретных нефтей и автохтонных органических веществ соответствующих вероятно нефтепроизводивших толщ можно трактовать так же, как следствие общих геолого-геохимических условий нахождения (в смысле одинакового действия на них процессов катагенеза — метаморфизма), то для серы такой подход отпадает. Одновременное появление серы в нефтях и битумоидах или одновременное исчезновение ее из тех и других, если нефти и битумоиды представляют собой продукты совершенно разных обстановок (нефти пришли из глубин), представить совершенно невозможно. Вообще приток серы из постороннего источника в органические вещества глинистых толщ на стадии катагенеза исключается.

Следовательно, указанные соотношения сернистости нефтей и сингенетичных битумоидов отложений можно расценивать как бесспорное доказательство участия сингенетичных битумоидов в образовании сернистых нефтей.

Итак, существование многочисленных фактов сходства и тождества в составе нефтей и органических компонентов осадочных пород, доказывающих генетическое родство этих образований, несомненно.

Ввиду этого сторонники глубинного abiогенного синтеза нефти выдвинули положения, подвергающие сомнению автохтонность дисперсных углеводородов в осадочных породах (Н. А. Кудрявцев), а также само наличие их в породе, утверждая новообразование этих углеводородов при анализе, в процессе экстракции (В. Б. Порфирьев и И. В. Гринберг).

Согласно высказываниям Н. А. Кудрявцева в 1967 г., дисперсные углеводороды в осадочных породах, особенно в нефтеносных районах, аллохтонны и обязаны своим происхождением процессам рассеивания нефти (имеющей глубинный генезис). Однако такое утверждение противоречит фактам закономерных количественных

соотношений между дисперсными углеводородами и общим содержанием (а также составом) органических веществ в породах. Эти материалы, которые доказывают автохтонность дисперсных углеводородов в осадочных породах, приведены в гл. III (рис. 18, 21).

Следует остановиться на высказываниях В. Б. Порфирьева и И. В. Гринберга о том, что дисперсные углеводороды осадочных пород представляют «артефакты» — образуются в процессе экстракции при анализе. Химико-аналитические аргументы против этого высказывания опубликованы ведущими специалистами (Н. Б. Вассовичем, К. Ф. Родионовой). Контрольные эксперименты А. Э. Конторовича и других исследователей тоже опровергли такие утверждения. Но даже допуская, что действительно некоторое изменение состава вещества при экстракции происходит, следует кратко остановиться на геохимической стороне вопроса.

Надо обратиться к приведенным выше (в этой главе) фактам сходства и закономерных соотношений между компонентами сингенетичного органического вещества в породах, считаемых нефтепроизводившими, с одной стороны, и составом нефтей, с другой. Эти факты следует считать совершенно достаточным доказательством того, что геохимическое изучение дисперсных органических веществ осадочных толщ доставляет определенные объективные данные, правильно отражающие реальные свойства этих веществ и генетическую связь их с нефтями. Даже если полагать, что органические вещества определенного типа соответственным образом реагируют с растворителем в процессе анализа и дают определенные образования, то невозможно объяснить следующее. Неужели органические вещества дают с растворителем именно ту реакцию, которая вызывает образование веществ, сходных именно с нефтями этой же толщи или этого же района? А именно так должно бы обстоять дело, по мнению сторонников концепции «артефактов», в случаях, рассмотренных выше (табл. 29, рис. 63 и др.). Нетрудно видеть, что идея о дисперсных углеводородах как «артефактах» абсурдна.

Можно еще напомнить, что генетическая связь нефтей намечается не только с дисперсными углеводородами, но и с сераорганическими компонентами осадочных пород. Вряд ли высокое содержание серы в органическом веществе пород кто-либо решится зачислить в категорию новообразований при анализе. И таким образом, окончательно следует отбросить идею об искусственности и несоответствии природе тех характеристик дисперсных органических веществ, которые доказывают генетическую связь между ними и нефтями.

§ 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА В УГЛЕВОДОРОДЫ И ДРУГИЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТЕЙ

Помимо явлений сходства между составом нефтей, с одной стороны, живых тканей и захороненных в осадках биогеновых веществ, с другой, находятся свидетельства хода процессов нефтеобразования

и в явлениях различий, объясняемых некоторыми геохимическими превращениями. Изучение этих различий подводит непосредственно к вопросу, какие компоненты живого вещества и путем каких превращений обусловили возникновение нефти.

Одним из относительно хорошо изученных и характерных явлений такого рода можно считать различия в «нечетности» высших нормальных парафинов в молодых осадках, осадочных породах и нефтях (см. гл. III, рис. 19). Эта закономерность хорошо объясняется преимущественным образованием при седиментогенезе и диагенезе высших нормальных парафиновых углеводородов с нечетным числом атомов углерода в молекуле за счет декарбокислирования жиры

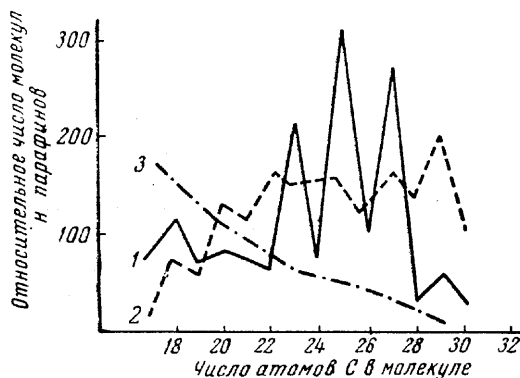


Рис. 64. Распределение «четных» и «нечетных» n -парафинов в смеси при различных температурах проведения эксперимента (Welte, 1964).

1 — температура 280° С; 2 — температура 490° С; 3 — нефть.

личия постепенно выравниваются. В итоге относительно поздние продукты геохимических превращений — нефти — характеризуются максимальным выравниванием — минимальными значениями коэффициента нечетности (рис. 19).

Следует обратить внимание на тот факт, что среди нефтей все же нередки величины коэффициента нечетности (НЧ/Ч), превышающие единицу, т. е. случаи преобладания «нечетных» парафинов над «четными». Так, из восемнадцати нефтей, изученных Р. Мартином и Дж. Уинтерсом (Мартин, Уинтерс, Уильямс, 1964), у семи коэффициент нечетности больше единицы. Этот факт надо отнести к категории уже рассмотренных выше явлений, прямо доказывающих связь нефтей с сингенетичными органическими соединениями осадков.

Экспериментами, проведенными Д. Вельте, установлено, что «сглаживание» первичных различий концентраций «нечетных» и «четных» парафинов в сторону снижения коэффициента нечетности

кислот по кетонному механизму, сопровождающегося расщеплением димерных кислот: из димеров кислот с четным числом атомов углерода получаются углеводороды с удвоенным, однако, нечетным числом атомов углерода в результате потери одного карбоксила. Так, из двух (спаренных) молекул кислоты C_{14} возникает один парафиновый углеводород C_{27} и т. д. В дальнейшем, уже за счет равномерного возникновения «нечетных» и «четных» парафинов из других исходных материалов раз-

происходит по мере повышения температуры (рис. 64). В природных условиях главным фактором подобных превращений тоже должна быть температура. Это подтверждается приведенными выше данными У. Робинсона и др. (гл. III, рис. 24) о снижении нечетности дисперсных парафинов с увеличением глубины залегания пород.

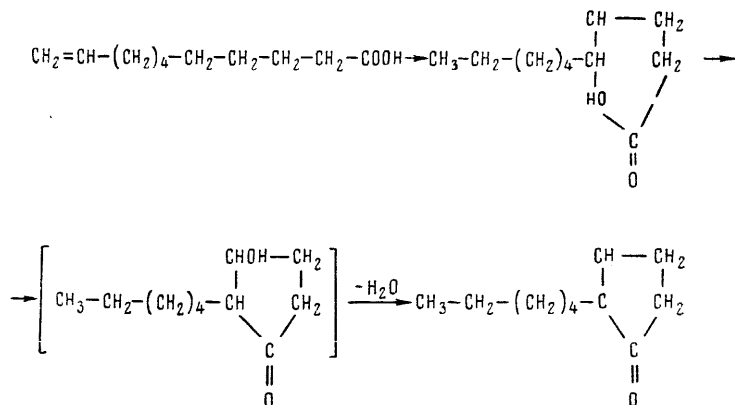
Все отмеченные закономерности в распределении коэффициента нечетности высших парафинов и жирных кислот могут быть объяснены только исходя из представления об образовании парафиновых углеводородов (в том числе находящихся в нефтях) за счет жирных кислот.

Это заключение подтверждает положения о важнейшей роли жирных кислот в нефтеобразовании.

Но роль жирных кислот в нефтеобразовании, по-видимому, отнюдь не ограничивается образованием парафиновых углеводородов. Обширные экспериментальные исследования А. И. Богомолова, А. А. Петрова, Ю. А. Бедова, И. У. Юрга и др. доказывают возможность возникновения за счет жирных кислот, этого важнейшего липоидного компонента, захороняющегося при седиментации органического вещества, также и циклических углеводородов (см. гл. VI).

По данным А. И. Богомолова из олеиновой кислоты образуется около 35% углеводородов — смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических. В катализате стеариновой кислоты, по данным того же автора, общее содержание полиметиленовых углеводородов составляет от 25 до 40% всех углеводородов. Ароматические углеводороды масляных фракций, как и в нефтях, представлены гибридными нафтеново-ароматическими формами соединений.

По А. И. Богомолову превращение непредельных жирных кислот в циклические углеводороды идет путем реакции кетонной циклизации. Осуществленная А. И. Богомоловым на модели ундециленовой кислоты эта реакция выглядит так:



Из образующихся по приведенной схеме циклоалкенонов в ходе дальнейших превращений получаются нефтяные и нефтяно-ароматические углеводороды.

В упоминавшихся экспериментах А. И. Богомолова, А. А. Петрова и других осуществлялся низкотемпературный (до 200—250° С) каталитический процесс превращений жирных кислот в углеводороды. Имеющиеся данные по химической кинетике распада жирных кислот свидетельствуют о том, что превращения этих соединений в условиях осадочной толщи могут проходить даже без катализатора (рис. 65). Эксперименты А. К. Каримова показывают возможность

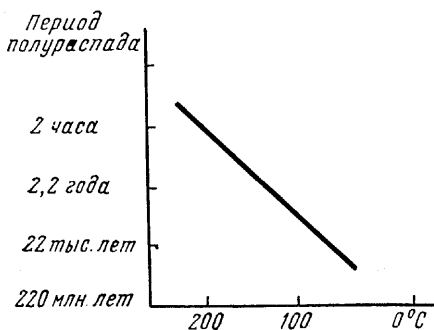


Рис. 65. Зависимость скорости термического распада жирных кислот от температуры (по данным В. А. Соколова)

каталитических превращений жирных кислот в углеводороды уже при температуре ниже 400° С.

Приведенные доказательства образования главных классов нефтяных углеводородов из жирных кислот имеют принципиальное значение. Можно, таким образом, достаточно обоснованно полагать, что жиры и жирные кислоты, входящие во фракцию липоидов в живом веществе и его остатках, во фракцию битумоидов в органическом веществе осадочных пород, могут обеспечить образо-

вание основной части нефтей. С количественной стороны это положение было обосновано Н. Б. Вассоевичем.

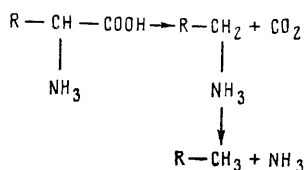
Существенно, что жирные кислоты в значительном количестве имеются также в подземных водах (см. гл. IV). Это еще более должно повышать их роль в процессах нефтеобразования.

Кроме жиров в липоидную фракцию живого вещества входят также воски, растительные смолы, бальзамы, эфирные масла. Участие этих соединений в возникновении компонентов нефти также весьма вероятно. Доказательства существенного участия восков в образовании высших парафиновых углеводородов некоторых нефтей приводит Б. Мэр (1967).

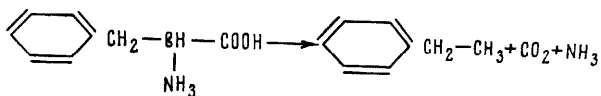
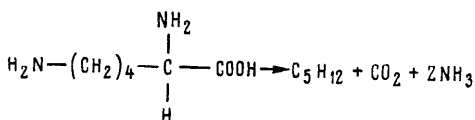
Несмотря на веские свидетельства в пользу решающего значения жиров и вообще липоидов в образовании нефтей, отрицать возможность участия в этом процессе других составных частей живого вещества никак нельзя. Липоидный материал, например, не в состоянии обеспечить появление характерных для нефтей неуглеводородных компонентов — азотистых, сернистых (первичных в малосернистых нефтях) и др.

Выше уже говорилось об участии в конституировании состава нефтей таких гетероциклических элементов вещества живых тканей как пигменты группы хлорофилла — производные пиррола. Они, в частности, служат переносчиками из организмов в нефти биогенного азота. Менее ясна, но, возможно, более существенна в количественном отношении роль белковых веществ, в первую очередь а м и н о к и с л о т.

Вопрос об образовании углеводородов в результате разложения аминокислот разработан Дж. Эрдманом (1962). Он дает следующую общую схему процесса, включающего реакции декарбоксилирования и восстановительного дезаминирования:



Рассматривая возможные превращения отдельных аминокислот, Дж. Эрдман приходит к выводу о наличии условий для возникновения в результате этих реакций почти всех низших парафиновых углеводородов, а также некоторых алкилбензолов. Так, лизин может дать *n*-пентан, фенилаланин — этилбензол:



Эти реакции получили частичное экспериментальное подтверждение. Теоретическая (химико-кинетическая) возможность разложения аминокислот с образованием углеводородов в условиях осадочной толщи показана на рис. 66.

Надо отметить, что за счет белкового материала возможно возникновение первичных сернистых компонентов нефтей. К числу серусодержащих аминокислот, например, относятся цистин и метионин.

Как и в случае жирных кислот, при рассмотрении аминокислот в качестве исходного материала некоторой части компонентов нефтей, следует указать на распространение этих соединений в подземных водах. Это благоприятное условие для участия аминокислот в процессах нефтеобразования.

Что касается других главных биохимических компонентов — углеводов, лигнина и др., то скорее надо говорить не о непосредственном их участии в нефтеобразовании, а о их роли в сложном многостадийном процессе геохимических превращений органических веществ, где большое значение имеют гуминовые кислоты и нерастворимые компоненты (кероген), частично возникающие за счет углеводов и лигнина.

Вопрос об участии в нефтеобразовании нерастворимых органических веществ, составляющих главную часть органических компонентов стратиферы, чрезвычайно важен. Но ввиду слабой изученности состава и химической структуры керогена, особенно сапропелитового типа (в породах морского генезиса), вопрос этот все еще не ясен. Безусловно положительно следует оценить возможность выделения из керогена, так же как из угля, газообразных углеводородов, в первую очередь метана. Реальность этого процесса не требует специальных доказательств и обеспечивается наличием в органическом веществе осадочных пород достаточного количества метильных групп, способных к отрыву от остальной органической массы. Вопрос отрыва от этой полимерной массы более сложных углеводородных структур должен, пожалуй, пока считаться открытым. Но принципиальная возможность таких явлений

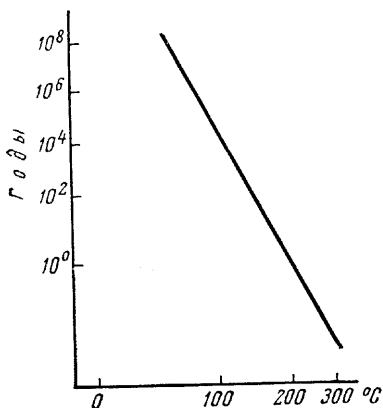


Рис. 66. Зависимость скорости распада аминокислот (аланина) от температуры (Абельсон, 1961).

в общем плане категорических возражений не вызывает. Последнее особенно относится к керогену сапропелитового типа, имеющему менее сложное и более «рыхлое» строение (см. гл. III).

Убедительным доказательством участия в нефтеобразовании нерастворимого органического вещества сапропелелевого типа (керогена) следует считать тот факт, что с погружением отложений увеличивается выход из них битумоидов, содержащих углеводороды (см. гл. III). Ведь такое увеличение выхода битумоидов из всей органической массы возможно только как процесс новообразования их из нерастворимой части органического вещества. Дальнейшая же эмиграция наиболее подвижных компонентов этих битумоидов уже доказана. Неясным, следовательно, остается лишь химизм необходимых изменений керогена (как, впрочем, в значительной мере и химическая структура последнего).

Итак, из различных химических компонентов живого вещества в образовании нефтей наиболее достоверно устанавливается участие

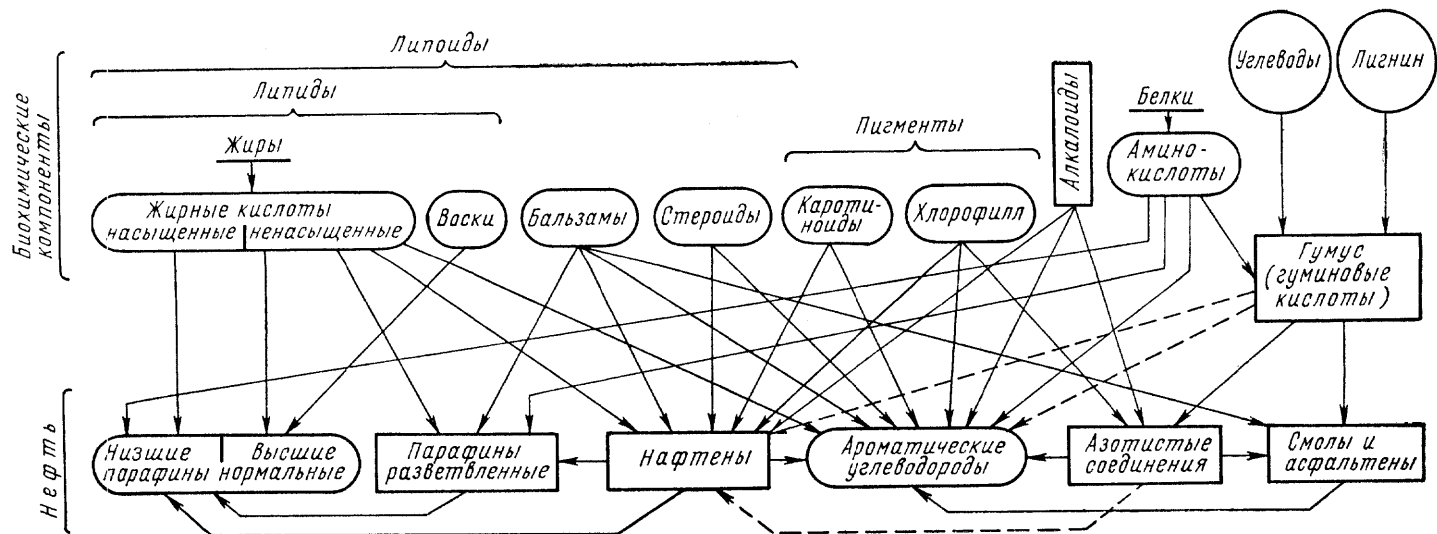


Рис. 67. Геохимическая схема генезиса компонентов нефти.

жиров и других липоидов. Этим не отрицается роль других биохимических соединений, в какой-то мере безусловно реальная.

На рис. 67 представлена геохимическая схема основных направлений процессов нефтеобразования, на которой показаны наиболее вероятные генетические связи между главными химическими компонентами живого вещества, с одной стороны, и нефтей, с другой.

При конструировании и интерпретации подобных схем важно иметь в виду, что связи и соотношения между отдельными элементами химических структур в рассматриваемых процессах, вероятно, важнее соответствующих отношений между типами молекул.

§ 3. О ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТЕЙ

В настоящее время геохимической классификации нефтей, по существу, еще нет, как нет и генетической классификации нефтей. Геохимическая классификация нефтей должна выделять нефти с различной геохимической историей. Однако критерии для такого выделения, известные сейчас, явно недостаточны. Можно, правда, набросать теоретическую схему, исходя из более или менее обоснованных представлений о различных вариантах геохимической истории нефтей, однако приложить такую схему к конкретным нефтям (необходимая цель классификации) можно будет только в некоторых частных случаях. С теоретических позиций можно, например, выделять нефти, образовавшиеся из различных исходных биохимических компонентов, нефти, претерпевшие те или иные виды геохимических превращений, влияние тех или иных температур на разных стадиях своего существования (на стадии дисперсного состояния в породах или уже в залежах), нефти, испытавшие различные степени и виды окисления и т. д. Все указанные здесь и выше (например, в гл. VI) геохимические факторы, действовавшие на нефти в течение истории их формирования и существования, вполне реальны. В принципе, на их основе, можно создать несколько классификационных схем: в одной, например, будет учтено значение исходных материалов, в другой — факторов метаморфизма, в третьей — роль различных стадий изменения нефтей и т. д. Но классификационные показатели во всех случаях пока недостаточно надежны и определены. Это относится как к химическому составу нефтей, так и к геолого-геохимическим условиям их нахождения. Разработка их — важная задача будущего.

Формально к геохимическим классификациям следует отнести «эволюционную геохимическую классификацию» А. А. Карцева (1960) и «геохимическую типизацию нефтей» О. А. Радченко (1965), а также, пожалуй, «генетическую классификацию» В. А. Успенского (Успенский, Радченко и др., 1964). Однако ни одна из них не удовлетворяет необходимым требованиям, так как эти авторы берут в качестве критериев лишь некоторые показатели состава нефтей, причем

искусственно связывают их с геохимической историей последних.

Геохимическая типизация нефтей по О. А. Радченко зиждется на «структурных индексах» Х. Смита (см. гл. V), на соотношении этих величин для различных температурных фракций нефти. Недостаточная надежность «структурных индексов» для самой характеристики химического состава нефти была указана выше. Изменение характеристик фракций нефти при переходе от низших фракций к высшим не может являться главным критерием типизации нефтей. Кроме того, надо отметить, что этот показатель искусственно связывается в классификации О. А. Радченко с особенностями геохимической истории нефти, в первую очередь с процессами миграции и контактового высокотемпературного метаморфизма. В подтверждение такой связи приводятся практически не обоснованные с точки зрения геологии примеры. Все это не позволяет считать геохимическую классификацию нефтей О. А. Радченко сколько-нибудь удовлетворительной.

«Генетическая классификация» нефтей по В. А. Успенскому построена на сведениях всей геохимической истории нефтей почти исключительно к окислительным изменениям, при допущении существования единого «исходного» типа нефти. При этом степень окисленности произвольно связывается с различными химическими и физическими параметрами нефтей. Поэтому данная классификация тоже не может быть признана приемлемой.

Схема «эволюционной геохимической классификации» нефтей А. А. Карцева основана на связи состава нефтей с важнейшими геолого-геохимическими условиями катагенных превращений — возрастом, глубиной залегания, геотектонической обстановкой. Взят наиболее важный показатель состава нефтей — отношение между нафтеновыми и парафиновыми углеводородами. Выделены такие геолого-геохимические критерии как палеозойский и мезокайнозойский возраст, платформы и складчатые зоны, глубины залегания более и менее 1,5 км. В соответствии с изложенными выше закономерностями (см. гл. VI) выявляется тенденция снижения роли нафтенов по мере перехода от более молодых нефтей к более древним, от меньших глубин к большим, от платформ к складчатым областям. На схеме выделяется восемь классов нефтей. Предусматривается выделение в каждом классе подклассов нефтей «чистой линии», нефтей окисленных, нефтей осерненных и нефтей — продуктов физической дифференциации. Кроме того, предусматривалась дальнейшая доработка, детализация и уточнение схемы, например возможное выделение зоны глубин более 3000 м, зоны переходного тектонического характера и т. д.

Недостатком данной схемы является, во-первых, недоучет в ней «первичных» факторов состава нефтей, связанных с неоднородностью исходных нефтеобразующих веществ, значение которых все более

выявляется в последнее время. Вторым недостатком надо считать неоднозначность связи выбранного химического показателя с геологическими, например: нефти с преобладанием парафинов над нафтенами встречаются и в складчатых зонах и на платформах, и в кайнозойских и в палеозойских отложениях.

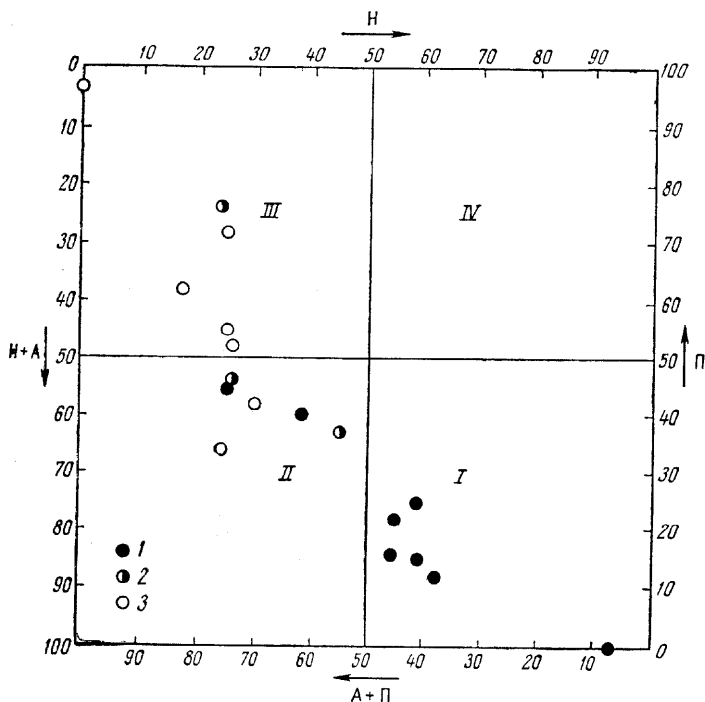


Рис. 68. График-квадрат для геохимической систематизации нефтей по их углеводородному составу.

Содержание в составе дистиллятных фракций углеводородов (%): $H + A$ — суммы ароматических и нафтеновых, $П$ — парафиновых; содержание в составе лигроиновых фракций углеводородов (%): $A + П$ — суммы ароматических и парафиновых, H — нафтеновых. Нефти: 1 — кайнозойские, 2 — мезозойские, 3 — палеозойские.

Более обосновано выделение двух больших классов нефтей *палеотипных* и *кайнотипных**, предложенное А. А. Карцевым в 1958 г.

К первым относятся нефти, дистилляты которых содержат свыше 30% парафиновых углеводородов, а бензины — свыше 50—55% парафиновых углеводородов; ко вторым относятся нефти, дистилляты и парафины которых содержат соответственно 30 и 50% углеводородов.

* По аналогии с терминологией для эффузивных горных пород.

Палеотипные нефти встречаются не только в палеозойских формациях, но также и в мезокайнозойских. Кайнотипные нефти в палеозойских отложениях почти не встречаются.

Разделение нефтей на палеотипные и кайнотипные отвечает только самым общим чертам геохимической истории нефтей, поэтому для классификации такое разделение, конечно, недостаточно.

Некоторая детализация может быть достигнута при помощи графика, изображенного на рис. 68. График представляет собой квадрат, по вертикальным сторонам которого отложено содержание циклических (нафтеновых плюс ароматических) и парафиновых углеводородов в процентах от суммы дистиллятов нефтей, а по горизонтальным сторонам — процентное содержание соответственно нафтенов и суммы парафинов и аренов в лигроиновых фракциях нефтей. Одновременная характеристика нефти в целом, с одной стороны, и ее легких фракций (лигроин), с другой стороны, позволяет в некоторой мере отразить и различия в составе тяжелых и легких фракций нефти.

На квадрат (рис. 68) нанесены данные по составу 18 нефтей, преимущественно из самых крупных залежей или типичных для важнейших нефтеносных областей, весьма различающихся по возрасту вмещающих отложений и глубинам залегания.

На рис. 68 можно видеть, что если переходить от нефтей с максимальным содержанием циклических углеводородов к нефтям с минимальным их содержанием, то надо двигаться по часовой стрелке, оставаясь все время в нижней и левой половинах квадрата. Если перенумеровать квадраты — четверти большого квадрата в этом направлении, можно заметить, что между нефтями малых квадратов I и II имеется значительный разрыв. Это позволяет разбить нефти, помещенные на графике, на три класса, соответственно трем малым квадратам (в малый квадрат IV не попадает ни одной нефти).

Нефти малого квадрата I можно обозначить как собственно кайнотипные (все только из кайнозойских отложений), нефти малого квадрата II — мезотипные (в их число попадают нефти из отложений всех возрастных групп), наконец, нефти малого квадрата III — собственно палеотипные (к ним относятся главным образом нефти из отложений палеозоя, но также некоторые мезозойские).

В дальнейшем при разработке геохимических классификаций нефтей необходимо обратить особое внимание на критерии, отражающие влияние на состав нефтей исходных нефтеобразующих веществ, различия стадий превращений и миграции нефтей и предшествующих веществ, а также различия фазового состояния при миграции. Следует обосновать критерии на основе изучения индивидуального химического состава нефтей.

ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НЕФТИ И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА МИНЕРАЛЬНУЮ СРЕДУ

Нефти, углеводороды и другие органические вещества, находясь в осадках, породах и подземных водах, вступают в химическое взаимодействие с окружающей минеральной средой. Изменяясь сами, эти вещества вызывают химические изменения и этой минеральной среды, подчас весьма значительные. Возникают различные минеральные новообразования, другие компоненты, напротив, разрушаются.

Главное значение при взаимодействии погребенных органических веществ и их дериватов с минеральными компонентами осадочных образований и вод имеют окислительно-восстановительные процессы. Захороняющиеся остатки органического мира всегда способны к окислению, а в окружающей среде они встречают способные к восстановлению кислородсодержащие вещества. Можно указать две основные обстановки, где протекают окислительно-восстановительные реакции с участием органического вещества: 1) обстановка седиментогенеза и диагенеза (придонные воды и свежие илы) и 2) обстановка гипергенеза (воздействию инфильтрационных пластовых вод подвергаются нефтяные залежи). Геохимия протекающих процессов в обоих случаях в общем однотипна.

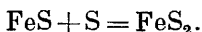
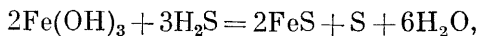
Помимо окислительно-восстановительных реакций, воздействие нефти и других органических веществ на минеральную среду проявляется также в виде различных физико-химических процессов (диффузии, растворения, сорбции и др.).

§ 1. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ОСАДКОВ И ПОРОД

Твердые неорганические новообразования в осадочной толще, возникающие при участии органических компонентов, изучены недостаточно. Из этих веществ наиболее распространены восстановленные формы серы и железа. Из числа серусодержащих соединений необходимо указать на свободную серу и сульфиды. Важнейшими сульфидами являются сульфиды железа.

С в о б о д н а я с е р а и с у л ь ф и д ы железа образуются в качестве побочных продуктов взаимодействия между углеводородами (или другими восстановленными органическими соединениями)

и сульфатами, а также в сопутствующих процессах. Непосредственно при взаимодействии углеводородов и сульфатов образуется сероводород. Он может вступать в реакцию с окисью железа, давая сульфиды железа по схеме:



Новообразования сульфидов железа не раз отмечались в нефтяных залежах. Так, в месторождении Кала в пределах нефтяной залежи наблюдалось высокое содержание пирита, а вне залежи — отсутствие пирита.

В. А. Сулин (1946) отмечал, что широкое распространение пирита в породах, особенно морского происхождения, весьма затрудняет оценку в породах пирита, связанного с нефтью. Однако явное обогащение пиритом песчаных коллекторов в зоне водонефтяного контакта определенно говорит о воздействии нефти на состав пород. Например, по данным З. А. Табасаранского, в западно-кубанских месторождениях крупные кристаллы пирита особенно часто встречаются в зоне водонефтяного контакта.

В таких случаях речь идет о диагностике первичного пирита, возникшего также главным образом при участии органических веществ, но еще на стадии седиментогенеза — раннего диагенеза, и вторичного пирита, образующегося уже под влиянием нефти, на стадии гипергенеза (криптогипергенеза). В минералогическом отношении характерными признаками второго типа пирита служит хорошая сохранность кристаллов, псевдоморфозы по другим минералам и т. п.

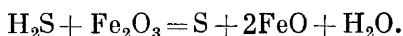
По мнению некоторых авторов, в частности В. А. Сулина, образование сульфидов в обломочных и карбонатных породах происходит в различных объемах: сульфиды накапливаются преимущественно в осадочных породах, особенно обогащенных глинистым материалом, содержащих больше железа, а в карбонатных породах накапливается сероводород.

Этот вопрос довольно сложен. А. А. Карцевым и В. Н. Холодовым указывалось, что различия в содержании общего железа здесь не должны играть роли, различие же между содержаниями несиликатного железа в песчаных и карбонатных породах не установлено. Акад. Н. М. Страхов приводил числа, показывающие, что между карбонатностью осадков и общим содержанием в них железа нет четкой зависимости. По данным Н. М. Страхова в нижнефранских породах Приуралья в известняках содержится 1,2% общего железа, в глинистых известняках 2,1%, в песчаниках только 0,6%. Если даже общее содержание железа в песчаниках в ряде случаев не превышает количества его в известняках, то это тем более должно

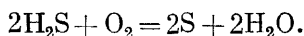
относиться к железу, находящемуся в виде свободных окислов (которое только и может участвовать в реакции).

Помимо сульфидов железа, продуктом окислительно-восстановительных процессов с участием органических соединений бывают и сульфиды других металлов. По некоторым данным с влиянием нефти и других органических образований связано возникновение в осадочной толще скоплений различных сульфидных руд, в том числе и промышленного значения. Эти вопросы рассматриваются в работах А. И. Германова, А. М. Овчинникова и некоторых других исследователей (гидрогеологов).

При избытке окисного железа сероводород может окисляться до свободной серы:



Эта реакция приводит к образованию серы в минералогических количествах. Месторождения серы могут образоваться при наличии молекулярного кислорода по реакции:



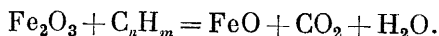
Наличие молекулярного кислорода связано с притоком вод инфильтрационного происхождения, т. е. уже в гипергенных условиях. При особенно интенсивном развитии процесса могут возникать месторождения элементарной серы. В таких случаях сера представляет собой «шлягу» нефтяного месторождения. К этому типу относятся многие крупные и крупнейшие серные месторождения в США (Галф-Кост), в Сицилии, в СССР (Шорсу, Гаурдак и др.). Приуроченность отложений серы к зонам смешивания кислородсодержащих инфильтрационных вод с сероводородными показана на примере Шорсу Н. П. Юшкиным.

Большинство залежей серы связано с трещиноватыми и кавернозными известняками. А. С. Уклонский, детально изучивший этот вопрос, установил, что для осернения пород благоприятным фактором служит наличие трещин и разломов (см. гл. VI).

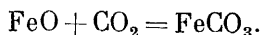
При окислении серы может образовываться вторичный гипс. Этот гипс по изотопному составу серы отличается от обычного, что объясняется биохимическим фракционированием изотопов серы при описанных выше процессах.

Помимо элементарной серы и сульфидов железа, к характерным для богатых органических веществ пород минеральным образованиям относится закисное железо. Оно может быть в виде магнетита, глауконита, шамозита, сидерита. Некоторые из возможных реакций, ведущих к образованию закиси железа, приведены выше. Кроме того, переход окиси железа в закись по Н. М. Страхову и Э. С. Залманзон может происходить при непосредственном участии

органических соединений, в первую очередь углеводородов. Такой процесс отображается следующей схемой:



Взаимодействие закиси железа и углекислоты может дать сидерит:



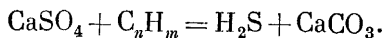
Скопления криптогипергенных новообразований сидерита были обнаружены, например, в майкопских нефтеносных песчаниках восточной Кубани.

Суммарный эффект воздействия углеводородов на минеральные компоненты осадочных образований сказывается на общей восстановительной емкости породы. Этот показатель, предложенный И. А. Юркевичем, определяется по разности расходов кислорода на окисление породы до и после обработки ее смесью азотной и азотистой кислот и выражается в миллиграммах O_2 , израсходованного на окисление 100 г породы. Исследования показали, что главнейшая часть величины восстановительной емкости пород представлена сульфидами железа.

При переходе окисного железа в закисное изменяется окраска пород: красные и бурые оттенки сменяются зеленоватыми и серыми. Уже давно описаны изменения цвета песчаников продуктивной толщи Азербайджана возле залежей нефти и на некотором расстоянии от них (особенно детально М. В. Абрамовичем). В одном и том же пласте песок в части, пропитанной нефтью, и поблизости от нее имеет светло-серый или синевато-серый цвет (цвет песка, пропитанного нефтью, определялся после отмыва его от нефти); в части же, удаленной от залежи, песок того же пласта нередко бурый, ржавого оттенка. Глины бурого цвета часто в контакте с нефтеносными породами становятся синевато-серыми.

В некоторых районах Заволжья на сводах поднятий преобладают сероцветные породы, а на периферии поднятий — темноокрашенные (буроцветные). При этом сероцветные породы прирочены не к одному какому-либо горизонту, а секут ряд горизонтов в зоне поднятия.

К минеральным новообразованиям, возникающим под геохимическим влиянием нефти, могут относиться и карбонаты кальция:



Такие карбонаты, углерод которых нефтяного происхождения, отличаются по изотопному составу. Например, изучение изотопного состава углерода, проведенное Г. Фили и Дж. Калпом, показало, что по соотношению между C^{12} и C^{13} кальцит кэпроков соляных куполов в нефтяных месторождениях резко отличается от обычных карбонатов и очень близок к нефтям (рис. 69).

Как было установлено В. С. Мелик-Пашаевым и некоторыми другими исследователями, при благоприятных условиях новообразование карбоната кальция в результате окислительно-восстановительных реакций с участием нефти протекает столь интенсивно, что эти вторичные карбонаты могут полностью или частично цементировать поры коллектора, образуя вокруг нефтяной залежи непроницаемую или плохо проницаемую оторочку. Существование таких оторочек, оказывающих влияние на разработку нефтяных залежей, в ряде случаев не вызывает сомнений. Однако снижение проницаемости пород в зоне нефтеводного контакта, по-видимому,

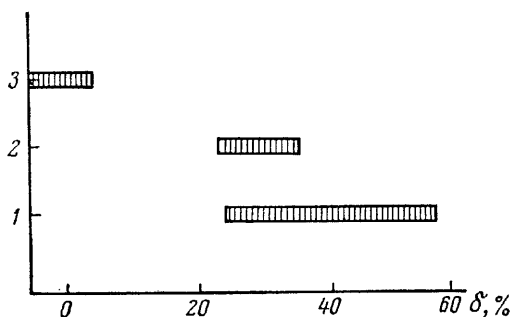


Рис. 69. Диаграмма сопоставления изотопного состава углерода кальцита из кэпроков нефтеносных соляных куполов (1), углерода нефтей (2) и углерода карбонатов обычных карбонатных пород (3) по Г. Фили и Дж. Калпу (Feely, Culp, 1957) с изменениями.

может быть вызвано также цементацией асфальтоподобными веществами, образующимися в этой зоне в результате окислительного преобразования нефти (см. гл. VI).

Там, где с нефтью контактируют воды, содержащие свободный кислород, и где, следовательно, нефть подвергается аэробному окислению, иногда наблюдается обогащение пород ураном (до $10^{-3}\%$ и выше), который выпадал из водного раствора под влиянием

снижения окислительно-восстановительного потенциала в нефтеносной зоне. Такие явления изучены и описаны А. И. Германовым, А. К. Лисицыным и другими.

Наряду с образованием одних веществ под влиянием углеводородов происходит разрушение других. Как следует из изложенного выше, к числу разрушающихся веществ относятся минералы, содержащие окись железа. Сульфаты (ангидрит, гипс), если их масса не очень велика, тоже могут исчезать вблизи нефтяных залежей. В продуктивной толще Апшеронского п-ова В. Э. Левенсон была замечена обратная зависимость между нефтеспособностью и загипсованностью разрезов.

§ 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОД

При геохимическом воздействии нефти (в широком смысле) подземные воды приобретают некоторые особенности. В них появляются компоненты, генетически связанные с органическим веществом, а некоторые компоненты, напротив, исчезают.

Из числа особенностей неорганической части растворенных в водах компонентов, вызываемых влиянием нефти и других органических веществ, в первую очередь следует назвать высокие концентрации аммония, йода, гидросульфидов, недонасыщение вод сульфатами.

Содержание аммония в водах нефтеносных отложений часто превышает 100 мг/л, иногда достигает 500 мг/л и даже более. При отсутствии нефти такие концентрации не встречены.

Наибольшие концентрации аммония наблюдаются в рассолах. Его относительное содержание, по-видимому, не превышает 0,5% экв.

Почти весь аммоний в природных водах генетически связан с органическим веществом. В водах нефтяных месторождений он частично (вероятно, в значительной части) образуется за счет азотсодержащих компонентов нефтей. В других случаях аммоний может накапливаться за счет азота автохтонных органических веществ.

Йод считается одним из характерных компонентов вод нефтяных месторождений. Однако значительные количества его содержатся в водах далеко не всех нефтяных месторождений. Иногда большие концентрации йода наблюдаются в водах районов, не являющихся нефтеносными.

Максимальные концентрации йода в водах известны в нефтяных месторождениях, например в Сальза-Маджоре (Италия) — более 500 мг/л. Однако обычно в водах нефтяных месторождений содержится йода не более немногих десятков миллиграммов на литр, а часто и того меньше. Относительные концентрации йода в водах, связанных с нефтью, обычно незначительны. Однако известны и концентрации порядка 1% экв. (щелочные воды некоторых районов Кубани).

Йод в природных водах накапливается за счет биогенных источников. Он переходит в воду при разложении органических веществ на разных стадиях литогенеза, частично параллельно с ходом процессов нефтеобразования. Йодонакопление (в водах) может совмещаться с нефтенакоплением, но не обязательно.

Часть йода, возможно, переходит в воды непосредственно из нефтей, находящихся в залежах. На это указывают, например, данные Э. Е. Лондон о связи в приконтурных водах концентраций йода с содержанием органических веществ, переход которых в воду из залежей доказывается характером их распространения. Изучение характера и механизма переноса йода из нефтей в воды затрудняется недостатком данных о нахождении йода в самих нефтях (см. гл. V).

Аналогично йоду ведет себя некоторая (относительно небольшая) часть брома, а возможно, и бора.

Гидросульфиды и другие восстановленные формы серы в водах (молекулярно растворенный сероводород, а также тиосульфаты, сульфиты и др.) генетически связаны с процессом анаэробного окисления углеводов, как и аналогичные образования в породах.

Некоторые скопления восстановленных форм серы в водах находятся там, где некогда существовали месторождения нефти и углеводородных газов, впоследствии уничтоженные окислительными процессами.

Побочным продуктом реакции между углеводородами и сульфатом натрия (растворенным в водах) является также *с о д а*.

При участии органических веществ, в первую очередь нефтяных углеводородов, в водах происходит восстановление сульфатов. В результате восстановления сульфатов нефтяными углеводородами воды полностью десульфатируются или становятся *недонасыщенными сульфатами* (при данном химическом составе и данных термодинамических условиях).

С. М. Катченков, М. С. Гуревич и другие исследователи отмечали, что в водах нефтегазоносных отложений *отсутствуют некоторые редкие и рассеянные металлы*, дающие повышенные концентрации в самой нефти; в то же время они встречаются в водах отложений, не содержащих нефти и газа. К этим металлам относятся в первую очередь ванадий и никель, затем хром, кобальт, цирконий и некоторые другие. С. М. Катченков считает, что эти элементы переходят из воды в нефть в результате различия окислительно-восстановительных потенциалов. Новые подтверждающие это положение факты получены В. А. Терещенко при исследовании подземных вод Украины. Эти данные имеют большое практическое значение при поисках нефти.

ОБЩАЯ ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ

Геохимия газов охватывает круг вопросов, далеко выходящих за пределы интересов геохимии нефти. Но знание геохимии газов помогает исследованию коренных проблем геохимии нефти. Поскольку дело касается углеводородных газов, то, как отмечалось во введении, содержание обеих научных дисциплин тесно переплетается.

Развитие геохимии газов связывается с именами В. И. Вернадского, В. В. Белоусова, В. П. Савченко, А. Л. Козлова, В. А. Соколова. Обобщающая работа В. А. Соколова (1966) в значительной мере послужила основой дальнейшего изложения.

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О ГАЗАХ ЗЕМЛИ

Газообразное состояние вещества весьма характерно для Вселенной и имеет большое значение для нашей планеты. Газы образуют внешнюю оболочку планеты — атмосферу. В свободной форме они находятся также в газовых залежах в литосфере Земли. Кроме того, газы в растворенной, сорбированной, окклюзированной и других формах пронизывают твердую и жидкую фазу вещества в гидросфере, литосфере, мантии.

Вообще говоря, состояние вещества зависит от термодинамических условий. Однако в обычной практике, когда приходится иметь дело с нижней частью атмосферы, гидросферы и самой верхней частью литосферы, к газам можно с достаточным основанием относить довольно определенный круг веществ. Критические константы, показывающие при каких условиях эти последние могут находиться в газообразном состоянии, приведены в табл. 30 (из книги Соколова, 1966).

Все газы Земли по происхождению можно разделить на космогенные и земного происхождения. Космогенные газы представлены прежде всего газами, уже находившимися в протопланетном облаке, из которого образовалась Земля. Среди них могли быть различные компоненты, но до наших дней сохранились скорее всего инертные газы — азот, аргон. К космогенным газам также относится некоторое количество вещества, захваченного Землей из космического пространства с начала ее существования

Таблица 30

Критические константы веществ

Вещество	Критическая температура, °С	Критическое давление, ат	Плотность, г/см ³
Азот	-147,1	33,5	0,31
Аммиак	132,4	111,5	0,235
Аргон	-122	48	0,531
<i>n</i> -бутан	153	36	—
Водород	-240	12,8	0,031
Вода	374	217	0,4
Гелий	-268	2,26	0,069
Двуокись углерода	31,1	73,0	0,46
Закись азота	36,5	71,7	0,45
Кислород	-118,8	49,7	0,43
Криптон	-63	54	0,79
Ксенон	16,6	58,2	1,15
Метан	-82,5	45,8	0,16
Моносилан	-3,5	48	—
Неон	-228,7	25,9	0,48
Окись азота	-94	85	0,52
Окись углерода	-139	35	0,31
Пропан	95,6	43	—
Сероводород	100,4	88,9	—
Сернистый ангидрид	157,2	77,7	0,52
Сера	1040	—	—
Четыреххлористый кремний	-1,5	50	—
Этан	32,1	48,8	0,21

до настоящего времени (главным образом, по-видимому, в составе метеоритов).

Газы земного генезиса образовались из других веществ в результате различных непрерывно происходящих геохимических процессов. В соответствии с типами этих процессов можно выделить несколько генетических групп газов: 1) хемогенные, 2) радиогенные, 3) биогенные газы, 4) техногенные газы, возникшие в результате деятельности человека.

Хемогенные газы образуются при различных химических реакциях, примеры которых могут быть очень многочисленными (образование углекислого газа при действии серной кислоты кислых вод на карбонаты, возникновение сероводорода при гидролитическом разложении сульфидов и т. д.).

Радиогенные газы образуются при радиоактивном распаде (например, гелий и аргон при распаде калия).

Биогенные газы чрезвычайно многочисленны. К их числу относится кислород, выделяемый зелеными растениями, водород, возник-

кающий при бактериальном брожении клетчатки, сероводород, образующийся при распаде белков и т. д.

К техногенным газам надо отнести некоторую часть CO_2 атмосферы и ряд других газов, встречающихся в атмосфере в небольших количествах.

Газы различного происхождения образуют разнообразные смеси — газовые ассоциации, определить генезис отдельных компонентов которых не всегда возможно: как видно из вышеизложенного, одни и те же газы могут в разных случаях иметь различное происхождение (гелий — космическое и радиоактивное, сероводород — химическое и биологическое и т. д.). Поэтому генетическая классификация газов имеет преимущественно теоретическое значение.

Помимо процессов образования газов происходят и процессы их разрушения, в результате которых вместо газообразных веществ получают продукты, находящиеся в других фазовых состояниях. Например, при действии кислорода на сероводород образуется твердая свободная сера и жидкая вода.

Для геохимии газов важнейшее значение имеют процессы **растворения газов** в водах (и нефтях) и выделения газов из раствора, процессы сорбции их твердыми минеральными и органическими веществами и обратные процессы десорбции, так как растворенные и сорбированные формы господствуют в гидросфере и литосфере.

Растворимость газов при небольших давлениях (приблизительно до 50 ат), как известно, подчиняется закону Генри, согласно которому количество растворенного газа прямо пропорционально давлению и коэффициенту растворимости (так называемые бунзеновские коэффициенты). При высоких давлениях существует более сложная зависимость, то же при неоднородном составе растворенных газов и для полярных газов.

Коэффициенты растворимости газа в водах зависят от температуры и минерализации воды. Зависимость растворимости от температуры при невысоких температурах (примерно до 100°C) обратная, при более высоких температурах прямая.

Растворимость различных газов при атмосферном давлении и невысоких температурах показана в табл. 31.

Как видно из табл. 31, растворимость полярных газов — углекислого газа и сероводорода — гораздо выше, чем неполярных, например: при 20°C углекислый газ растворяется в 27 раз лучше метана и в 58 раз лучше азота.

Некоторые данные о растворимости различных газов при высоких давлениях и температурах показаны в табл. 32 (из книги Соколова, 1966).

По данным табл. 32 наблюдается повышение растворимости с ростом температур выше 100°C , особенно при высоких давлениях и у неполярных газов (углеводороды, азот).

Таблица 31

Растворимость газов

Газы	Растворимость в 1 см ³ воды при давлении 1 ат, см ³		
	температура, °С		
	0	20	40
Водород	0,021	0,018	0,016
Азот	0,023	0,015	0,012
Кислород	0,049	0,031	0,023
Углекислый газ	1,71	0,87	0,53
Окись углерода	0,035	0,023	0,018
Сероводород	2,67	2,58	1,66
Закись азота	1,3	0,67	0,41
Окись азота	0,074	0,047	0,035
Метан	0,055	0,033	0,023
Этан	0,098	0,047	0,029
Пропан	0,058	0,037	0,025
Гелий	0,0099	0,00927	0,00885
Неон	0,012	0,0105	0,0091
Аргон	0,051	0,035	0,024
Криптон	0,110	0,067	0,049
Ксенон	0,242	0,123	0,082

Зависимость коэффициента растворимости газов от минерализации воды подчиняется уравнению Сеченова:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot 10^{-kC},$$

где α — мольная доля растворимости газового компонента в минерализованной воде (чтобы перейти от объемных процентов к мольной доле данного газа, надо объемные проценты разделить на 100);

α_0 — мольная доля растворимости газового компонента в дистиллированной воде;

k — коэффициент уравнения Сеченова (так называемый коэффициент высаливания);

C — концентрация соли, г/экв/л воды при 20° С.

Коэффициент высаливания газа зависит от температуры (обратно пропорциональность), но практически не изменяется с повышением давления.

Некоторые данные о растворимости метана в водах различной минерализации при разных величинах температуры и давления приведены в табл. 33.

Таблица 32

Растворимость газов в 1 г воды, см³
(при высоких давлениях и температурах)

Давле- ние, ат	Азот			Аргон		Водород			
	Температура, °C								
	25	50	100	25	50	25	50	100	
50	0,674	0,533	0,516	1,43	1,10	0,867	0,809	0,911	
100	1,264	1,011	0,986	2,60	2,00	1,728	1,612	1,805	
200	2,257	1,830	1,822	4,52	3,56	3,39	3,16	3,54	
400	3,750	3,125	3,171	7,20	5,90	6,57	6,46	6,84	
1000	7,15	6,12	6,25	—	—	15,20	14,40	15,77	

Давле- ние, ат	Гелий		Двуокись углерода				Сероводород			
	Температура, °C									
	25	75	25	50	100	200	300	71,1	137,8	171
50	0,433	0,489	27,23	17,25	10,18	—	—	49,4	29,4	24,7
100	0,849	0,970	31,75	25,63	17,67	15,2	—	—	59,2	55,1
200	1,688	1,907	35,03	29,14	25,69	30,7	35,4	149,3	149,3	138,1
400	3,241	3,666	38,62	33,29	32,39	50,4	111,3	—	—	—
1000	7,263	8,251	—	—	—	—	—	—	—	—

Давле- ние, ат	Метан			Этан			Пропан		
	Температура, °C								
	60	100	160	60	100	160	60	100	160
50	0,93	0,84	1,24	0,75	0,69	1,04	0,27	0,35	0,49
100	1,70	1,58	2,39	0,93	0,99	1,64	0,28	0,38	0,62
200	2,75	2,71	4,10	1,08	1,31	2,33	0,29	0,41	0,72
400	4,17	4,18	6,70	1,25	1,55	2,95	—	—	—
600	5,04	5,18	8,60	1,37	1,75	3,35	—	—	—

Из табл. 33 следует, что растворимость метана в природных водах и рассолах может очень резко колебаться в зависимости от концентрации солей в них и что, несмотря на снижение растворимости с ростом минерализации, при больших давлениях в водах могут содержаться очень большие количества растворенного метана (до нескольких литров на 1 л воды).

Сорбция газов может происходить в разных средах — в атмосфере (аэрозолями), в гидросфере (органическими и минеральными

Таблица 33

Растворимость метана в водах различной минерализации
(Long, Chierici, 1957)

Минерализация вод, NaCl, г/л	Температура, °С	Давление, кг/см ²	Растворимость метана, н. см ³ /л	Минерализация вод, NaCl, г/л	Температура, °С	Давление, кг/см ²	Растворимость метана, н. см ³ /л
20	20	100	2100	200	20	100	750
20	20	300	4100	200	20	300	1550
20	80	100	1390	200	80	100	550
20	80	300	3025	200	80	300	1210

взвесями, живым веществом), но наибольшее значение имеет она в литосфере; поэтому вопросы сорбции газов освещаются ниже, при характеристике газов в литосфере.

Газы представляют собой наиболее подвижные вещества, и для геохимии газов важнейшее значение имеют процессы их движения, миграции. Существует несколько видов и форм миграции газов в пределах нашей планеты, из которых важнейшими надо считать следующие: 1) диффузия, 2) фильтрация, 3) всплывание, 4) турбулентное движение, 5) перенос газов в растворенном состоянии водами.

Диффузия — наиболее универсальная форма миграции газов, возможная практически в любой среде. Можно различать: а) диффузию одного газа в другом (например, в атмосфере, в газовых залежах); б) диффузию

газов в воде; в) диффузию газов в твердых веществах (например, через сплошные минеральные тела), а также более сложные и смешанные формы.

Одним из наиболее широко распространенных случаев является диффузия газов через воду, типичная для гидросферы, а также и для значительной части осадочной толщи, где газы диффундируют преимущественно через водонасыщенные поры и трещины пород.

Как известно, в соответствии с законами Фика, диффузия происходит пропорционально по направлению градиента концентрации вещества (газа). Коэффициенты диффузии индивидуальных газов в общем случае зависят как от свойств диффундирующего газа, так и от свойств среды, через которую происходит диффузия, и от термо-

Таблица 34

Коэффициенты диффузии газов в воде

Газ	Молекулярный вес	$D \cdot 10^{-5}$, см ² /сек
Метан	16	2,2
Этан	30	1,6
Пропан	44	1,3
Азот	28	1,8
Кислород	32	1,9
Углекислый газ	44	1,6
Закись азота	44	1,5

динамических условий. В табл. 34 приведены коэффициенты диффузии некоторых важнейших газов в воде (при нормальных условиях).

Как видно из табл. 34, с увеличением молекулярного веса газов, если отдельно взять неполярные (углеводороды и азот) и полярные (остальные в табл. 34) газы, коэффициенты диффузии снижаются.

Коэффициенты диффузии увеличиваются с температурой. Это можно видеть, например, из табл. 35.

П. Уизерспун и Д. Сараф установили также зависимость коэффициентов диффузии от концентрации диффундирующих газов.

Фильтрация газов, т. е. движение их через пористую среду под влиянием перепада давлений, подчиняющееся закону Дарси, имеет место только в литосфере. В естественных условиях фильтрация газа происходит, по-видимому, в осложненных формах, физическая сторона которых плохо изучена. Фильтрация газа в литосфере осуществляется в условиях, когда часть пористой среды занята жидкостью (водой, нефтью), т. е. имеет место фильтрация двухфазной или многофазной жидкости, осложняемая всегда также явлениями всплывания газа в жидкости. Такие условия должны наблюдаться, например, при движении струй газа между его отдельными скоплениями и в других подобных случаях (очень слабо изученных).

Всплывание газов в жидкости тесно связано с рассмотренными только что явлениями фильтрации многофазных жидкостей. Вероятно, эта форма миграции газов характерна также для вулканических процессов. В атмосфере может происходить и всплывание более легких масс газов (воздуха) в более тяжелых.

Турбулентное движение газов характерно для нижних слоев атмосферы (ветры).

Перенос газов в растворенном состоянии водами имеет важное значение в гидросфере и осадочной толще.

Основные сведения о составе и генезисе природных газов в важнейших средах их нахождения (классификация природных газов по условиям их нахождения) приводятся в сжатом виде в табл. 36.

Интересно знать общее количество газов в основных средах их нахождения и в изученных частях нашей планеты в целом. Такие данные, в общем весьма ориентировочного характера, приведены в табл. 37.

Таблица 35

Коэффициенты диффузии
углеводородных газов в воде
при разных температурах
(Witherspoon, Saraf, 1965)

Газ	$D \cdot 10^5$ при $24,8^\circ \text{C}$, $\text{см}^2/\text{сек}$	$D \cdot 10^{-5}$ при $42,6^\circ \text{C}$, $\text{см}^2/\text{сек}$
Метан	1,88	2,41
Этан	1,52	1,95
Пропан	1,21	1,59
n-бутан	0,96	1,28

Классификация природных газов по В. А. Соколову (1966)

Типы газов	Химический состав			Происхождение газа
	основные компоненты	компоненты, встречающиеся в значительных концентрациях не всегда	микрокомпоненты	
I. Атмосфера	N_2 , O_2 , Ar, CO_2		O_3 , NO_2 , N_2O , N_2 благородные газы	Химическое, биохимическое и радиогенное
II. Газы земной поверхности и субаквальных отложений: почвы и подпочвы	CO_2 , N_2 , O_2 и другие газы атмосферы	—	CH_4 , N_2O , CO_2 , H_2 , H_2S , NH_3 летучие органические вещества, благородные газы (из воздуха)	Преимущественно биохимическое, примесь газов другого происхождения. Благодаря газообмену с атмосферой основной образующийся в почве газ и другие газы примешаны к воздуху
болотные, торфяные	CH_4 , CO_2 , N_2	—	H_2 , CO , N_2O , NH_3 , H_2S летучие органические вещества, благородные газы (из воздуха)	Преимущественно биохимическое, примесь газов другого происхождения. Азот является в большей своей части воздушным
морских субаквальных осадков	CO_2 , CH_4 , N_2	—	H_2 , NH_3 , H_2S летучие органические вещества, благородные газы (из воздуха)	Преимущественно биохимическое. В газах глубоководных осадков, согласно отдельным анализам, основными компонентами являются CO_2 , NH_3 и N_2

III. Газы осадочных пород: нефтяных месторождений	CH ₄ , Т. У. ¹	N ₂ , CO ₂ , H ₂ S, He, Ar	H ₂ , благородные газы	Преимущественно химическое, примесь газов биохимиче- ского и иного происхожде- ния. На значительных глу- бинах, где вследствие повышения температуры нормальная деятельность микроорганизмов прекра- щается, биохимические газы отсутствуют
газовых месторождений	CH ₄	Т. У. N ₂ , CO ₂ , H ₂ S, He, Ar	H ₂ , благородные газы	
угольных месторождений	CH ₄	CO ₂ , N ₂ , H ₂	Т. У., H ₂ S, NH ₃ , благородные газы	
соленосных отложений	CH ₄ , H ₂ , N ₂	H ₂ S, Т. У.	Благородные газы	
рассеянные	CO ₂	H ₂ , Т. У., H ₂ , S, N ₂	Благородные газы	
IV. Газы метаморфических по- род	CO ₂ , N ₂ , H ₂	CH ₄ , H ₂ S, Т. У.	Благородные газы	Химическое, примесь газов радиационно-химического и радиогенного происхо- ждения
V. Газы гранитной и базаль- товой оболочек	CO ₂ , H ₂	N ₂ , H ₂ S, HCl, HF	CH ₄ , благород- ные газы	То же
VI. Вулканические газы: магматические (из лаво- вых озер)	CO ₂ , H ₂ SO ₂ , HCl, HF	CO, N ₂ , NH ₃	CH ₄ , благород- ные газы	Химическое, с примесью газов радиационно-химического и радиогенного происхожде- ния. Вулканические газы представляют собой в той или иной степени изменен- ные газы верхней мантии
фумарольные	CO ₂ , H ₂ H ₂ S, SO ₂	CO, HCl, HF, N ₂	CH ₄ , благород- ные газы	

¹ Здесь и далее Т. У. — тяжелы газообразные углеводороды.

Таблица 37

Количество газов в оболочках Земли (Соколов, (1966) с поправками по А. П. Виноградову (1967) и Н. Б. Вассоевичу)

Оболочка	Общее количество газов, $n \cdot 10^{12}$ т	Количество отдельных компонентов, 10^{12}								
		CO ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	H ₂	H ₂ S+ +SO ₂	HCl+ +HF	He	Ar
Атмосфера	5270	2,4	—	4000	1200	—	—	—	0,0036	70
Гидросфера (океаны, моря)	115	80	—	24	10	—	—	—	} 28	} 600
Осадочные породы	214	93	43	77	—	0,2	0,8	—		
Граунитная и базальто- вая оболочка	7800	6300	15	500	—	115	200	600		
Верхняя мантия	435 000	210 000	—	13 000	—	8600	210 000	83 000		

Примечание. Прочерк в таблице означает, что количество данного газа на один или на несколько порядков меньше $n \cdot 10^{12}$ т.

Из данных табл. 37 следует, что наибольшие массы газов находятся в мантии Земли, сведения об этих газах получены при изучении продуктов вулканических извержений. Свободные массы газа сосредоточены, однако, лишь в атмосфере и в осадочных породах. Масса свободных газов атмосферы на порядок превосходит все количество газов стратосферы, в которой масса газов свободных скоплений (в залежах) составляет лишь небольшую часть.

§ 2. ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ АТМОСФЕРЫ И ГИДРОСФЕРЫ

Для изучения геохимии газов атмосфера представляет особый интерес, поскольку эта оболочка Земли состоит практически целиком из газов. Исключителен и практический ее интерес: непосредственно в атмосферной среде и за счет ее ресурсов (кислород) протекает жизнь человечества.

Если нижняя граница атмосферы (с гидросферой и литосферой) достаточно четка и определена, то верхняя теряется в околоземном космическом пространстве. Поэтому говорить о величине объема земной атмосферы трудно.

Схема строения атмосферы показана на рис. 70. С геохимической стороны важнейшее значение имеет подразделение атмосферы на гомосферу, располагающуюся ниже мезопаузы, которая находится, как видно на рис. 70, на высоте около 85 км, и верхние слои атмосферы, лежащие выше. Гомосфера (более 99,999%

всей массы атмосферы, по данным Бэттена) отличается относительно однородным химическим составом (откуда и ее название), однородность эта поддерживается достаточно интенсивным перемешиванием

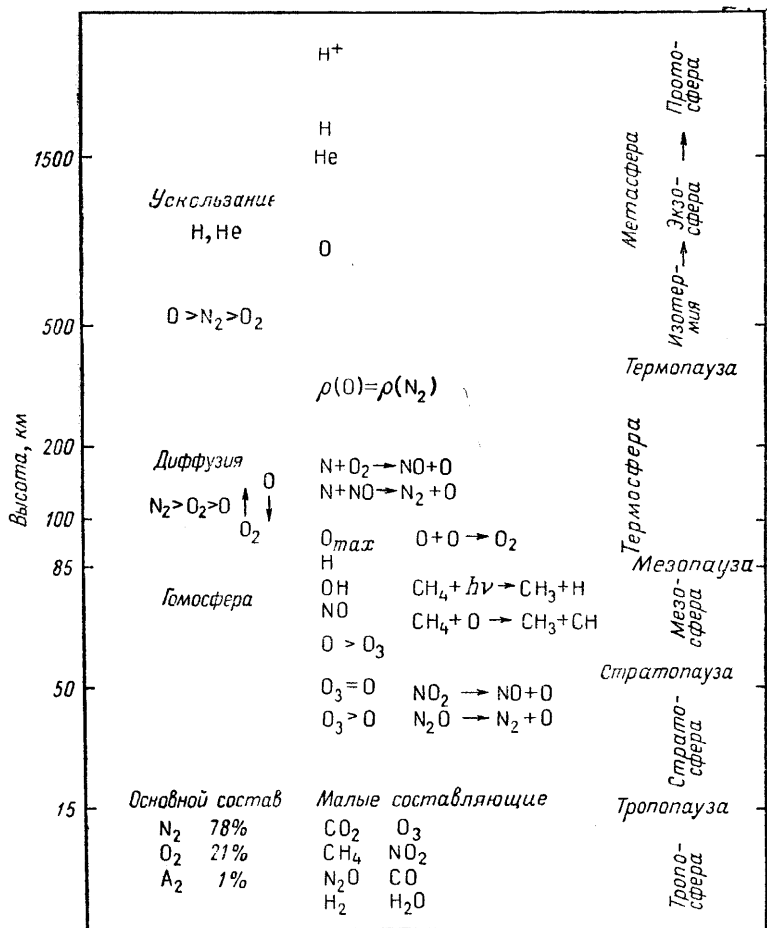


Рис. 70. Схема строения атмосферы Земли (Николе, 1964).

воздушных масс. Именно состав гомосферы имеет непосредственное практическое значение в жизни человека, а также оказывает прямое воздействие на природные процессы, происходящие на земной поверхности.

Важнейшие данные о составе приземных слоев атмосферного воздуха, т. е. гомосферы (рис. 70) приведены в табл. 38.

Помимо указанных в табл. 38 газов и паров (H_2O), иногда присутствуют и некоторые другие примеси, например органические фитонциды (см. гл. II), аэрозоли, частицы пыли и др.

Следует отметить, что присутствие в воздухе некоторых примесей даже в крайне малых количествах может оказывать существенное влияние на процессы, протекающие в атмосфере и на земной поверхности. В этой связи надо обратить внимание на резкое увеличение в последнее время (с наступлением промышленной эры развития цивилизации) количества и разнообразия поступающих в атмосферу веществ промышленного происхождения. К их числу относятся: часть углекислого газа, метана, окислов азота, сернистый газ, выделяющийся при сгорании угля. В воздухе больших промышленных городов содержится до нескольких частей сернистого газа на 1 млн. частей воздуха ($10^{-4}\%$).

Верхние части атмосферы, выше 80—100 км, по своему составу отличаются от нижних. Несмотря на то, что за последнее десятилетие были достигнуты огромные успехи в изучении верхних частей атмосферы при помощи ракет и искусственных спутников, химический состав газов там известен еще далеко не точно. Характерной особенностью частей атмосферы, лежащих выше *термосферы* и относимых к *экзосфере* (рис. 70), является значительная ионизация находя-

щихся там газов. На высотах 800—900 км доля ионов в составе всех газовых частиц, вероятно, достигает 10%, а выше 1000 км, по некоторым данным, ионы доминируют. В числе этих ионов NO^+ .

Ионизированные слои атмосферы, так называемая *ионосфера*, играют большую роль в жизни планеты в качестве экрана, задерживающего коротковолновую радиацию Солнца, смертельную для

Таблица 38
Химический состав приземных слоев атмосферы

Компоненты	Содержание на сухой воздух, %
<i>Важнейшие компоненты</i>	
Азот	78,084
Кислород	20,946
Аргон	0,934
Углекислый газ	0,033
<i>Микрокомпоненты</i>	
Гелий	0,00052
Неон	0,00182
Криптон	0,00011
Ксенон	0,0000087
<i>Непостоянные примеси (Юнге, 1965)</i>	
	(частей на 1 млн.)
Вода	$(0,4-40) \cdot 10^2$
Водород	0,4—1,0
Озон	$0-5 \cdot 10^{-2}$
Окись углерода	$1-20 \cdot 10^{-2}$
Метан	1,2—1,5
Формальдегид CH_2O	$0-1 \cdot 10^{-2}$
Закись азота	$2,5-6,0 \cdot 10^{-1}$
Окись азота	$0-3 \cdot 10^{-3}$
Аммиак	$0-2 \cdot 10^{-2}$
Сернистый ангидрид и сернистый газ	$0-20 \cdot 10^{-3}$
Сероводород	$2-20 \cdot 10^{-3}$

живых организмов. Жизнь могла развиваться на планете лишь под защитой этого экрана.

Ионизация газов в верхних слоях атмосферы способствует развитию окислительных процессов, в результате которых там известную роль играют такие компоненты, как озон и окислы азота.

В самых внешних слоях атмосферы, в *протосфере* (рис. 70), по некоторым данным, существенную роль играют гелий и водород (частично в ионизированном состоянии), постепенно ускользящие из сферы притяжения Земли в космическое пространство.

Атмосфера Земли обменивается составляющими ее газами с границающими с ней природными средами — гидросферой, биосферой, литосферой, космическим пространством. Значительное число газов поступает в атмосферу также за счет вулканических процессов (частично непосредственно из подкорковых зон планеты) и промышленной деятельности человека.

Важное значение имеет газообмен атмосферы с *гидросферой*, имеющей в общих чертах сходный газовый состав, но с относительно повышенным содержанием более растворимых в воде «кислых» газов (кислорода и углекислого газа) по сравнению с азотом. Если в атмосфере (имеется в виду, конечно, гомосфера) содержание азота приблизительно в 4 раза превосходит содержание кислорода, то в океане соотношение этих газов примерно 2 : 1. Двуокиси углерода в гидросфере тоже гораздо больше, чем в воздухе. Важное различие между газовым составом океана и атмосферы состоит также в том, что в первом он отличается значительным непостоянством в пространстве и во времени (естественно, что вода труднее перемешивается, чем воздух). На некоторых придонных участках гидросферы появляется, как известно, сероводород.

Газообмен между атмосферой и гидросферой оказывает существенное влияние на содержание в первой (как и во второй) кислорода и углекислого газа.

Громадную роль в формировании состава атмосферы играет *биосфера*, частично вторгшаяся в пространство атмосферы, частично же располагающаяся в пределах смежной оболочки — гидросферы. Атмосфера получает от живых растений кислород, от животного мира и мертвых органических остатков — углекислый газ, отчасти азот, расходует свой кислород на дыхание организмов, CO_2 — на питание автотрофов, азот поглощается некоторыми микробами.

При контакте и взаимодействии атмосферы и гидросферы с *литосферой* кислород воздуха и растворенный в воде расходуются на окисление некоторых минеральных компонентов; углекислый газ частично выделяется при растворении карбонатов, но в большей степени поглощается карбонатобразованием (главным образом в субаквальных осадках). Вообще CO_2 достигает повышенной концентрации на границе атмосферы и гидросферы с литосферой —

в почве, в осадках, благодаря усиленной там биохимической активности. Влияние газов атмосферы на литосферу усиливается в результате инфильтрации метеогенных вод, содержащих растворенные компоненты воздуха, в проницаемые горные породы.

Вулканические процессы доставляют в атмосферу главным образом (не считая паров воды) углекислый газ, возможно, некоторое количество азота. Углекислый газ является также главным продуктом, поступающим в атмосферу в результате технической активности человека.

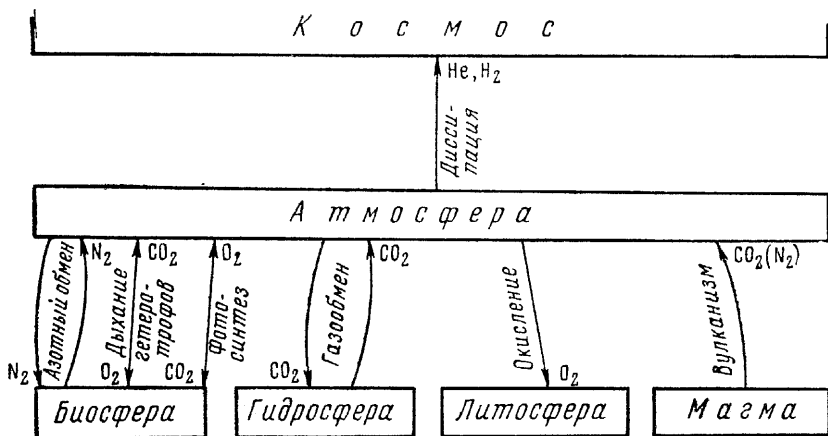


Рис. 71. Схема газообмена атмосферы с окружающими ее средами.

Верхние части атмосферы теряют газы (в основном гелий) в космическом пространстве (процессы ускользания, диссипации). Из космоса атмосфера Земли получает с метеоритами некоторое количество газов (в некоторых метеоритах сумма паров воды, H_2 , O_2 составляет до 0,5% вес.).

Схема газообмена атмосферы Земли с окружающими ее средами представлена на рис. 71.

Процессы газообмена и образования газов атмосферы, охарактеризованные выше, присущи современному этапу развития Земли. В ходе этого развития происходили определенные изменения в геохимии атмосферы. Эволюция атмосферы, представляющая главный объект исторической геохимии газов известна пока еще далеко не достаточно и описывается разными авторами несколько различно. В табл. 39 представлена новейшая схема эволюции атмосферы.

По мнению В. А. Соколова, на первой стадии эволюции атмосферы в ней преобладали легкие космогенные газы, впоследствии в основном утерянные Землей путем диссипации в окружающее

Таблица 39

Эволюция атмосферы (Соколов, 1966)

Стадии	Время, ¹ млрд. лет назад	Главные компоненты	Основные примеси
1. Первоначальная низко-температурная стадия образования Земли	5—6	Разреженные H ₂ , He, Ne	N ₂ , CO, Ar и другие в зависимости от температуры
2. Стадия разогрева и выплавления верхней мантии (100° С или несколько выше на земной поверхности)	3—4	H ₂ O, CO ₂	H ₂ , H ₂ S, N ₂ , CO, CH ₄ благородные газы
3. Стадия охлаждения (ниже 100° С на земной поверхности)	1—3	CO ₂ , N ₂	H ₂ , CO, CH ₄ пары воды, благородные газы
4. Биогенная современная стадия	0,6 и до наших дней	N ₂ , O ₂	Благородные газы, CO ₂ , пары воды

Примечание. Стадии эволюции атмосферы постепенно переходили одна в другую, при этом постепенно изменялся и состав атмосферы.

пространство. На второй стадии в результате разогрева из твердых частей Земли выделились другие газы, среди которых, помимо паров воды, главным компонентом был, по-видимому, углекислый газ (как и в вулканических газах). На третьей стадии при охлаждении Земли важное место занял в атмосфере азот, относительно накапливавшийся благодаря своей инертности и постепенно занявший первое место в составе (как и теперь). Современный состав атмосферы сформировался лишь на четвертой стадии ее эволюции, в результате действия процесса фотосинтеза после появления автотрофных организмов. Этими последними был почти выведен из атмосферы углекислый газ, и она была «наполнена» кислородом.

Надо отметить, что изложенная схема эволюции атмосферы, как и все другие, дискуссионна, так как дискуссионны представления о начальных стадиях развития Земли вообще, в частности о господствовавших тогда температурах. Имеются и некоторые иные представления. Согласно взглядам акад. А. П. Виноградова (1964), например, уже на первом этапе температура земной поверхности была около 100° С, а главным компонентом атмосферы были пары воды

с примесью азота, аммиака, окиси и двуокиси углерода, метана, хлористого водорода, благородных газов.

Господство на первой стадии эволюции атмосферы Земли водорода и гелия обосновывается резкой «недостачей» этих элементов на Земле по сравнению с обилием их в диске Галактики.

С учетом процессов эволюции атмосферы возможен более обоснованный подход к решению вопросов генезиса современных компонентов газовой оболочки Земли. Происхождение кислорода земной атмосферы не вызывает сомнений: полное обновление кислорода в атмосфере в результате биофотосинтеза происходит за 5000 лет.

Сложнее вопрос о происхождении атмосферного азота. На первой стадии эволюции атмосферы азот мог быть космогенным газом. Азотная атмосфера, по акад. А. П. Виноградову, могла образоваться только с появлением фотосинтетического O_2 . В современной атмосфере азот обязан своим происхождением в значительной степени выделению из биоса и его остатков. По В. И. Вернадскому весь азот современной атмосферы органогенный. Однако, как отмечено выше, некоторое количество азота выделяется при вулканических процессах, в том числе в виде аммиака, затем окисляющегося до N_2 . Оценить долю азота того и другого происхождения в атмосфере пока трудно, так как количественная характеристика соответствующих явлений в настоящее время слаба.

Углекислый газ поступает в атмосферу при вулканических и поствулканических процессах, из биоса и его остатков (дыхание, гниение, горение), а в последнее время в значительном объеме также и в качестве промышленного отхода. Поглощение углекислого газа биосферой при фотосинтезе значительно превосходит его выделение при биохимических процессах, поэтому без притока эндогенного CO_2 его запас в атмосфере был бы быстро израсходован.

Из благородных газов атмосферы наибольший интерес представляют аргон и гелий. На начальной стадии эволюции Земли эти газы, по всей вероятности, уже были (космическое происхождение). Однако современные запасы гелия и аргона в атмосфере образовались в результате распада элементов рядов урана и тория. Учитывая количество этих элементов в Земле и инертность гелия, можно было бы ожидать значительное накопление последнего в атмосфере. На самом же деле его содержание там совершенно ничтожно (0,00052% в гомосфере). Это объясняется большой утечкой гелия вследствие его легкости в мировое пространство. Следовательно, первичный космогенный гелий в атмосфере сохраниться не мог и «современный» гелий весь радиогенный.

Аргон в атмосфере почти полностью представлен тяжелым своим изотопом Ar^{40} , образующимся при радиоактивном распаде калия. Большое содержание калия в Земле (особенно в литосфере) обеспе-

чивает атмосферу радиогенным аргоном. Однако можно допускать, что сохранилось некоторое количество и «первичного» (космогенного) аргона, так как он, по-видимому, почти не подвергался диссипации.

§ 3. ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ СТРАТИСФЕРЫ

Условия нахождения газов. Условия нахождения газов в стратисфере весьма разнообразны, поскольку, например, температуры в этой оболочке меняются от отрицательных (в зонах вечной мерзлоты) до нескольких сотен градусов, со знаком плюс, а давления — от атмосферного до тысячи атмосфер; весьма различны также и свойства газосодержащих пород. Вопрос о физических состояниях газов в осадочной толще весьма сложен: процессы конденсации, растворения, фазовые равновесия сложных газовых смесей в их взаимодействии с окружающими их жидкими и твердыми веществами изучены недостаточно. Рассмотрение этих вопросов в данной работе нецелесообразно. Следует только указать, что, конечно, в литосфере вещества, известные при обычных условиях в качестве газов, выступают в несколько иной форме.

Можно выделить следующие основные формы нахождения газов в стратисфере (и вообще в литосфере):

- 1) свободные газы (в залежах),
- 2) растворенные газы (в водах и нефтях),
- 3) сорбированные и окклюдированные газы (в породах).

Имеются также переходные и сложные формы.

Газы в газовых и нефтяных залежах описываются в гл. XI. Из остальных основных форм наиболее изучены воднорастворенные газы. Следует различать газы, растворенные в водах, находящихся в коллекторах, и воднорастворенные газы в водоупорных породах (например, глинах).

Растворенные газы находятся в каждой подземной воде. Количество растворенных газов в подземных водах различное: от ничтожных величин до нескольких весовых процентов.

Основное значение в подземных водах имеют следующие три газа: азот, углекислый газ, метан. Почти всегда количественно преобладает один из этих газов, либо два в различных сочетаниях.

Кроме трех главных газов, значительно распространены в подземных водах кислород, сероводород, аргон, гелий, этан, пропан, бутан.

Между газовыми компонентами, находящимися в водах в виде молекулярных растворов, и ионно-солевыми компонентами природных вод могут быть взаимопереходы и взаимообмен. Так, двуокись углерода и гидрокарбонатные и карбонатные ионы образуют в водах равновесные системы (см. гл. I). Подобные же системы образуют сероводород и гидросульфид-ион HS^- .

Газовый состав вод отвечает геохимической обстановке их формирования и нахождения. А. М. Овчинников (1963) выделяет три геохимические обстановки нахождения газов в литосфере: окислительную, восстановительную и метаморфическую. Газы окислительной обстановки, по мнению этого автора, представлены в водах кислородом, азотом, углекислым газом и другими, характерными, как видно, для атмосферы. Основным индикатором окислительной обстановки служит, конечно, кислород. Ассоциация газов восстановительной обстановки представлена метаном, сероводородом, азотом, углекислым газом и др. Газы метаморфической обстановки состоят преимущественно из углекислого газа.

Следует заметить, что выделение восстановительной обстановки без детализации этого понятия недостаточно: с одной стороны, надо различать условия активного протекания анаэробных окислительно-восстановительных процессов и, с другой — резко восстановительные условия, где эти процессы незаметны или почти незаметны (ввиду истощения запасов окислителей). Для первого случая характерно наличие углекислого газа и сероводорода, для второго — эти газы в существенных концентрациях не присутствуют.

Газовый состав подземных вод служит важным критерием их классификации.

В распределении состава воднорастворенных газов по разрезу и площади подземных бассейнов прослеживается определенная зональность. В общем, вниз по разрезу последовательно сменяются газовые ассоциации, отвечающие окислительной, восстановительной и метаморфической геохимическим обстановкам. Мощность зон с соответствующими геохимическими условиями бывает весьма различной. Растворенный кислород, наличие которого характеризует окислительную обстановку, встречается в подземных водах в некоторых случаях до глубин 500—600 м, а возможно и еще глубже в количестве от сотых долей миллиграмма на литр до 4—5 мг/л. Его распространение зависит от гидрогеологических условий (скорости движения инфильтрационных вод), а также от богатства пород сульфидами и органическими веществами. К сожалению, данных о содержании молекулярного кислорода в подземных водах недостаточно.

Часто зона с восстановительной обстановкой начинается на небольшой глубине. В большинстве бассейнов, заполненных осадочными породами, зона газов восстановительной обстановки прослеживается до самых нижних изученных глубин. Зона с газовой ассоциацией, характерной для метаморфической обстановки, выявляется преимущественно в областях современного или недавнего вулканизма (Камчатка, Северный Кавказ и др.).

На рис. 72 представлена схема изменения состава воднорастворенных газов с глубиной, отвечающая достаточно типичному случаю осадочного бассейна мезозойского возраста. На схеме видно, как

газы окислительной обстановки (углекислый газ и азот) с глубиной постепенно замещаются газом, наиболее характерным для восстановительной обстановки (метаном). В общем такое же замещение происходит от периферии бассейна к его центру.

Надо указать, что столь высокие концентрации углекислого газа, какие показаны на схеме для верхних горизонтов, встречаются далеко не всегда. Кроме того, в древних бассейнах (палеозойского возраста) азот обычно играет очень важную роль в и глубоких горизонтах, где соответственно уменьшается количество метана.

Наибольших концентраций в подземных водах достигают газы восстановительной обстановки (метан) и метаморфической (углекислый газ). Окислительная обстановка никогда не создает высокой газонасыщенности подземных вод, так как в этом случае имеются газы лишь атмосферного происхождения.

Наибольшее количество данных о фактическом содержании растворенных газов в подземных водах получено по нефтегазоносным областям, где широко распространены восстановительные геохимические условия. В табл. 40 приводятся некоторые данные о содержании в подземных водах растворенных углеводородных газов.

На основании этих материалов можно сделать следующее заключение.

1. Содержание растворенных углеводородов в водах увеличивается с ростом глубин залегания.

2. Часто даже в нефтегазоносных районах воды насыщены углеводородами далеко не до предела: в Волго-Уральской нефтегазоносной области подземные воды, как правило, сильно недонасыщены углеводородами, что должно быть ясно из сравнения их с водами, например, Западной Сибири и Предкавказья на тех же глубинах.

3. Насыщенность подземных вод углеводородными газами в более молодых мезо-кайнозойских отложениях по сравнению с более древними палеозойскими достигает больших значений. В палеозойских водах иногда преобладает азот. Все эти закономерности подтверждаются обширными и представительными материалами (табл. 40 имеет только иллюстративное значение).

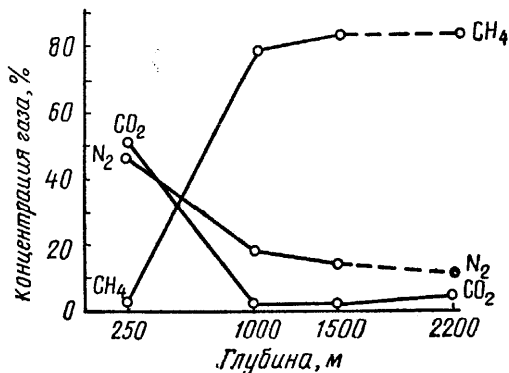


Рис. 72. Зависимость состава водорастворенных газов от глубины залегания (Гуревич, 1959).

Таблица 40

Содержание растворенных углеводородных газов в подземных водах

Район	Возраст	Глубина, м	Содержание углеводородов в воде, см ³ /л	Состав газов, %		
				метана	гомологов	прочих газов
Волго-Уральская область	Бавлинская свита	2500	210	46	3	51
То же	Средний девон	1820	102	39	4	57
»	Верхний девон	1610	120	47	6	47
»	Нижний карбон	1550	45	15	5	80
»	Нижняя пермь	340	23	65	6	29
Западная Сибирь	Нижняя юра	2520	924	88	0	12
То же	Нижний мел	1720	860	97	0	3
»	Верхний мел	1385	705	94	0	6
Предкавказье	Мел	1140	1548	94,5	0	4,5
»	Олигоцен	745	875	97	0	3
Средняя Азия (Газли)	Верхний мел, горизонт IX	—	1	2	0	98
То же	Нижний мел, горизонт XIII	—	246—1525 (в зависимости от расстояния от залежи)	80—95	2—4	1—18
Центр Европейской части СССР	Девон	1500	6	6	0	94

Интересно, что различия в концентрации углеводородов, в первую очередь метана, в подземных водах измеряются тысячекратными величинами. Максимальные концентрации метана в подземных водах (тысячи кубических сантиметров на литр) представляют особую форму газовых месторождений, имеющих огромные размеры (площадью до 1 млн. км², например в Западной Сибири). Эта форма концентрации углеводородов имеет иногда промышленное значение (в Японии такие скопления эксплуатируются).

Сорбированные газы в породах изучены гораздо хуже, чем воднорастворенные. К этой категории относятся газы, находящиеся в физической и физико-химической связи с твердыми (минеральными и органическими) частями горных пород и внутри этих частей. В поверхностном слое вещества стенок пор и трещин пород находятся адсорбированные газы, а глубоко в веществе пород — окклюдированные газы, которые также называют поглощенными, абсорбированными, или вместе с адсорбированными — просто сорбированными. Кроме того, вместе с сорбированными, окклюдированными или поглощенными породами газами надо рассматривать газы, находящиеся в виде включений (пузырьков) в кристаллическом веществе пород (обычно тоже называются окклюдированными) и в изолированных порах пород. Как видно из вышесказанного,

классификация и терминология этих форм нахождения газов еще слабо разработана.

В осадочных породах обычно встречаются все упомянутые здесь разновидности форм нахождения газов.

Способность песчаников и глин сорбировать различные газы показана в табл. 41.

Определения проводились по активированным образцам (предварительные подогрев, вакуумирование, удаление воды). И хотя результаты этих исследований характеризуют не природные условия, в которых сорбция, по-видимому, значительно меньше, можно сделать заключение, что глины сорбируют больше газов, чем песчаники, а также, что сорбция углеводородных газов возрастает с увеличением молекулярного веса.

По данным Г. Д. Лидина и В. Э. Вассерберга, полученным приблизительно в таких же условиях опыта, сорбционная способность каменных углей намного превосходит таковую обычных осадочных пород. Так, сорбционная способность каменных углей по отношению к метану ($4900 \text{ см}^3/\text{кг}$) в 70 раз больше, чем глин (табл. 41), а у известняков она снижается иногда практически до нуля.

Сорбционная способность (емкость) пород определяется, по-видимому, размерами их удельной поверхности, следовательно, эти данные отражают процесс адсорбции на поверхности твердых частиц.

По материалам М. И. Субботы (Карцев, Табасаранский и др., 1954), при насыщении пород газом (метаном) в условиях, близких к природной обстановке (без предварительной обработки образцов, при низкой концентрации газа и длительном — до 50 суток — соприкосновении его с породой), поглощающая способность пород гораздо ниже, чем по приведенным выше данным: $0,2-0,7 \text{ см}^3/\text{кг}$ для глин.

Фактические величины газосодержания пород, определенные при помощи различных методов дегазации (термического, вакуумного, механического измельчения породы), оказываются того же порядка, что и сорбционная способность неактивированных образцов: по данным М. И. Субботы, из глин при неглубокой дегазации извлекалось около $0,1 \text{ см}^3/\text{кг}$ газа (преимущественно метана). При глубокой дегазации извлекают не только адсорбированные, но и абсорбированные (окклюдируемые) газы.

Таблица 41
Сорбция газов горными породами
(Кулиш, 1953)

Газ	Порода	Давление, мм рт. ст.	Количество сорбированного газа, $\text{см}^3/\text{кг}$
Метан	Песчаник	686	29,6
Пропан	»	733	600,6
Бутан	»	791	1152,3
Азот	»	839	10,6
Метан	Глина	762	71,8
Пропан	»	725	1013
Бутан	»	690	1644

По материалам Е. А. Рогозиной и Н. Я. Соколовой общая газонасыщенность богатых органическими веществами юрских аргиллитов Западной Сибири составляет в среднем более 500 см³/кг, причем на долю углеводородов приходится всего лишь около половины этой величины (много углекислого газа и азота).

Поскольку сорбционная способность углей во много раз выше сорбционной способности минеральных осадочных пород, следует предполагать, что последняя зависит от содержания в осадочных породах углистых и вообще органических компонентов. Данные, полученные М. И. Субботой, подтверждают это.

Роль органических компонентов осадочных пород в сорбции газов, в первую очередь углеводородов, по-видимому, весьма велика. В этом плане большой интерес представляют специальные исследования Е. А. Рогозиной.

Е. А. Рогозиной были изучены газы из марьяновских (верхняя юра) аргиллитов Западной Сибири, которые по содержанию органического вещества приближаются к категории «горючих сланцев». После удаления части газов, находившихся в породе (в трещинах и открытых порах) и, возможно, не связанных с органическими компонентами, изучался состав оставшихся газов. Некоторые результаты исследования представлены в табл. 42.

Таблица 42

Состав газовой фазы дисперсного органического вещества сапропелевого класса, тутлеймской пачки юры Западной Сибири (Рогозина, 1967)

Глубина отбора, м	Степень метаморфизма ОВ *	Состав газа (без воздуха), %								
		CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	N ₂	N ₂ +i
1580—1582	Б	54,1	0,0	0,0	0,0	0,5	0,8	0,5	10,0	34,1
1849—1855	Б	34,8	0,5	0,7	2,9	10,5	8,3	3,6	2,2	35,0
1928—1935	Б—Д	27,3	0,7	1,5	5,0	14,0	13,2	8,0	3,6	26,7
2167—2172	Б—Д	12,5	0,3	8,8	4,6	9,6	7,6	2,6	5,7	48,3
2313—2316	Д	10,9	0,2	16,5	8,5	23,4	16,7	5,8	1,5	16,5
2922—2932	Д	6,7	0,6	0,0	3,3	13,0	9,6	3,0	8,6	55,2

* Выражено в виде марок соответствующих углей.

Из данных табл. 42 можно установить, что с увеличением глубины залегания и степени метаморфизма постепенно растет содержание суммы углеводородов (за исключением последнего образца) и отношение суммы углеводородов к углекислому газу, содержание которого в этом направлении убывает.

То, что исследованные газы сингенетичны органическим компонентам пород, доказывается не только очень большим содержанием последних в породе (до 23%) и высоким содержанием в газах угле-

водородов, но и (по Е. А. Рогозиной) связью состава углеводородных газов исследованных образцов с генетическим классом органического вещества (рис. 73). Некоторая часть азота и инертные газы, возможно, здесь генетически и не связаны с органическим веществом,

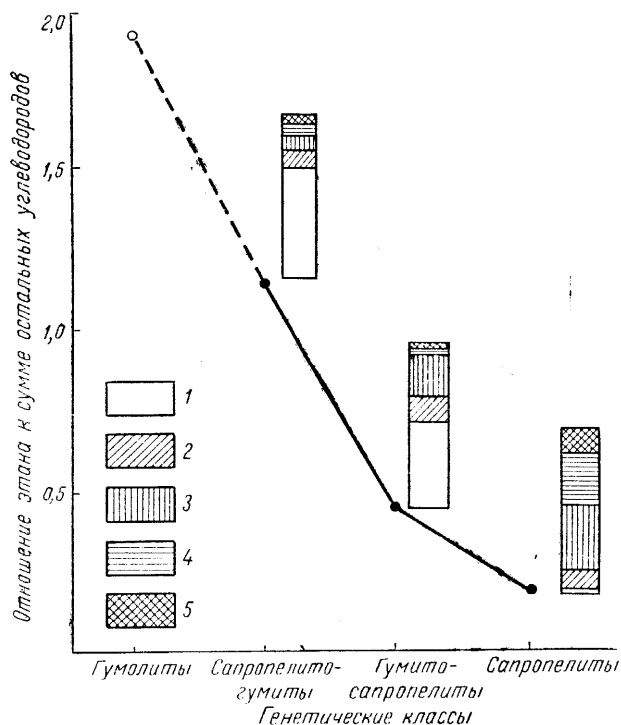


Рис. 73. Зависимость отношения этана к сумме более тяжелых углеводородов в составе газовых компонентов дисперсного органического вещества от генетического класса этого вещества (Рогозина, 1967).

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — бутан; 5 — пентан.

являются просто газами, поглощенными минеральными и органическими частицами из гидросферы при седиментации, или находятся в прегенетичных минералах, но основная масса газовых компонентов, безусловно, представляет продукты преобразования биогенных остатков.

К сожалению, систематических исследований сорбированных газов осадочных пород не проводилось.

Происхождение газов. Среди газов стратисферы имеются хемогенные, радиогенные и биогенные. Часть газов проникла из атмосферы, например, весь кислород, значительная часть азота и аргона.

Вертикальная зональность газообразования (Соколов, 1966)

При погружении отложений			При поднятии отложений		
глубина, км	зона газообразования	основные образующиеся компоненты	глубина, км	зона газообразования	основные образующиеся компоненты
0—0,05	Биохимическая	CO ₂ (при окислительной обстановке), CH ₄ (при восстановительной обстановке), примеси N ₂ , N ₂ O, H ₂ , H ₂ S, NH ₃	0—0,05, на участках проникновения поверхностных вод до 1 км, а иногда и глубже	Биохимическая	CO ₂ (при окислительной обстановке), CH ₄ (при восстановительной обстановке), примеси N ₂ , H ₂ , H ₂ S и др.
0,05—1	Термокаталитическая: верхняя, переходная	Небольшие количества CO ₂ и CH ₄ , в зависимости от обстановки, примеси N ₂ , H ₂ , H ₂ S и др.	0,05—1	Термокаталитическая: верхняя, переходная	
1—6	средняя, нефтегазовая	CH ₄ , гомологи метана	1—6	средняя, нефтегазовая	CH ₄ , гомологи метана, H ₂ , H ₂ S, N ₂
6 и глубже	нижняя, метановая	CH ₄ примеси других газов	6 и глубже	нижняя, метановая	CH ₄ , примеси других газов

Эта часть газов обычно рассматривается в качестве газов атмосферного происхождения, хотя, как это должно следовать из сказанного выше о генезисе атмосферных газов, сами они имеют различную историю и частично пришли из глубин Земли в атмосферу.

Многие газы — углеводороды, углекислый газ, азот, сероводород, водород — образуются в осадочных толщах в результате превращения захороненных органических остатков. При этом часть газов возникает в результате непосредственно биохимических процессов (с участием микроорганизмов) и может быть отнесена к категории биогенных. Другая часть образуется за счет органических веществ уже без участия жизнедеятельности, при термokatалитических превращениях и должна относиться к хемогенным газам. К последней принадлежат практически полностью гомологи метана.

Закономерность и результаты газообразования при превращениях захороненных органических веществ в стратисфере схематически показаны в табл. 43.

Надо заметить, что градация глубин для отдельных зон газообразования в табл. 43 показана весьма условно, так как не учитываются различия в геотермических градиентах*.

Из числа хемогенных газов, не связанных с органическим веществом, в осадочных породах главнейшее значение имеет углекислый газ, проникающий из магматических и метаморфических зон. Химические процессы образования газов в самой стратисфере (помимо термokatалитических превращений органических компонентов) существенного значения, по всем данным, не имеют.

К числу радиогенных газов относятся гелий и частично аргон. **Миграция газов.** Миграция оказывает очень большое влияние на распределение газов в осадочной толще. Здесь можно встретить все отмечавшиеся выше виды миграции, кроме турбулентного движения. Наиболее универсальным видом миграции является диффузия. Условия диффузии в стратисфере достаточно разнообразны и еще не изучены. Эксперименты по определению параметров диффузии в породах наталкиваются на значительные трудности. В табл. 44 приводятся некоторые результаты определений коэффициентов диффузии (D) метана в различных осадочных породах.

Как видно из табл. 44, для разных пород преобладают величины коэффициента диффузии метана порядка $n \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, т. е. на один порядок ниже, чем для воды (табл. 34), но в то же время встречаются величины и на несколько порядков ниже. Определения, проведенные во ВНИИЯГГе, показали в общем те же значения.

Оценка приведенных данных с точки зрения их соответствия природным условиям вызывает затруднения. Так, например, есть

* По данным О. Л. Нечаевой, для Западной Сибири устанавливается резкое повышение содержания гомологов метана в водорастворенных газах в интервале 1500—2000 м независимо от возраста отложений (Нефть и газ, № 10, 1967).

сомнения, сохраняют ли отобранные образцы пород диффузионные параметры, присущие им в естественном залегании?

Можно также предполагать, что порядок величин коэффициентов диффузии $n \cdot 10^{-6}$ отвечает породам с сообщающимися порами или трещинами, заполненными водой. Диффузия в этих случаях идет главным образом по открытым порам и трещинам, заполненным водой. При достаточной величине и выдержанности сечения пор и трещин количественные параметры диффузии практически такие же, как и в сплошной водной среде (табл. 34); меньшие (по сравнению

Таблица 44

Коэффициенты диффузии метана
в осадочных породах
(Антонов, 1954)

Характеристика породы, глубина залегания	D , см ² /сек
Глины Кудиновского карьера (Московская обл.)	10^{-6}
Известняк Мячковского карьера (там же)	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Глины пластичные, 160—470 м (Ставрополь)	$2,7 \cdot 10^{-6}$ — $7,7 \cdot 10^{-6}$
Песчаник алевритистый, 6—9 м (Туймазы)	$4,2 \cdot 10^{-6}$
Известняк, 1328 м (там же)	$4,4 \cdot 10^{-6}$
Песчаник алевритистый, 1964 м (там же)	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Глина плотная, 2780—2925 м (Муханов)	$n \cdot 10^{-9}$ и ниже
Алевролит кварцевый (там же)	$n \cdot 10^{-9}$ и ниже
Глина известковая, плотная, 462—474 м	$n \cdot 10^{-9}$ и ниже
(Туркмения, Изат-Кули)	$1,7 \cdot 10^{-8}$
Известняк мелкозернистый, 556 м (там же)	$2,0 \cdot 10^{-8}$

с водой) величины коэффициентов диффузии в породах такого типа обусловлены извилистостью пор и, следовательно, отклонением пути диффузии от прямолинейного. Низкие величины коэффициентов диффузии (порядка $n \cdot 10^{-8}$ и ниже), вероятно, присущи породам, в которых система открытых и сообщающихся пор и трещин отсутствует или сечения пор очень малы (хотя бы на некоторых участках). В таких породах значительная или основная часть диффузионного потока направляется через кристаллическую среду.

В экспериментах иногда устанавливалось также постепенное затухание диффузии через породы. Это явление объясняется В. А. Соколовым как следствие «забывания» пор молекулами диффундирующего газа. Оно присуще породам с очень небольшими размерами пор.

Условия фильтрации газов в природной среде осадочной толщи плохо изучены. По мнению некоторых исследователей, фильтрационная форма

миграции газов в осадочной толще играет очень большую роль. Так, по расчетам А. Э. Конторовича, при образовании углеводородов из органического вещества осадочных пород, если количество последнего превышает 1—2%, то возможно выделение газа в свободную фазу и, следовательно, движение типа фильтрации. По В. А. Соколову, внутри глинистых толщ влажность бывает

недостаточной для полного водонасыщения порового пространства, и возможна фильтрация газов. В большинстве случаев, как указывалось выше, фильтрация газов в осадочной толще сочетается с процессом всплытия газов в воде.

Миграция газов в осадочной толще при благоприятных условиях приводит к формированию скоплений свободных газов, геохимия которых рассматривается в гл. XI.

§ 4. ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ ВУЛКАНОВ И МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

Газы, выделяющиеся при вулканических процессах и заключенные в магматические породы, представляют как газы литосферы, так и верхней мантии Земли. Газы магматических пород, находящиеся в литосфере, по своему генезису частично связаны с выделением вещества из верхней мантии. Вулканические газы в какой-то мере поступают непосредственно из подкорковых зон, но захватывают очень большую долю вещества из литосферы, в том числе из осадочной оболочки.

Основная масса газов литосферы находится в магматических породах (около 97,5%, табл. 37). Часть газов в магматических породах находится в пустотах — трещинах, порах, главным образом закрытых, в виде включений — пузырьков, другая (основная) часть — молекулярно рассеяна внутри кристаллического вещества минералов. Первая часть может быть извлечена из породы при ее механическом измельчении, вторая — при действии высокой температуры.

В табл. 45 приведены средние состав и содержание газов, извлеченных путем тонкого измельчения из магматических пород.

Таблица 45.

Средние состав и содержание газов в изверженных породах (Соколов, 1966)

Порода	Состав газа, %						Содержание газа, см ³ /кг
	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆ + +высшие	N ₂	
Габбро-диабазы Норильска	34,2	0,0	0,0	30,7	0,0	35,1	79,7
Порфириды Норильска . .	23,6	0,0	51,3	8,9	0,0	16,2	165,6
Граниты Северного Кавказа	16,3	0,0	26,9	1,8	0,0	55,0	16,2
Кварцевые порфиры Северного Кавказа	0,0	0,0	24,8	0,0	0,0	75,2	33,0
Хрусталевидные пегматиты Западного Тянь-Шаня	25,5	0,0	6,7	1,2	0,0	66,4	265,4
Кварцевые альбитофиры Урупского месторождения	12,0	0,0	26,0	3,6	0,0	58,4	140,0
Гранит-порфиры и другие породы Кызылкумского месторождения	24,2	0,0	60,4	0,1	0,0	15,3	87,3

Из табл. 45 видно, что преобладающим газом обычно является азот или водород, при значительной роли углекислого газа. Углеводороды, представленные только метаном, обычно занимают совершенно незначительное место или совсем отсутствуют.

Своеобразный состав газов наблюдается в магматических породах щелочного типа. В табл. 46 представлены данные о содержании и составе газов в различных типах пород Средне-Татарского щелочного массива в Сибири, полученные путем откачки газов при тонком измельчении породы.

Из табл. 46 видно, что в составе газов щелочных магматических пород преобладает метан, встречаются этан и пропан. Подобные же явления наблюдаются и по ряду других щелочных плутонов (например, Кольский п-ов), но в некоторых случаях углеводороды отсутствуют.

Таблица 46

Содержание и состав газов в породах Средне-Татарского массива (Петерсилье, Павлова и др., 1967)

Порода	Среднее суммарное содержание газов, см ³ /кг	Состав газа, %					
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO	CO ₂
Нефелиновые спениты	22,1	1,72	94,38	1,22	0,04	2,50	0,15
Метасоматические породы состава йолитов	0,94	37,26	38,29	1,06	0,00	13,32	9,57
Щелочные пегматиты	14,25	5,04	84,70	3,71	0,28	5,96	0,42
Альбитизированные нефелиновые спениты	3,77	3,98	88,85	0,0	0,0	5,04	2,13

Были проведены довольно многочисленные и обширные исследования газов, полученных путем нагревания магматических пород до высоких температур (Р. Чемберлен, Э. Шеферд, Х. Никогосян, И. Ивасаки и др.). Если исключить воду, то среднее содержание газов, извлеченных из магматических пород при высокой температуре (700—1100° С) составит, по подсчетам В. А. Соколова, около 1400 см³/кг, т. е. в десятки и сотни раз больше, чем при извлечении холодным способом. Э. Шеферд извлекал из некоторых гранитов даже до 17 тыс. см³ газов (главным образом СО₂) из 1 кг породы.

На рис. 74 схематически показан средний состав газов главнейших типов магматических пород, полученный при высокотемпературном извлечении. Как видно, преобладают углекислый газ и водород, в эффузивных породах значительное место занимает хлористый водород; содержание метана ничтожно. Таким образом, если не считать хлористых и сернистых газов, то состав газов, извлеченных из магматических пород при высоких и при низких температурах, в общем похож.

Что касается генезиса газов магматических пород, то в основном, не считая радиогенных газов, он связан с образованием самих пород, т. е. магмой, заимствующей значительную часть вещества из осадочной оболочки путем ассимиляции компонентов последней.

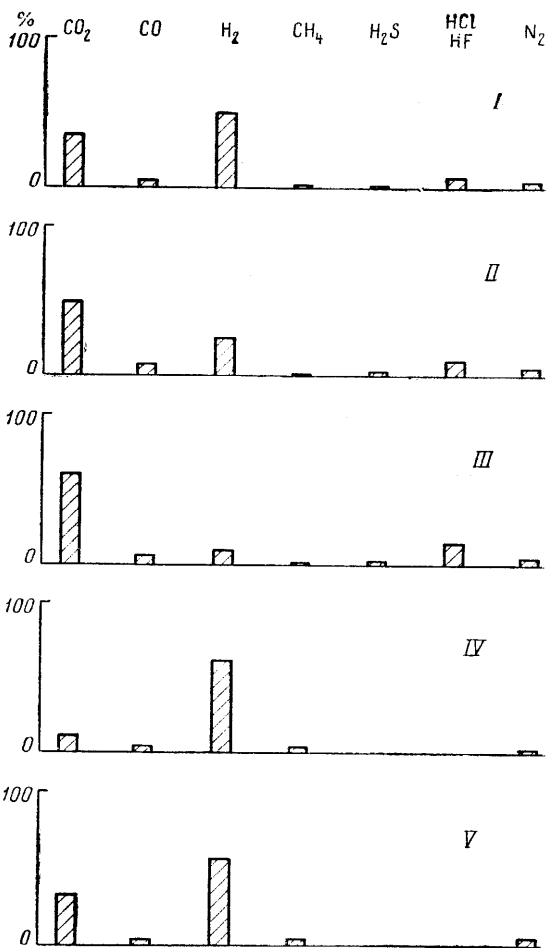


Рис. 74. Средний состав газов магматических пород, выделяющихся при высокой температуре (Соколов, 1966).

I — граниты и гнейсы; *II* — базальты и диабазы; *III* — андезиты; *IV* — сиениты; *V* — габбро, диориты, порфиры.

При изучении генезиса газов магматических пород необходимо учитывать имеющиеся данные о составе вулканических газов, представляющих весьма интересную и своеобразную газовую ассоциацию, играющую важную роль в общей геохимии газов.

Вулканические газы играют важную роль в геохимическом круговороте газов Земли. Как отмечалось выше, роль их велика и в формировании газового состава атмосферы и гидросферы.

Состав вулканических газов в последнее время подвергался усиленному изучению, несмотря на большие трудности. В табл. 47 и 48 приводятся составы газов, непосредственно выделяющихся из жидкой лавы, и газов фумарол, по В. А. Соколову, обработавшему данные многих исследователей (Соколов, 1966).

Таблица 47

Состав газов, непосредственно выделяющихся из жидкой лавы (без паров воды, воздушных и галоидоводородных газов), %

Вулкан	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	CH ₄	N ₂ +благородные газы
Михара	28	0,0	72	0,0	0,0	0,0
Ошима	9,8	0,0	90,2	0,0	0,0	0,0
Килауэа и Мауна-Лоа	57,0	1,6	1,7	39,7	0,0	0,0
Нирагонго	86,7	4,6	1,5	7,2	0,0	0,0
Этна	28,8	0,5	16,5	34,5	1,0	18,7

Таблица 48

Осредненный состав фумарольных газов и газов термальных источников (без паров воды и воздушных газов), %

Характеристика газа, температура °С	CO ₂	CO	H ₂	HCl	HF	H ₂ S	SO ₂ +SO ₃	Примечание
Фумарольные газы, выше 400	52,4	3,9	10,6	15,1	2,9	4,9	10,2	В газах имеется некоторое количество избыточного азота (1—6%) и метана (десятые доли процента), не вошедшие в таблицу
Фумарольные газы, 100—400 . .	77,3	1,2	0,9	6,9	0,1	6,4	7,0	
Газы термальных источников, 100 и ниже . .	95,3	1,1	0,1	0,5	0	3,0	0	

Как следует из табл. 47 и 48, в лавовых газах (температура 1000° С и выше) преобладает либо водород, либо углекислый газ, значительно содержание сернистого ангидрида, в фумарольных газах, имеющих относительно низкую температуру, всегда преобладает углекислый газ. Для всех вулканических газов характерно присутствие серусодержащих и галоидоводородных газов, углеводородов практически нет.

Сопоставляя состав вулканических газов и газов магматических пород, можно заметить значительное сходство, что и не удивительно, если учесть генетическую общность всех магматических газов.

ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Газовые и нефтяные месторождения, как известно, иногда существуют раздельно, иногда совмещаются в виде газо-нефтяных или нефте-газовых месторождений. В связи с этим приходится различать несколько форм нахождения газов, что имеет определенное значение и с геохимической точки зрения. Во-первых, можно выделить газы чисто газовых месторождений, причем в одних случаях эти последние соседствуют и перемежаются с газо-нефтяными и нефтяными в пределах одной газо-нефтеносной зоны, в других — концентрируются в отдельные газоносные зоны. Во-вторых, газы газо-нефтяных месторождений могут образовывать самостоятельные скопления (залежи) в отдельных пластах, но могут и не давать отдельных газовых залежей, а находиться в виде газовых шапок внутри единых газо-нефтяных залежей. В перечисленных случаях имеются свободные скопления газов. Но помимо них, газы находятся в растворенном состоянии в нефтях и водах. Провести резкую границу между свободными и растворенными газами в месторождениях нельзя: между газовой шапкой газо-нефтяной залежи и растворенными в нефти газами, а также между газовой залежью и газами, растворенными в омывающих ее пластовых водах, существуют подвижные фазовые равновесия. Иногда точно не удастся установить, получен ли в скважине газ из газовой шапки или он выделился из нефтяной части пласта, а иногда остается неизвестным, была ли газовая шапка у нефтяной залежи до начала эксплуатации или же она возникла только после этого. Поэтому все газы, получаемые при эксплуатации нефтяных залежей, называют «попутными». При эксплуатации чисто газовых залежей, если окружающие залежи воды предельно газонасыщены, в залежь из воды могут поступать и воднорастворенные газы.

Положение осложняется еще и тем, что в газах могут быть растворены некоторые части нефтей, преимущественно наиболее легкие фракции. Это так называемые конденсаты, т. е. жидкие при обычных условиях нефтяные фракции, выпадающие (конденсирующиеся) из газа при его добыче, но в природных условиях существующие внутри газовой («газоконденсатной») залежи в газовом растворе. Наличие этих растворенных «нефтей» в газовых залежах весьма обычно. Ниже они именуются «газорстворенными нефтями».

Все перечисленные формы взаимоотношений между газами, с одной стороны, нефтями и водами, с другой, оказывают определенное влияние на химический состав газов нефтяных и газовых месторождений.

§ 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГАЗОВ В НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

В настоящее время имеется много данных о химическом составе газов как свободных, так и попутных, в нефтяных и газовых месторождениях. Некоторые материалы по наиболее типичным газам приводятся в табл. 49.

Таблица 49

Химический состав газов некоторых типичных газовых и газо-нефтяных залежей

Месторождение (в скобках возраст)	Состав газа, % объемн.								Коэффициент сухости C ₁ H ₄ /C ₂ H ₆
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₆ +*	CO ₂	N ₂ +i	H ₂ S	
Газовые залежи									
Дашава (неоген)	98,3	0,3	0,1	0,1	0,5	0,1	1,0	0	196,6
Северо-Ставропольское (палеоген)	98,8	0,4	0,2	0,1	0,7	0,1	0,5	0	141,1
Газли (мел)	94,7	1,1	0,2	—	1,3	0,7	3,1	0,2	72,8
Березово (юра)	95,1	1,1	0,3	—	1,5	0,1	3,0	0	63,4
Шебелинка (пермь)	93,0	4,5	0,8	0,6	6,4	0,1	0,5	0	14,8
Песчаный Умет (карбон)	93,1	2,2	1,2	0,4	3,8	0	3,0	0	24,5
Седьель (девон)	85,8	2,3	1,0	0,3	3,6	0	10,5	0	23,8
Газо-нефтяные залежи									
Сураханы, «фонтанный» газ (неоген)	80,5	2,0	1,1	0,4	3,5	8,0	0	Следы	23,0
Сураханы, «насосный» газ (неоген)	65,0	6,0	3,1	1,2	12,6	22,4	0	То же	51,6
Андижан (палеоген)	82,8	8,8	3,6	0,5	14,4	1,0	1,8	0	50,5
Жетыбай (юра)	79,4	He	He	He	9,9	0,2	4,8	0	71,0
		опр.	опр.	опр.					
Мегйон (мел)	92,3	То же	То же	То же	6,4	—	1,3	0	14,4
Панхэндл (пермь)									
Муханово (карбон)	31,4	19,0	22,0	9,5	55,5	4,0	9,0	0,1	0,5
Ромашкино (девон)	40,0	19,5	18,0	17,5	59,9	0,1	10,0	0	0,7

* Включая пентаны и гексаны.

При анализе табл. 49 надо учитывать некоторые обстоятельства. Во-первых, некоторые газовые залежи, указанные в табл. 49, содержат также газорастворенные нефти (например, Шебелинка), что влияет и на их газовый состав. На практике наличие в залежи газорастворенной нефти (конденсата) даже не всегда выявляется при эксплуатации. Во-вторых, газы газо-нефтяных залежей представлены «попутными» газами, состав которых зависит в очень большой мере от условий их отбора. В табл. 49 видно, что составы «фонтанного» и «насосного» газа Сураханского месторождения резко различны. Все это в значительной степени сглаживает различия между газами залежей газовых и газо-нефтяных.

Несмотря на отмеченные осложнения, из табл. 49 достаточно ясно, что представленные там две группы газов существенно отличаются одна от другой по химическому составу. В газах газовых залежей всегда резко преобладает метан, в «попутных» нефтяных газах метана почти всегда меньше и иногда преобладает сумма гомологов метана; величины коэффициента сухости ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6+$) у газов газовых залежей всегда больше.

Если взять отдельно газы газовых и газо-нефтяных залежей, то можно заметить некоторую тенденцию к снижению сухости (росту жирности) с возрастом.

В табл. 49 приведен состав газов лишь из некоторых типичных и притом преимущественно наиболее крупных залежей. Если взять все известные газы залежей, то диапазон изменения их состава будет значительно шире. Так, имеются газы в залежах, в которых метан и даже сумма всех углеводородов занимает подчиненное положение, а на первые места выходят неуглеводородные компоненты. Существуют небольшие газовые залежи, содержащие до 98% азота (Вятский вал), и залежи, содержащие до 44% углекислого газа (например, в Пакистане); месторождение Джакобабад (там же) содержит 37% CO_2 и 38% N_2 , а сумма углеводородов составляет лишь 26%. Однако такие случаи сравнительно редки.

Редким примером аномально высокого содержания в газовой залежи сероводорода служит гигантское месторождение Лак во Франции: 16% H_2S (при 69% метана, 5% его гомологов и 9% углекислого газа).

Помимо газов, указанных в табл. 49, иногда в довольно значительных количествах в газовых залежах встречаются инертные газы (гелий и аргон) и водород. Инертные газы в некоторых анализах, приведенных в табл. 49, включены в графу азота. Обычно гелий и аргон в газовых залежах имеются в концентрациях 0,001—0,1%. Но в некоторых залежах, преимущественно обогащенных азотом, их содержание бывает много большим. Так, в месторождении Рэгл-Снейк (штат Нью-Мексико) в газах содержится до 7,6% гелия при 72,6% азота, в Модл-Дом (штат Колорадо) — до 7,2% гелия при 79,7% азота и т. д. Эти месторождения служат промышленными

источниками гелия. Встречаются и еще более высокие концентрации гелия. Содержание аргона тоже может достигать нескольких процентов.

Значительные концентрации водорода достоверно известны лишь в мелких «залежах» (небольших скоплениях свободных газов не промышленного значения) в кристаллических породах — в ультраосновных плутонах (до 80% водорода в газе) и в пластах калийных солей (до 30%).

Диапазон содержаний отдельных компонентов газов из газонефтяных залежей тоже значительно превосходит тот, что представлен в табл. 49. Так, содержание метана может быть в некоторых случаях много меньше, а содержание суммы его гомологов существенно больше (до 66%), чем показано в табл. 49; соответственно может колебаться и коэффициент сухости газа.

В газо-нефтяных залежах также встречаются газы, в составе которых преобладают CO_2 (до 95%), например: месторождения Маккитрик в Калифорнии, Пануко в Мексике и др. Азот иногда занимает более половины состава. Что касается сероводорода, то в канадском нефтегазовом месторождении Окоток его содержание в газе достигает 34%. По предположениям Г. Фабиана, в некоторых газах растворены сульфаны — соединения типа H_2S_n .

К данным о содержании водорода в газах, включая воднорастворенные, частично получаемые в числе «попутных» газов в приконтурных скважинах, следует относиться осторожно. Весьма тщательные исследования, проведенные А. И. Чистовским, а также данные других авторов позволяют сделать вывод о том, что водород нередко представляет собой техногенный продукт, образующийся при бактериальных процессах, возникающих в простаивающих скважинах, а кроме того, выделяется из металла бурового инструмента в ходе бурения скважины.

§ 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗНЫХ ПО СОСТАВУ ГАЗОВ В ЗАЛЕЖАХ

Так же как и для нефтей (см. гл. VI), для газов устанавливаются определенные закономерности изменения в пространстве, хотя в общем они изучены пока довольно слабо.

Некоторые различия в составе газов наблюдаются внутри отдельных залежей. Так, в некоторых газовых залежах, например в Мельниковском месторождении, в одних частях залежи преобладает метан, а в других — азот. Больше неоднородностей в составе газов выявляется в газо-нефтяных залежах. В гигантской газо-нефтяной (со значительным преобладанием газов) залежи Панхэнгл — Амарило отмечается обогащение азотом и сероводородом участка, контактирующего с пластовыми водами.

В ряде газо-нефтяных залежей в нефтяной части книзу растет жирность растворенных в нефти газов. Например, в Чусовском месторождении от верхней части массивной нефтяной залежи к ее нижней части относительное содержание в газах метана падает в связи с ростом содержания более тяжелых углеводородов. В некоторых залежах, например в Ишимбайском месторождении, наоборот, наиболее сухие газы находятся в периферийных частях, вблизи водонефтяного контакта.

Значительно больший интерес представляют изменения состава газов по разрезам.

Если говорить о зависимости состава газов от возраста, то следует обратиться к данным табл. 49, на основании которых была отмечена тенденция к росту жирности газов, т. е. росту содержания гомологов метана относительно самого метана, с увеличением возраста. Кроме того, есть некоторые признаки уменьшения с возрастом содержания углекислого газа и, наоборот, роста содержания азота.

Пример изменения химического состава газов по разрезу многопластового газового месторождения Газли представлен в табл. 50.

Таблица 50
Состав газов месторождения Газли, %

Горизонты	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12} + + высшие	N_2 + бл.- городные газы	H_2S	CO_2
IX	94,7	1,1	0,2	0	0	3,1	0,2	0,7
X	95,0	1,7	0,4	0,14	0,33	1,8	0,02	0,61
XI	93,9	2,2	0,59	0,1	0,36	2,3	0,05	0,5
XI _a	94,1	2,32	0,61	0,19	0,35	1,95	0,04	0,44
XII	93,9	2,48	0,44	0,15	0,49	2,15	0,02	0,35
XIII	93,04	2,82	0,60	0,21	0,42	2,19	0,13	0,59

В табл. 50 можно заметить неуклонное возрастание жирности газа вниз по разрезу (с увеличением глубины залегания). Данная закономерность вряд ли может связываться с возрастом, так как все горизонты находятся в пределах меловой системы. К сожалению, материалов по другим многопластовым газовым месторождениям практически нет.

Для газов газо-нефтяных залежей выявление геохимических закономерностей в значительной степени затрудняется неоднородностью условий отбора и различиями физических условий в пластах. Определенное влияние на химический состав газов газо-нефтяных залежей оказывает также характер контактирующих с этими газами нефтей. Так, на рис. 75 можно видеть, что показатель сухости газов находится в обратной зависимости от содержания парафиновых углеводородов в легких фракциях нефтей. Чем более предельный характер имеет бензин, тем жирнее газ. Причина этого явления

заключается в большей упругости паров низших парафинов по сравнению с низшими нафтенами, отсутствующими в составе газов.

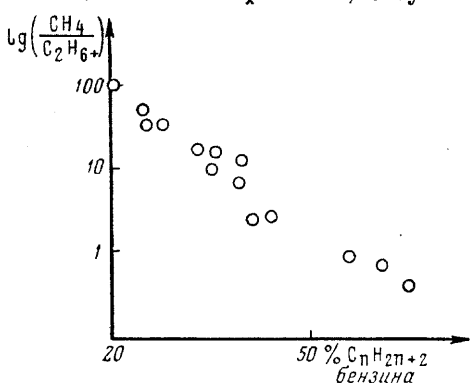


Рис. 75. Связь между углеводородным составом газов и содержанием парафинов в легких фракциях нефтей тех же пластов по А. А. Карцеву (Карцев, Табасаранский и др., 1954).

характера — вниз по разрезу увеличивается сухость попутных газов (рис. 77). Вероятно, такие явления характеризуют месторождения, где либо нефти существенно не изменяются по разрезу, либо очень богаты легкими парафинами.

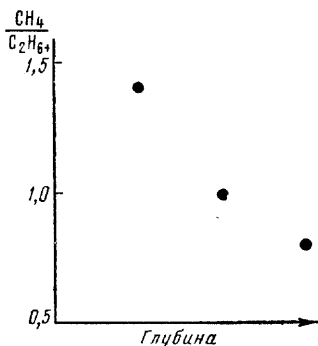


Рис. 76. Изменение сухости газов по разрезу нефтяного месторождения Избаскент по А. А. Карцеву (Андреев, Богомолов и др., 1958).

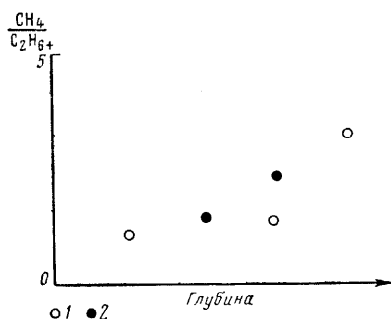


Рис. 77. Изменение сухости газов по разрезу нефтяного месторождения Палванташ по А. А. Карцеву (Андреев, Богомолов и др., 1958).

1 — газ, растворенный в нефти; 2 — газ свободный.

В ряде случаев вырисовывается закономерное изменение с возрастом и глубиной отношений нормальных углеводородов к разветвленным: нормального бутана к изобутану, нормального пентана

По разрезам многопластовых месторождений вниз газы газо-нефтяных залежей становятся обычно жирнее, хотя имеется и ряд отклонений. В обобщенном виде эта зависимость не исследована. Пример изменения сухости попутных газов по разрезу нефтяного месторождения изображен на рис. 76. Зависимость подобного рода объясняется изменением нефтей — увеличением содержания в них низших парафинов (см. гл. IV); вероятно, влияют и другие факторы. Иногда наблюдаются изменения и противоположного

к изопентану (аналогичное наблюдаемому для высших гомологов, относящихся к углеводородам нефтей — см. гл. IV). Пример такого изменения показан на рис. 78. Следует отметить, что как в этом, так и в других подобных случаях приходится, возможно, иметь дело с влиянием не столько фактора возраста, сколько фактора глубины залегания (и следовательно, температуры).

Пример изменения химического состава (коэффициента сухости) газов газо-нефтяных залежей по площади бассейна дан на рис. 79.

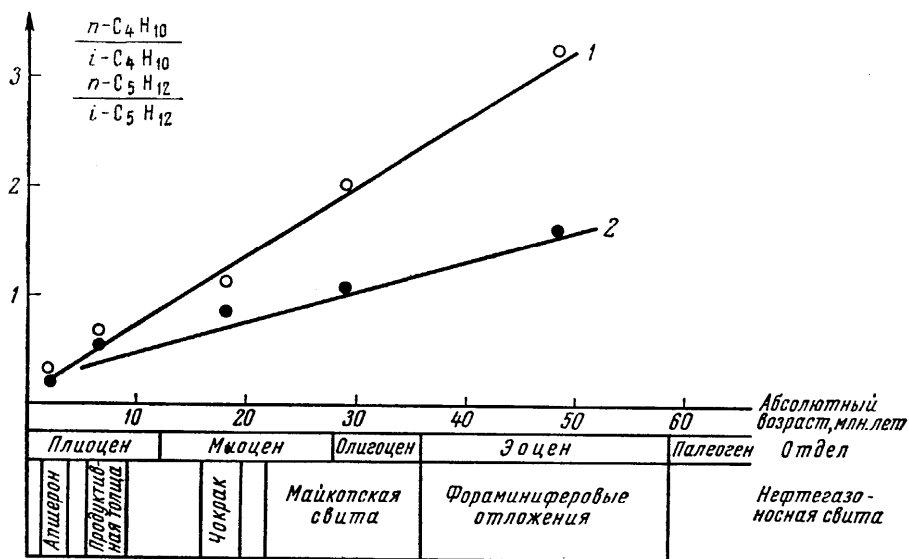


Рис. 78. Изменение отношения нормальных изомеров к разветвленным в углеводородных газах по разрезу Азербайджана (Дадашев, 1965).

1 — бутаны; 2 — пентаны.

Как видно на этой карте, увеличение сухости газов прослеживается от погруженных к приподнятым участкам, что, вероятно, соответствует направлениям миграции газов и нефтей.

Сходные закономерности наблюдаются также в Западной Германии и некоторых других местах.

В последнее время проведены интересные наблюдения за распределением изотопов углерода в природных газах. На рис. 80 представлены сводные данные о составе стабильных изотопов углерода важнейших углеродистых компонентов различных природных газов. Как видно на рис. 80, наибольшим изменениям изотопного состава углерода, по сравнению с другими компонентами, подвержен метан, в этом отношении он представляет наибольший интерес.

На рис. 81 показана зависимость между изотопным составом углерода метана и показателем сухости газов для газовых месторождений

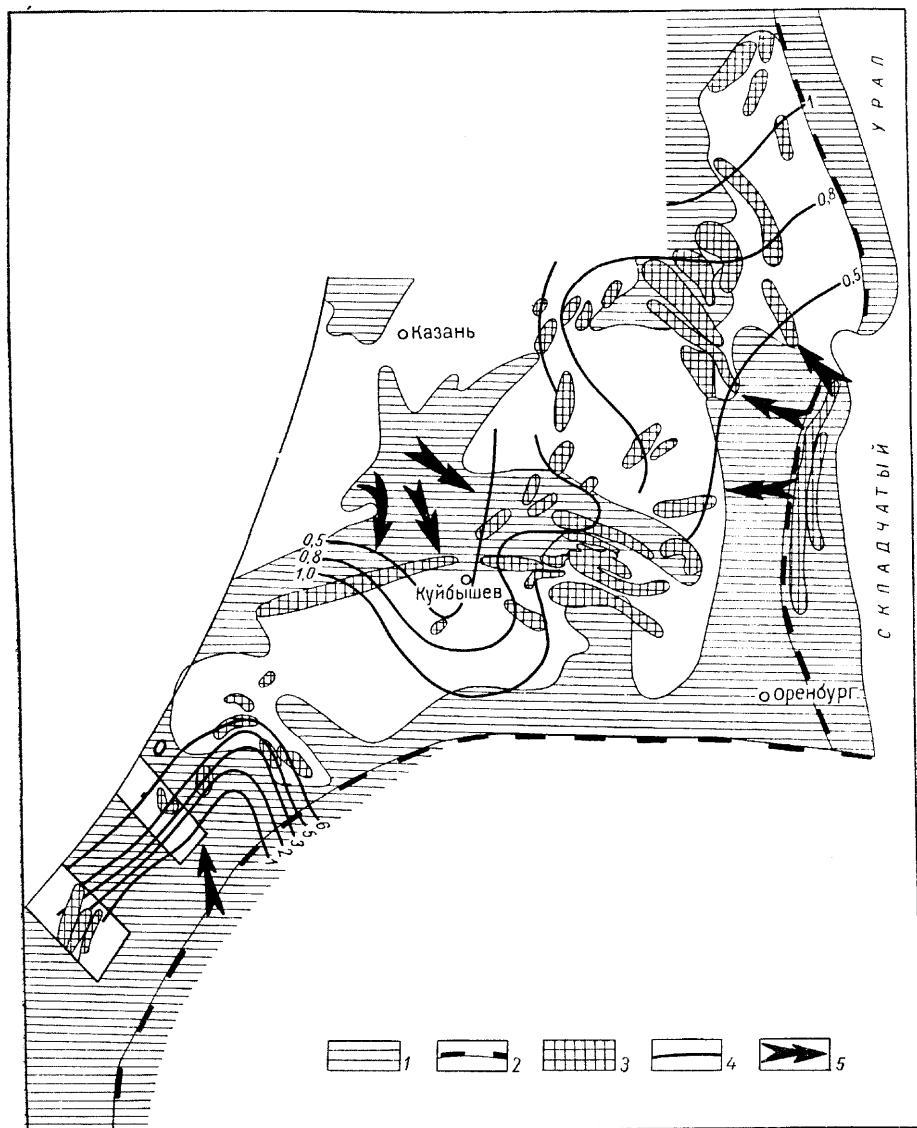


Рис. 79. Карта изменения сухости газов, растворенных в нефтях девонских отложений Волго-Уральской области (Соколов, 1966).

1 — внутриплатформенные впадины, прогибы и склоны платформы; 2 — границы Прикаспийской впадины и Предуральского прогиба; 3 — тектонические зоны, вали; 4 — изолиния коэффициента сухости газов ($\text{CН}_4/\text{C}_2\text{H}_+\text{e}$); 5 — направления миграции углеводородов.

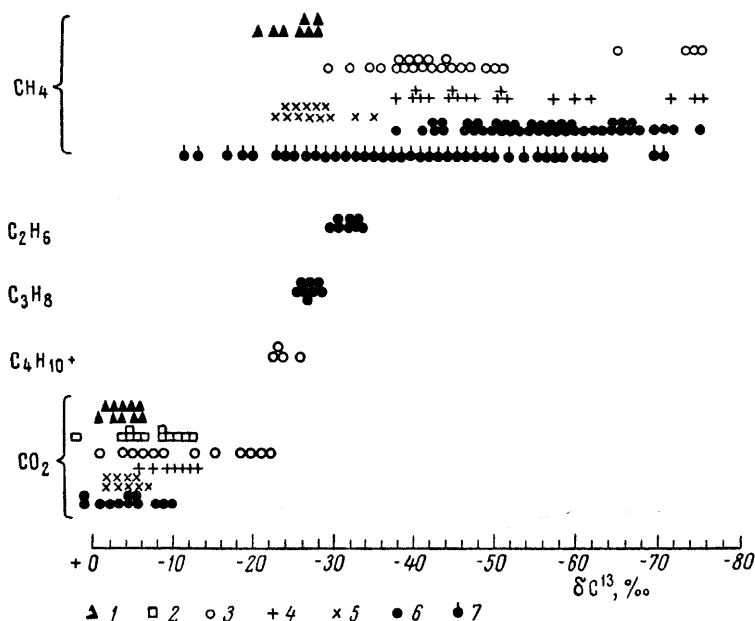


Рис. 80. Изотопный состав углерода главных компонентов природных газов (Gazzarini, 1967).

1 — геотермальные области США; 2 — болота Японии; 3 — газовые месторождения США; 4 — ледниковые отложения; 5 — геотермальные области Италии; 6 — газовые месторождения Италии; 7 — угольные бассейны Западной Германии.

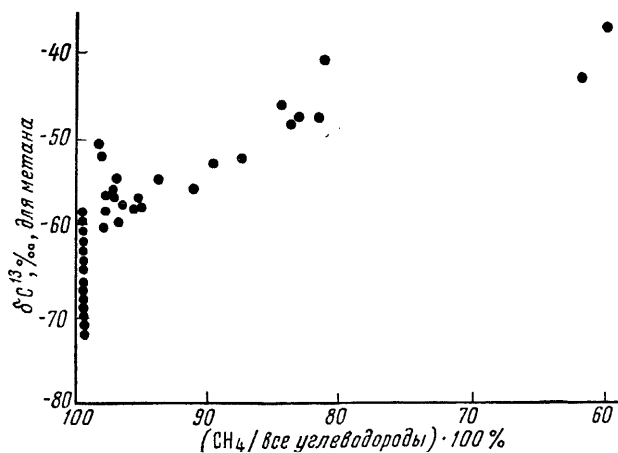


Рис. 81. Изотопный состав углерода в метане из природных газов Италии (Коломбо, Газзарини и др., 1967).

Италии. Можно заметить, что изотопный состав метана становится «легче» с ростом сухости газа, т. е. увеличением содержания метана в газе. Эту закономерность У. Коломбо, Ф. Газзарини и др. объясняют фракционированием изотопов при миграции, что подтверждается специально поставленными ими экспериментами, а также особенностями распределения изотопного состава метана в газовом месторождении Челлино (рис. 82). На профиле можно видеть, что с погружением пород величины δC^{13} возрастают, следовательно, по вероятным направлениям миграции газа изотопный состав углевода меняется в сторону увеличения доли легкого изотопа*.

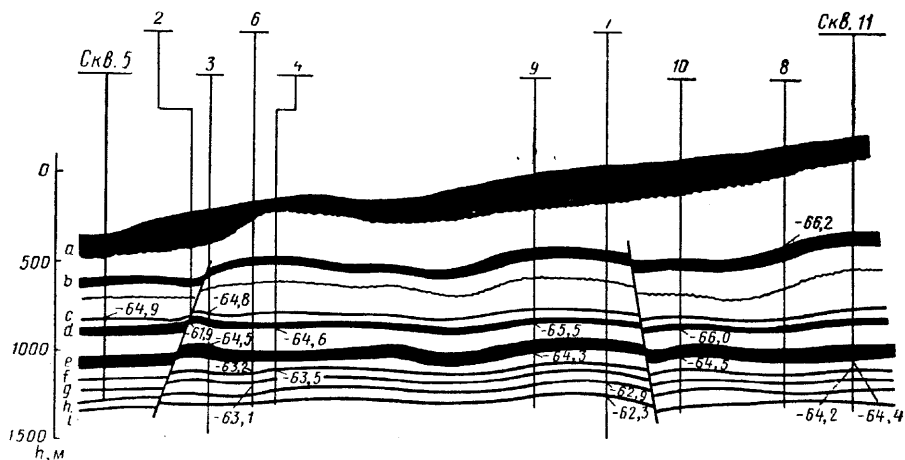


Рис. 82. Схематический геологический разрез газового месторождения Челлино со значениями δC^{13} для метана из различных продуктивных горизонтов (Коломбо, Газзарини и др., 1967).

А. А. Карцевым (Карцев, Табасаранский и др., 1954) была предложена геохимическая классификация газов нефтяных месторождений (не охватывающая газы чисто газовых залежей). Для построения классификации использована сдвоенная тригонограмма (рис. 83). Верхний треугольник показывает общий состав газа: его вершины отвечают 100%-ным концентрациям суммы углеводородов, углекислого газа, азота. Левый треугольник дает состав углеродистой части газа: его вершины отвечают 100%-ным содержаниям метана, суммы более тяжелых углеводородов, углекислого газа (рассчитанным на сумму этих трех компонентов). Данные обоих треугольников проектируются на квадрат. Точка на квадрате пока-

* По данным Э. М. Галимова (1968), для легкого изотопа содержание C^{13} уменьшается с увеличением глубины залегания углеводородных газов, в том числе и в пределах одновозрастных отложений.

зывает классификационное положение данного газа (остальные газы, содержание которых, как правило, незначительно, отброшены).

На графике рис. 83 нанесено более ста анализов наиболее типичных газов газо-нефтяных залежей. Выделяется шесть классов газов, характеристика которых приводится в табл. 51.

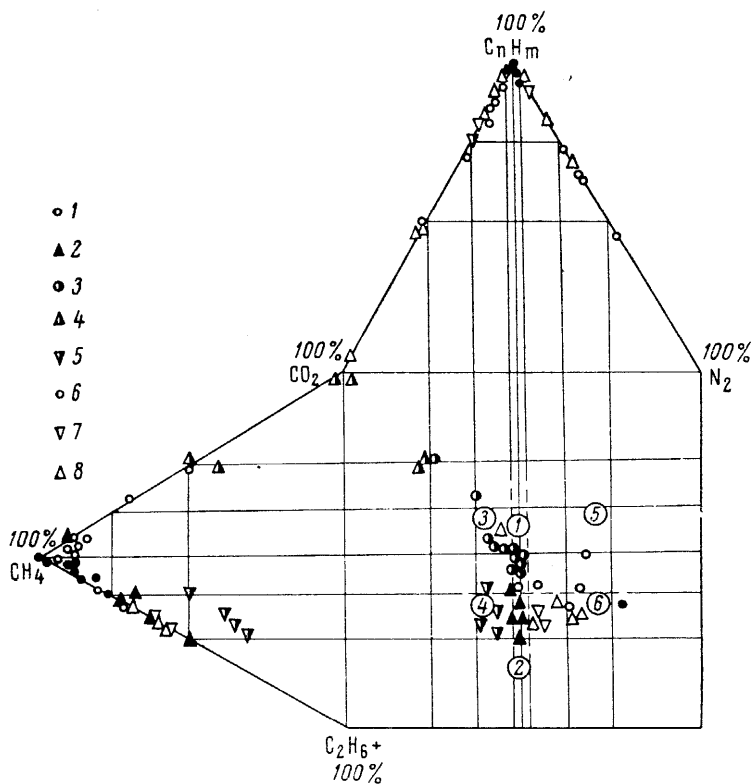


Рис. 83. Геохимическая классификация газов нефтяных месторождений по А. А. Карцеву (Табасаранский и др., 1954).

1 — Эмба, Галф-Кост, Скалистые горы; 2 — северо-восточные районы Кавказа; 3 — Закавказье, Калифорния; 4 — северная часть Мексики; 5 — южная часть Мексики; 6 — Северо-Американская платформа; 7 — Пермский бассейн США; 8 — Волго-Уральская область. Цифры в кружках соответствуют номерам классов в табл. 51.

Несмотря на весьма условный выбор градаций между классами, а также названий классов (например, к «углекислому» классу относятся газы, содержащие всего 6% углекислого газа), классификация может считаться геохимической, так как отражает наличие связей между химическими и геологическими показателями.

Таблица 51

Геохимическая классификация газов газо-нефтяных залежей
по А. А. Карцеву (Карцев, Табасаранский и др., 1954)

Класс	Состав газов, %					Геологическая принадлежность типичных представителей
	C_nH_m	CH_4	C_2H_6+	CO_2	N_2	
1. Углеводородный сухой	>95	>75	<25	<5	<5	Приобье, Мангышлак, Галф-Кост, Скалистые Горы и др.
2. Углеводородный жирный	>95	<75	>25	<5	<5	Грозненский район
3. Углекислый сухой	<95	25—95	<25	>5	<5	Азербайджан, Калифорния, Мексика
4. Углекислый жирный	<95	<75	25—75	>5	<5	Южная часть Мексики
5. Азотистый сухой	<95	25—95	<25	<5	>5	Северо-Американская платформа
6. Азотистый жирный	<95	<75	25—75	<5	>5	Волго-Уральская область, Пермский бассейн США

Некоторые авторы, например В. И. Ермаков, обращают внимание также на соотношения между различными гомологами метана: между этаном и более тяжелыми углеводородами и др.

§ 3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА ГАЗОВ В ЗАЛЕЖАХ

Непосредственно в газовые и газо-нефтяные залежи газы могут поступать несколькими путями: 1) из газосодержащих пород, окружающих залежи; 2) из вод, омывающих залежи; 3) в виде струй и пузырей свободных газов, продвигающихся через окружающие залежь породы и воды, возникших где-то на значительном удалении от данной залежи; 4) в результате химических процессов, происходящих внутри самой залежи и на ее границах.

Очень большое влияние на формирование химического состава газовых и газо-нефтяных залежей оказывают различия растворимости индивидуальных газовых компонентов в водах и нефтях. В табл. 52 показаны различия в составе свободных и находящихся в контакте с ними воднорастворенных газов (состав последних рассчитан по коэффициентам растворимости).

В табл. 52 видно, что такие хорошо растворимые в воде газы, как углекислый газ и сероводород, при резком преобладании в со-

ставе воднорастворенных газов составляют очень малую долю в свободных газах, т. е. в залежах.

Таблица 52

Состав свободного и растворенного в воде газа, рассчитанный по коэффициентам растворимости, % (Соколов, 1966)

Состояние газа	CO ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ S
Свободный	6	1,0	93,0	0
Растворенный	63,6	0,2	36,2	0
Свободный	0	10,0	88,0	2
Растворенный	0	3,6	34,7	61,7

На распределение различных газовых компонентов в газовых шапках газо-нефтяных залежей и в нефтяных частях этих залежей решающим образом влияет различная растворимость этих компонентов в нефтях. По данным А. Б. Цатурянца растворимость метана в нефти в 5 раз меньше, чем этана, и в 21 раз меньше, чем пропана (при нормальных условиях). По данным Ф. И. Котяхова растворимость углекислого газа почти в 3,5 раза больше, чем метана, а азота почти в 15 раз меньше, чем метана (при 40° С в ромашкинской нефти). Из сказанного следует, что газы в газовых шапках должны отличаться гораздо большей сухостью, а также большим содержанием азота, по сравнению с газами, растворенными в нефтях.

Состав нефтей тоже влияет на растворимость в них газов: последняя растет с увеличением содержания в нефтях легких фракций и увеличением содержания в бензинах парафиновых углеводородов.

Из числа отдельных газовых компонентов газовых и газо-нефтяных месторождений наибольший интерес представляют, конечно, углеводороды, уже хотя бы постольку, поскольку именно они определяют прежде всего принадлежность природных газов к числу полезных ископаемых, а также потому, что они составляют основную часть газовых скоплений.

С геохимической точки зрения следует придавать существенное значение различию между метаном, с одной стороны, и его гомологами, с другой. *Метан* имеет очень обширную сферу распространения в природе. Как говорилось выше (см. гл. X), он принадлежит к числу главнейших подземных газов. По сравнению с другими углеводородами метан характеризуется наибольшей химической и термической устойчивостью, а также максимальной подвижностью. Поэтому он образуется практически при любом превращении органических веществ, относительно хорошо сохраняется и широко распространяется. Поэтому в условиях отсутствия (или недостатка) окислителей метан встречается почти повсюду в литосфере, начиная

• от почв и болот и кончая метаморфическими породами и вулканическими эманациями (в последних, однако, в очень небольших количествах — см. гл. X).

Метан может образовываться при биохимическом разложении (метановом брожении) органических веществ при участии бактерий (например, болотный метан), при химическом — термokatалитическом — преобразовании тех же веществ в осадочной толще, наконец, при глубинном неорганическом синтезе (например, при воздействии водорода на свободный углерод и его окислы). Подавляющая часть метана газовых и газо-нефтяных залежей образуется путем термokatалитического преобразования веществ в осадочной толще. Частично непосредственным источником метана служат нефтяные углеводороды и другие компоненты нефтей.

На то, что основная масса метана в залежах имеет органо-химическое происхождение, указывают данные по изотопному составу углерода: метан бактериального генезиса имеет очень «легкий» изотопный состав, метан магматического генезиса, наоборот, очень «тяжелый»; большинство же данных по изотопному составу углерода метана газовых и нефтяных месторождений не заходит в зоны этих крайних значений (см. рис. 80). Какое-то количество метана биохимического происхождения, возникшего на стадии диагенеза, может в дальнейшем попадать и в залежи. Вероятно, биогенный метан представлен преимущественно в залежах относительно молодого возраста.

Гомологи метана распространены в природе значительно меньше, чем метан. Биохимическое образование их в сколько-нибудь существенных размерах, по-видимому, не происходит; в зоне диагенеза и раннего катагенеза отложений они практически не встречены. В сущности, область распространения гомологов метана в природе совпадает с таковой для нефтей (см. гл. X). Эти газы можно рассматривать и как газовую фракцию нефтей, иногда встречающуюся в обособленном от остальных фракций состоянии. Отсутствие биохимического образования гомологов метана приводит к заключению, что они представляют собой продукты исключительно термokatалитических превращений органических веществ в стратиффере. Возможность их неорганического синтеза безусловно крайне ограничена (даже в большей степени, чем метана). Очевидно, гомологи метана в газо-нефтяных и отчасти в газовых залежах в значительной мере возникли за счет превращений жидких нефтяных углеводородов, а также за счет дисперсных органических компонентов осадочных пород.

Углекислый газ в газовых и газо-нефтяных залежах является в основном продуктом окисления углеводородов — газов, нефтей, органического вещества пород. Таково же его происхождение и в некоторых залежах, где он преобладает в составе газов, например месторождения Маккистрик, Пануко. Здесь газы связаны

с нефтями, имеющими смолистость до 40% и выше; по-видимому, это лишь осмоленные остатки прежних нефтяных скоплений.

Однако в ряде случаев углекислый газ в залежах явно термометаморфического и поствулканического генезиса. Примером этого может служить Межовское месторождение в Западной Сибири, где газо-нефтяная залежь с 95%-ным содержанием CO_2 в газе находится в породах фундамента, а также ряд месторождений штатов Нью-Мексико и Колорадо (Маккаллум и др.), где при резком преобладании углекислоты в газах, нефти очень легкие и никак не могут считаться окисленными. В последнем случае, исходя из геологической обстановки, очевидно влияние поствулканических процессов (Farmer, 1965).

Сероводород также является, как правило, продуктом окислительно-восстановительных реакций, происходящих с участием углеводородов (см. главы VI и IX). Какая-то его часть может выделяться при термокаталитическом разложении сернистых компонентов нефтей (обессеривании нефтей). Наконец, не исключено, что в некоторых случаях может присутствовать и сероводород глубинного генезиса.

Н. А. Кудрявцев считает, что в таких месторождениях, где сероводорода в газах очень много, как, например, Лак, Окоток, сероводород безусловно эндогенный. Действительно этого отнюдь нельзя исключить для упомянутых месторождений, например месторождение Лак расположено вблизи Пиренеев, где широко развиты поствулканические процессы. Однако накопление таких количеств сероводорода, какие имеются в месторождении Лак (порядка 100 млн. т), вообще говоря, вполне можно объяснить и как результат реакций между углеводородами и сульфатами: как показывают расчеты, при подтоке сульфатных вод в течение всего около 1 млн. лет к углеводородному скоплению размером с Лакскую залежь может образоваться требуемое количество сероводорода.

Азот в газах залежей (как и в газах подземных вод) генетически разнороден: часть его попадает туда из атмосферы через посредство инфильтрационных вод («воздушный» азот); часть образуется при разложении азотсодержащих органических веществ в породах, водах и нефтях («биогенный» азот); наконец, некоторая часть, возможно, имеет глубинное метаморфическое происхождение.

Для определения относительной доли азота разного происхождения в газах пользуются (по предложению В. П. Савченко) отношением количеств азота к аргону. Поэтому вопросы генезиса азота тесно связаны с генезисом аргона.

Аргон в литосфере (см. гл. X) может быть атмосферного происхождения или радиогенный. Атмосферный (воздушный) аргон попадает в газовые и газо-нефтяные залежи, как и воздушный азот, через посредство инфильтрационных вод. Доля аргона разного генезиса может быть определена по его изотопному составу.

Аргон представлен тремя изотопами — Ar^{40} , Ar^{38} и Ar^{36} , причем самый тяжелый изотоп резко преобладает над остальными. По данным Т. Хоуринга (1960) для атмосферного воздуха отношение $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36}$ равно 296, для всех же подземных газов, изученных этими авторами (44 пробы из разных районов США), данное отношение значительно выше — от 316 до 3770. В то же время содержание легкого изотопа Ar^{36} , определяемое по отношению $\text{Ar}^{38}/\text{Ar}^{36}$, весьма стабильно. Отсюда следует, что значительная доля Ar^{40} в газах газовых и газо-нефтяных залежей радиогенна (образовалась при радиоактивном распаде K^{40}). Зная отношение $\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36}$ для данного газа и атмосферы, легко подсчитать доли радиогенного и воздушного аргона в смеси.

Содержание радиогенного аргона в составе газа (Несмелова, Солдатова, 1967) предлагают определять по формуле

$$U = \left(1 - \frac{\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36}_{\text{возд}}}{\text{Ar}^{40}/\text{Ar}^{36}_{\text{орг}}}\right) n \cdot 10^4,$$

где U — концентрация радиогенного аргона в частях на 1 млн.; n — содержание всего аргона в % объемн. В качестве стандарта предлагается аргон современной атмосферы.

Большое количество определений содержания радиогенного аргона в различных природных газах в последнее время произведено Г. Вассербургом (Wasserburg, Mazar, Zartman, 1963) с сотрудниками, а в СССР Э. К. Герлингом, И. Н. Толстихиным и др. (1967). По данным этих авторов максимальное абсолютное и относительное содержания радиогенного аргона установлено в газовом месторождении Сан-Хуан (штат Нью-Мексико): абсолютное — 5580 частей на 1 млн., относительное — 99% общего количества аргона. Интересно, что содержание гелия в газе там в 11 раз больше, чем аргона. М. С. Гуревич (1968) отметил рост доли радиогенного аргона в составе всего аргона газовых залежей с увеличением возраста вмещающих пород. По материалам этого автора можно подсчитать, что содержание радиогенного аргона от общего аргона в кайнозойских залежах в среднем не более 25%, в мезозойских — не более 50%, а в палеозойских около 75%.

По данным З. Н. Несмеловой и К. С. Солдатовой для газовых и газо-нефтяных месторождений СССР высокие и аномально высокие концентрации радиогенного аргона приурочены обычно к зонам разрывных дислокаций, например (в скобках соответственно абсолютное и относительное его содержания): карбон месторождения Зачепиловка на Украине (840 частей на 1 млн. и 51% всего аргона), юра месторождения Андыген в Таджикистане (648 частей на 1 млн. и 39% всего аргона).

Располагая данными о количестве воздушного аргона (определенными по изотопному составу аргона), можно обоснованно рас-

считать и количество воздушного азота. Для этого используется отношение содержаний аргона и азота в атмосферном воздухе, равное 1,19/100. Зная отношение содержания воздуха азота к общему содержанию азота в исследуемом газе, и деля это отношение на вышеприведенную константу, можно вычислить содержание в данном газе (процент в составе общего количества азота) воздушного азота. Остальная часть азота представлена главным образом азотом органического происхождения с некоторой (?) примесью эндогенного и иногда обозначается как «безаргонный азот».

Содержание «безаргонного» азота в газах газовых и газо-нефтяных залежей обычно превышает содержание воздушного азота, часто достигая 80—90, а иногда даже 100%. Совершенно очевидно, что подавляющая часть этого «безаргонного» азота является там биогенной.

Некоторый дополнительный свет на генезис азота в газовых и газо-нефтяных залежах проливают данные по изотопному составу азота (рис. 84). Природные газы (т. е. газы из залежей) относительно обеднены тяжелым изотопом N^{15} .

Это явление может быть объяснено фракционированием изотопов при распаде азотистых органических соединений, причем, в соответствии с общим правилом, в газообразное состояние в виде N_2 предпочтительно переходит более легкий изотоп азота.

Происхождение гелия (см. гл. X), всегда однородно. Всегда радиогенный гелий представляет интерес с точки зрения определения возраста газовых ассоциаций. В. П. Савченко, А. Л. Козловым, М. Н. Митиным и другими исследователями предложены формулы расчета возраста газов, базирующиеся на содержании в последних гелия.

Формула, предложенная А. Л. Козловым (1950) для определения возраста ассоциации свободных газов, образующих газовую залежь, имеет следующий вид:

$$t = \frac{He}{Ar} \cdot 25, \text{ млн. лет,}$$

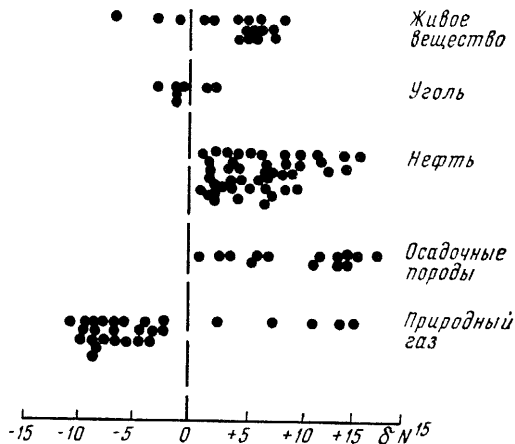


Рис. 84. Изотопный состав азота в природных органических веществах (Хоуринг, 1960).

$$\delta = \frac{(N^{15}/N^{14})_x - (N^{15}/N^{14})_c}{(N^{15}/N^{14})_c} \cdot 1000$$

Стандарт — атмосферный азот (нулевая линия на рисунке).

где t — время существования данной ассоциации (залежи) газов;
 He — гелий в составе газов в % объемн.;
 Ar — воздушный аргон в составе газов в % объемн.

В этой формуле, как и в других, за основу взято среднее значение радиоактивности пород, обеспечивающей образование гелия. В действительности радиоактивность пород может существенно отклоняться от средней, и потому применение подобных формул может давать ошибочные результаты.

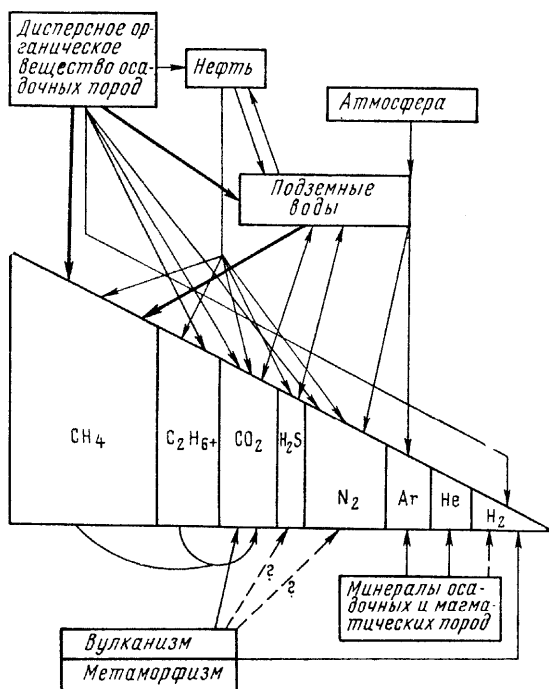


Рис. 85. Схема формирования химического состава газовых залежей.

Происхождение водорода, иногда встречающегося в газах из газовых и газо-нефтяных залежей и контактирующих с ними вод, в тех случаях, когда водород не является артефактом (см. гл. X), либо органическое, либо глубинное. Выделение свободного водорода при некоторых химических превращениях органических веществ в осадочной толще вполне возможно, хотя детали этих процессов пока недостаточно ясны. В пользу водородного характера и органического генезиса основных количеств водорода, определенного в газах мезозойских отложений Западной Сибири, свидетельствуют материалы О. Л. Нечаевой, установившей статистические связи

водорода со стратиграфическими комплексами и зонами, обогащенными органическим веществом и нефтяными углеводородами.

Изложенное в данном параграфе схематически суммировано на рис. 85.

§ 4. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РАЗРУШЕНИЯ И РАССЕИВАНИЯ ГАЗОВЫХ СКОПЛЕНИЙ

Разрушение скоплений газа происходит путем химического (и биохимического) разложения составляющих их компонентов или в результате физико-химических и физических процессов утечки газов в окружающую среду.

Разрушение углеводородных газов происходит при их окислении кислородом и, главным образом, растворенными в подземных водах сульфатами, подобно тому, как это происходит с нефтяными углеводородами (см. гл. VI). На окисление 1 г метана требуется 6 г сульфат-иона. Время полного окисления газовой залежи зависит от размеров и формы последней, от содержания в воде сульфатов, от скорости подземного водного потока, а также от термодинамических и некоторых других условий.

Согласно расчетам А. А. Карцева, минимальные сроки полного окисления газовых (метановых) залежей с запасами 10 млрд. м³ в зависимости от скорости движения и сульфатности вод изменяются в пределах от 60 млрд. до 6 тыс. лет.

По имеющимся данным окисление метана сульфатами может идти только биохимическим путем. Между тем известно, что бактерии-десульфаторы не могут развиваться при температуре выше 90° С, при минерализации вод выше 200 г/л и при величинах рН среды менее 5. Существуют, по-видимому, и другие ограничивающие (тормозящие) условия.

Особенно важное значение имеет температурный фактор. Учитывая невозможность абиогенного окисления сульфатами газовых (метановых) залежей, следует полагать, что при температурах выше 90° С они полностью защищены от этого вида разрушения.

В процессе окисления метана и его гомологов газовые (и газо-нефтяные) залежи могут обогащаться углекислым газом, может идти также остаточное накопление азота и инертных газов.

Углекислый газ может реагировать с закисью железа, некоторыми нестойкими сульфидами, а также и с силикатами, находящимися в породах и водах, давая различные карбонаты.

Сероводород связывается главным образом окисным железом, а отчасти и органическими веществами, образуя сульфиды и сернистые органические соединения (см. гл. VI и IX).

Азот, аргон, гелий и другие инертные газы остаются химически неизменными.

Помимо процессов химического разрушения, газы теряются залежами путем растворения в контактирующих водах, сорбции вмещающими породами и, наконец, диффузии, а подчас, и фильтрации в окружающую среду. В воды переходят в первую очередь наиболее растворимые газы — двуокись углерода и сероводород, но затем также и углеводороды (табл. 52).

Вопрос о рассеивании газов из залежей путем диффузии весьма сложен. При изучении диффузии газов из их скоплений в толщах горных пород следует учитывать возможную нестационарность процесса. Если в толще пород образовалось какое-либо скопление газа, то потребуются определенное время, чтобы диффузионный газовый поток дошел до атмосферы. После того, как первые порции газа дойдут до какого-либо горизонта, поток будет нарастать, пока не станет стационарным. В табл. 53 приведены расчеты времени, необходимого для достижения некоторой доли (0,2; 0,5; 0,95) стационарности диффузионного потока Q при различных значениях коэффициентов диффузии D и расстояниях H , на которых происходит диффузия.

Таблица 53

Время, необходимое для достижения стационарности диффузионного потока вещества, млн. лет (Соколов, 1966)

D , см ² /сек	0,2 Q		0,5 Q		0,95 Q	
	H , км		H , км		H , км	
	1	10	1	10	1	10
$n \cdot 10^{-7}$	120	12 000	370	37 000	1 600	160 000
$n \cdot 10^{-8}$	1200	120 000	3700	370 000	16 000	1 600 000

Как видно, при расстояниях порядка 10 и даже 5 км достижение стационарности потока для пород с малой диффузионной проницаемостью геологически нереально.

Для тех случаев, когда достигается стационарность потока, В. А. Соколовым, П. Л. Антоновым и некоторыми другими исследователями проводились расчеты времени дегазации залежей. В табл. 54 приводятся некоторые результаты расчетов, выполненных, исходя из условного гидростатического давления в залежах на различных глубинах, мощности песчаного газосодержащего пласта 10 м, его пористости 20% и сорбционной емкости покрывающих пород 2%.

При оценке материалов, представленных в табл. 54, надо заметить, что выбор величин диффузионных параметров, соответствующих реальным природным условиям газовых и газо-нефтяных залежей и их покрывок, весьма затруднителен. Следует полагать, что скоп-

ления газа формируются прежде всего там, где имеются покрышки с минимальной проницаемостью, включая диффузионную. Поэтому, из величин D в табл. 54 наиболее правильно выбрать среднюю и правую (т. е. $n \cdot 10^{-7}$ и $n \cdot 10^{-8}$). Но, как видно из табл. 53, при D , равном $n \cdot 10^{-8}$, стационарность диффузионного газового потока практически не достигается. Следовательно, надо остановиться на величине, равной $n \cdot 10^{-7}$. К величинам, приведенным в табл. 54, надо прибавить отрезки времени, необходимые для достижения стационарности потока (табл. 53). В таком случае будем примерно иметь время полной дегазации залежи: для глубины 1 км — 150 млн. лет, для глубины 2 км — около 300 млн. лет, для глубины 3 км — около 450 млн. лет и для глубины 4 км — более 600 млн. лет. Исходя из полученных чисел, можно считать, что залежи кайнозойского возраста не могли полностью (и даже более, чем на половину) рассеяться в результате диффузии, из меловых и юрских залежей могли исчезнуть таким путем лишь очень неглубоко залегающие, в отложениях карбона и девона могли уже полностью рассеяться скопления газа до глубины порядка 2 км, наконец, сохранение залежей (при отсутствии их пополнения) в породах нижнего палеозоя мало вероятно даже на глубинах около 3 км.

Однако природные условия очень сложны, и в приведенных расчетах приняты во внимание далеко не все факторы. Выше (см. гл. X) говорилось о явлениях затухания диффузии. Поэтому в действительности диффузионная проницаемость покрышек с течением времени может снизиться до нуля и рассеивание газов путем диффузии практически прекратится.

С другой стороны, как отмечалось выше, диффузия не единственный механизм рассеивания газов из залежей. На определенных участках пути газового потока могут встретиться каналы, по которым возможна фильтрация газа, а также условия для выделения газа из раствора и дальнейшего всплывания в воде. При таком положении дегазация залежи может протекать сравнительно быстро. Но оценить количественно реальную роль таких процессов сейчас почти невозможно, так как для этого надо знать диффузионные и фильтрационные параметры каждого участка (даже очень небольшого) всего блока пород над залежью причем не только современные, но и за всю историю существования залежи.

Таблица 54

Время, за которое теряется весь метан из его залежи, млн. лет
(Соколов 1966)

Глубина, км	Коэффициент диффузии D , см ² /сек		
	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
1	3,17	31,7	317
2	6,34	63,4	634
3	9,51	95,1	951
4	12,68	128,8	1268

Так или иначе, процессы рассеивания газовых скоплений в тех или иных масштабах идут: одни залежи полностью исчезают, другие без особо больших потерь сохраняются весьма длительное время.

§ 5. ГАЗОРАСТВОРЕННЫЕ НЕФТИ

Газорастворенные нефти (конденсаты) представляют собой особые образования, накладывающие определенный отпечаток на геохимическую характеристику очень многих газовых залежей. От «нормальных» нефтей они отличаются незначительным содержанием или отсутствием в их составе тяжелых фракций (смола, масел) и преобладанием наиболее легких нефтяных компонентов, что обусловлено растворяющей способностью газов.

Надо заметить, что характеристика состава газорастворенных нефтей, по сравнению с соответствующими фракциями «нормальных» нефтей, менее точна и определена. Это связано (как и для попутных нефтяных газов), во-первых, с фазовыми переходами в условиях пласта (в случае, например, газовых залежей с нефтяной оторочкой), во-вторых, с процессами выпадения нефтяных компонентов из газового раствора при разработке и отборе проб.

В табл. 55 приводится состав некоторых типичных газорастворенных нефтей.

Таблица 55

Химический состав газорастворенных нефтей

Месторождение, возраст	Выход фрак- ций до 250°С, %	Содержание, %		
		аренов	пафенов	парафи- нов
Карадаг, плиоцен . . .	86	12	41	47
Ленинградское, альб . .	93	19	37	44
Майкопское, апт	84	33	27	40
Газли, неоком	96	34	21	45
Шебелinka, пермь . . .	94	15	25	60

Геохимические закономерности размещения газорастворенных нефтей различного состава в недрах изучены еще довольно слабо. Обширные материалы по этому вопросу получены в результате исследований В. А. Чахмахчева в Западном Предкавказье. На рис. 86 показано изменение состава газорастворенных нефтей в зависимости от давлений в газоконденсатных залежах Каневско-Челбасской зоны.

По данным В. А. Чахмахчева и некоторых других исследователей следует, что на формирование химического состава газорастворенных нефтей решающее влияние оказывают такие факторы, как

состав родоначальных «нормальных» нефтей, соотношения масс нефтей и газов, термодинамические условия в пластах. Приведенный выше график (рис. 86) достаточно ясно свидетельствует о роли давления: чем выше давление, тем (при прочих равных условиях) более высокомолекулярные компоненты нефтей и тем большие количества ароматических углеводородов могут переходить в газорастворенное состояние и удерживаться в нем. При этом может несколько снижаться общее содержание растворенной нефти в газах.

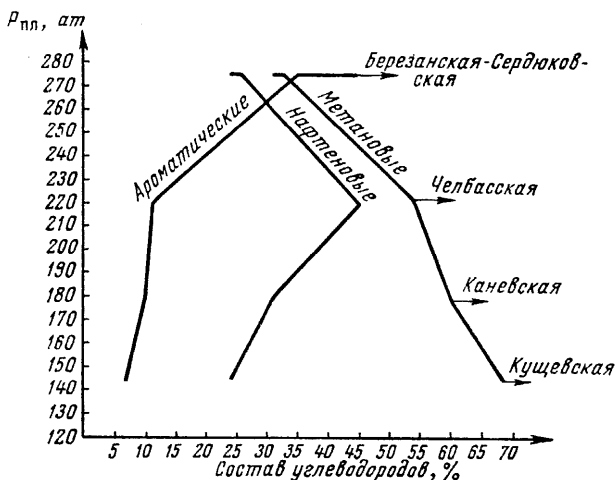


Рис. 86. График изменения группового химического состава газорастворенных нефтей Западного Предкавказья в зависимости от пластовых давлений газовых залежей по В. А. Чахмахчеву (Федоров, Чахмахчев, Яковлев, 1968).

Вопрос о влиянии состава родоначальных нефтей несколько сложнее, так как не вполне ясно, на какой стадии развития происходит размежевание газорастворенных нефтей от «нормальных». Возможно, это обособление происходит уже в самом начале эмиграции нефти из очага ее образования, при превращениях автохтонных органических компонентов. Но во всяком случае можно говорить об общем типе родоначального органического вещества и для газорастворенных и для «нормальных» нефтей. Это подтверждается также материалами В. А. Чахмахчева, например графиками, приведенными на рис. 87. Там ясно видно, что нефти мезозойских горизонтов Западного Предкавказья ближе к конденсатам того же возраста, чем к нефтям палеогена и неогена.

В случаях, когда в пределах единой газо-нефтяной залежи газовая часть содержит растворенную нефть, наблюдаются некоторые закономерные соотношения между составом газорастворенной нефти

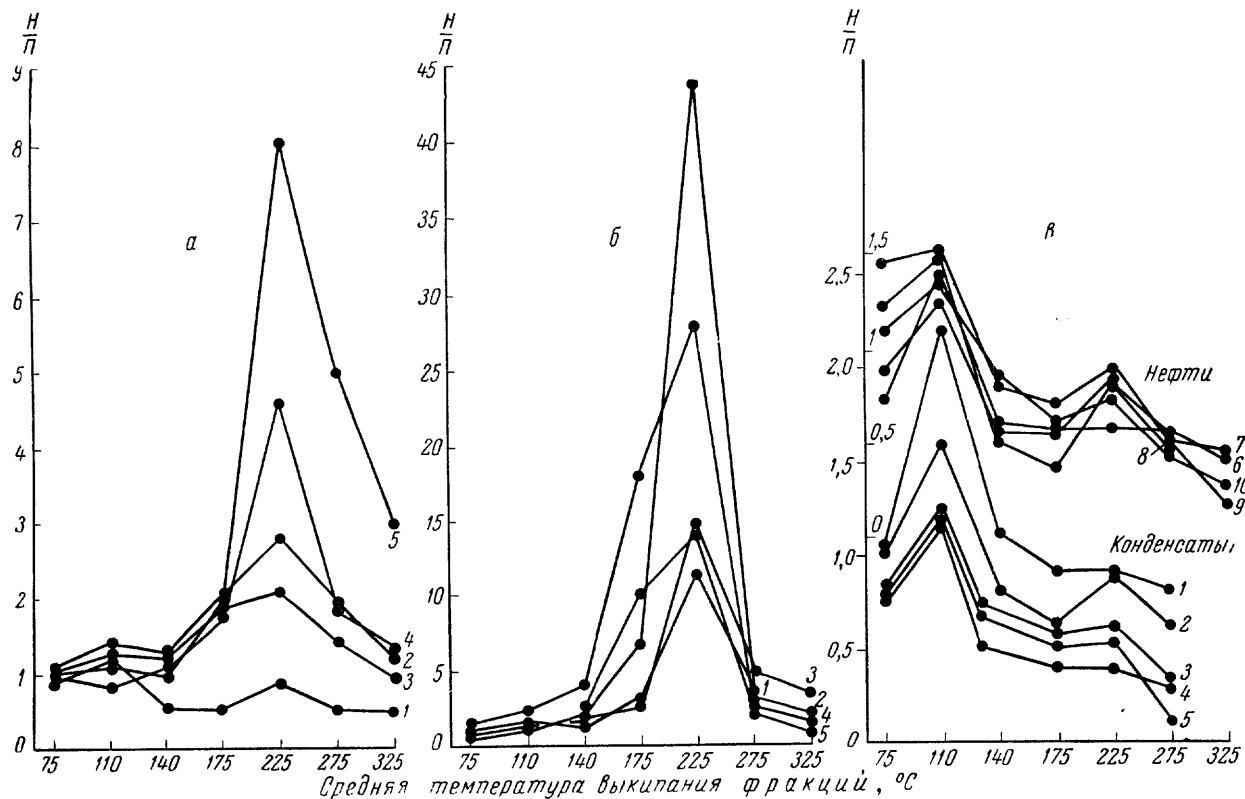


Рис. 87. Зависимость количественных соотношений между нефтянами и парафинами от температуры выкипания фракций в нефтях Западного Предкавказья по В. А. Чахмахчеву (Федоров, Чахмахчев, Яковлев, 1968).

а — нефти палеоценовых залежей; б — нефти миоценовых залежей; в — нефти и конденсаты мезозойских залежей; цифры 1, 2, 3 и т. д. означают отдельные месторождения.

и составом жидкой нефти. Так, по данным И. П. Чаналы в газорастворенных нефтях газо-нефтяных залежей Средней Азии содержание парафиновых углеводородов выше, чем в жидких, а содержание ароматических, наоборот, ниже.

Упомянутый исследователь на материалах среднеазиатских месторождений установил также некоторые особенности распределения газорастворенных нефтей внутри залежей: содержание растворенной нефти в газе увеличивается от сводовой к приконтурной части залежи, параллельно растет содержание в газорастворенной нефти аренов и сернистых соединений, в значительной части представленных меркаптанами.

НЕФТЕГАЗОПОИСКОВАЯ ГЕОХИМИЯ

Предметом нефтегазопроисковой геохимии являются геохимические критерии оценки перспектив (прогнозов) нефтеносности и газосности, геохимические показатели и признаки залежей нефти и газа и вопросы применения этих критериев (показателей и признаков) при поисках нефти и газа.

Можно выделить два главных направления или две ветви нефтегазопроисковой геохимии, связанные с различными видами поисковых работ. Первая ветвь связана с этапом предварительных поисков и с работами по сравнительной оценке перспектив нефтегазосности частично разведанных крупных районов. Соответствующие геохимические исследования направлены на выявление нефтегазосных толщ, нефтегазопроизводивших пород, условий формирования и сохранения скоплений нефти и газа в тех или иных районах и комплексах пород. На этой основе возможна и количественная оценка перспектив нефтегазосности: предложены геохимические методы подсчета прогнозных запасов нефти и газа.

Вторая ветвь нефтегазопроисковой геохимии связана с этапом детальных поисковых работ. При выборе и подготовке площадей для глубокого поискового бурения задача геохимических исследований состоит в основном в прогнозах наличия залежей нефти и газа на глубине по данным съемок и изучения разрезов неглубоких скважин. При глубоком поисковом бурении и опробовании перспективных горизонтов нефтегазопроисковая геохимия занимается выявлением проходимых скважинами нефтегазосных пластов, а также прогнозированием наличия и положения залежей по данным водяных скважин.

Существенное значение имеют также такие специальные разделы нефтегазопроисковой геохимии, как прогнозы качества нефтей и газов, корреляция разрезов по составу нефтей и битумоидов.

Следует заметить, что в арсенале нефтегазопроисковой геохимии имеется ряд показателей, не имеющих прямого отношения к геохимии нефти и газа (главным образом гидрогеохимических).

§ 1. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ОЦЕНКЕ ПЕРСПЕКТИВ НЕФТЕГАЗОСНОСТИ

Выявление нефтегазосных толщ. Важной задачей на предварительном этапе нефтегазопроисковых работ в новых районах или в неизученных интервалах разреза (нефтегазосность которых еще не

установлена) следует считать выявление нефтегазоносных толщ. Геохимические исследования играют в этом большую роль при отсутствии видимых нефтегазопроявлений: их задача — выявлять *микронепфтегазопроявления*.

Геохимический метод выявления нефтеносных толщ базируется на обнаружении в составе органических компонентов пород веществ нефтяного типа, т. е. аллохтонных органических веществ. Эти критерии дополняются еще такими, как резко повышенное содержание в водах растворенных органических компонентов и гомологов метана. В случае газоносных толщ основное значение приобретает высокая насыщенность вод и пород углеводородными газами (растворенными, сорбированными и др.).

Наличие нафтидов любого типа, в том числе различных эпинафтидов и родственных им веществ (см. гл. VII), свидетельствует о нефтеносности, существующей сейчас или существовавшей в прошлом. Формы нахождения нафтидов и взаимоотношения их с окружающими породами по данным геологических и петрографических наблюдений могут указывать, является (или являлась) ли нефтеносность данного комплекса пород постоянной или спорадической, сингенетичной или эпигенетичной, результатом боковой или вертикальной миграции и т. п.

Наличие эпинафтидов, являющихся высокометаморфизованными продуктами превращения и распада нефтей, — керитов и антраксолитов (асфальтоидов), можно расценивать, как след прошлой нефтеносности данной толщи пород, а именно нефтеносности, разрушенной процессами катагенеза и метаморфизма. Поэтому присутствие эпинафтидов высоких степеней метаморфизации следует считать неблагоприятным признаком при оценке перспектив нефтеносности, хотя оно не исключает полностью положительной оценки, так как в некоторых случаях возможно проникновение нефти позднейшей генерации в данную толщу пород.

Таким образом, степень метаморфизации органических компонентов осадочных пород может быть использована также в качестве показателя условий сохранения нефтяных залежей.

Выявление нефтегазопроизводивших отложений. Нефтегазопроизводящие свойства пород следует оценивать на основе изучения характера органических компонентов, их распределения в породах, взаимоотношений этих веществ с минеральной средой, выяснения их истории, стадии их изменения. При этом важен исторический подход: выявление *нефтегазопроизводивших* пород, которые в настоящее время уже могут не быть *нефтегазопроизводящими*. Для практической оценки перспектив нефтегазоносности важно именно первое, более широкое, понятие, введенное Н. Б. Вассоевичем, так как нефтяные и газовые скопления могут продолжать существовать, когда процессы нефтегазообразования уже прекратились (например, палеозойские залежи Волго-Уральской области).

Процессы эмиграции нефти (протомикронефти) протекают широко при определенных термодинамических условиях, при достижении органическим веществом определенной стадии катагенного превращения (см. гл. III), а те или иные толщи и свиты могут залежать в разных частях бассейна на разных глубинах и в зонах разных температур. Ввиду этого точнее говорить о нефтепроизводивших породах или отложениях, а не свитах: одна и та же свита на одних

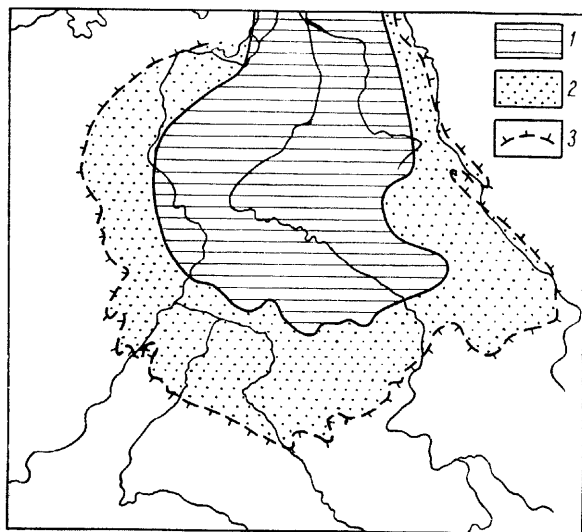


Рис. 88. Схематическая карта распространения нефтепроизводивших отложений мезозоя Западно-Сибирской плиты (по А. Э. Конторовичу, П. А. Трушкову и А. С. Фомичеву, с изменениями).

1 — земли нефтепроизводившие; 2 — земли нефтенепроизводившие; 3 — границы современного распространения отложений мезозоя.

участках могла быть нефтепроизводящей, а на других нет. В качестве примера можно указать нижнемеловые свиты Западной Сибири (рис. 88).

В числе основных геохимических методов диагностики нефтепроизводивших отложений следует назвать метод С. Г. Неручева (дополненный методикой углететрографического изучения органического вещества И. И. Аммосова), и недавно предложенный метод А. Э. Конторовича.

В основе метода С. Г. Неручева находится его диагностика аллохтонных битумоидов (см. гл. III). Если породы не содержат аллохтонных битумоидов (и высших эпинафтидов), то они никогда не были нефтепроизводившими, если же содержат, то могут быть два варианта ответа. Первый: если органическое вещество данных пород

не достигло среднебуроугольной стадии изменения (соответствующей углям марки Б₂), то аллохтонные битумоиды эпигенетичны данным породам и мигрировали из подстилающих или каких-либо иных отложений. Второй: если органическое вещество находится на среднебуроугольной или более высокой стадии метаморфизма, породы могут быть отнесены к категории нефтепроизводивших. Правда, и в этом последнем случае битумоиды возможно эмигрировали из других комплексов отложений. Но эта неясность должна быть устранена в результате наблюдений над закономерностями распространения аллохтонных битумоидов: наличием или отсутствием связей с зонами трещиноватости и стратиграфическими контактами, взаимоотношениями между органическим веществом проницаемых и непроницаемых пород и др.

В основе метода А. Э. Конторовича лежит уравнение, характеризующее закономерность изменения содержания гетероэлементов в битумоидах по разрезу нефтепроизводивших пачек глинистых пород (см. гл. III). Если это уравнение соблюдается, то соответствующая пачка относится к нефтепроизводившим.

Среди прочих геохимических критериев выявления нефтепроизводивших отложений заслуживает внимания коэффициент нечетности высших нормальных парафинов, предложенный Э. Брэйем и Э. Эвансом (см. гл. III). В нефтепроизводивших отложениях величина данного параметра примерно равна соответствующему коэффициенту нефтей и меньше, чем других пород. Однако сами авторы признают, что один только этот признак не может быть использован для диагностики.

Имеются также геохимические критерии нефтепроизводивших отложений, базирующиеся на изучении минеральной части породы, например, восстановительная емкость пород и содержание сульфидной серы. Эти показатели могут иметь лишь самое общее и ориентировочное значение и гораздо менее надежны, чем критерии, основанные на изучении органических компонентов.

В то же время характеристика минеральной части пород может служить вспомогательным показателем. Так, по данным М. В. Боровской между битумоидным коэффициентом и восстановительной емкостью минеральной части пород (см. гл. IX) существует прямая зависимость. Резкое отклонение от установленных для данного комплекса пород средних величин степени битуминозности органического вещества в сторону увеличения при сравнительно невысоких восстановительных емкостях, по-видимому, следует обычно связывать с обогащением породы аллохтонным битумоидом. Таким образом, этот показатель может подкрепить в некоторых случаях другие свидетельства о наличии автохтонных (и паравтохтонных?) битумоидов в породе.

До сих пор весьма дискуссионен вопрос о существовании особых г а з о производивших отложений, не продуцировавших нефти (в то

же время любая нефтепроизводящая порода была и газопроизводящей). Ряд исследователей приводит убедительные аргументы в пользу того, что породы с чисто гумусовым типом дисперсного органического вещества так же, как и гумусовые угли, способны продуцировать лишь метан с небольшим количеством его ближайших гомологов и, следовательно, быть только газопроизводящими. Признаками таких отложений должны, в таком случае, быть: генетический тип органического вещества и большая концентрация сорбированного метана.

Количественная оценка перспектив нефтегазоносности. На базе своих методов диагностики нефтепроизводящих отложений («нефтепроизводящих свит» по терминологии авторов) С. Г. Неручев (1962) и А. Э. Конторович (1967) разработали также методику количественной оценки перспектив нефтеносности. Генетический метод оценки прогнозных запасов нефти, предложенный С. Г. Неручевым, состоит в следующем. Считая, что до эмиграции микронепти битумоид нефтепроизводящих отложений был примерно такого же состава, что и битумоид отложений, не продуцировавших нефти, но находящихся примерно на той же стадии катагенеза, и зная состав остаточного автохтонного битумоида и эмигрировавшей микронепти, по уравнениям материального баланса можно определить количество битумоида (микронепти), эмигрировавшего из органического вещества. Это количество или *коэффициент эмиграции* (автор метода называет его «коэффициентом нефтеотдачи», что неудачно, так как этот термин принят при разработке залежей) представляет собой выраженное в процентах отношение количества эмигрировавшего битумоида (микронепти) к первоначальному содержанию битумоида в породе. При этом необходимо, чтобы породы, в которых определяется состав битумоидов, были отобраны примерно с одинаковых глубин (см. гл. III).

Определение коэффициента эмиграции можно произвести, располагая соответствующими данными, по следующим уравнениям материального баланса:

$$100C_{\text{исх}} = (100 - k)C_{\text{ост}} + kC_{\text{эм}},$$

$$100H_{\text{исх}} = (100 - k)H_{\text{ост}} + kH_{\text{эм}},$$

$$100(O + N + S)_{\text{исх}} = (100 - k)(O + N + S)_{\text{ост}} + k(O + N + S)_{\text{эм}},$$

$$100M_{\text{исх}} = (100 - k)M_{\text{ост}} + kM_{\text{эм}},$$

$$100УВ_{\text{исх}} = (100 - k)УВ_{\text{ост}} + kУВ_{\text{эм}},$$

где $C_{\text{исх}}$, $H_{\text{исх}}$, $(O + N + S)_{\text{исх}}$, $M_{\text{исх}}$, $УВ_{\text{исх}}$ → — содержание углерода, водорода, суммы кислорода, азота и серы, масел и углеводородов в исходном автохтонном битумоиде нефтепроизводящих отложений при эмиграции микронепти (в %);

$C_{\text{ост}}, H_{\text{ост}}, (O + N + S)_{\text{ост}}, M_{\text{ост}}, UB_{\text{ост}} \rightarrow$ — содержание углерода, водорода, суммы кислорода, азота и серы, масел и углеводородов в остаточном автохтонном битумоиде нефтепроизводивших пород после эмиграции микронепти (в %);

$C_{\text{эм}}, H_{\text{эм}}, (O + N + S)_{\text{эм}}, M_{\text{эм}}, UB_{\text{эм}}$ — содержание углерода, водорода, суммы кислорода, азота и серы, масел и углеводородов в эмигрировавшей микронепти (в %);

k — коэффициент эмиграции микронепти из нефтепроизводивших пород.

Он определяется по формуле

$$k = \frac{(100C_{\text{пек}} - C_{\text{ост}})}{C_{\text{эм}} - C_{\text{ост}}}$$

и по аналогичным формулам, где вместо C фигурируют $H, O + N + S, M$ и UB .

Располагая данными о величине коэффициента эмиграции микронепти и суммарном количестве остаточных автохтонных битумоидов в нефтепроизводивших отложениях, можно определить количество нефти, эмигрировавшей из этих пород, миграция и аккумуляция которой обусловила формирование залежей.

Определение суммарного количества остаточного автохтонного битумоида производится по следующей формуле:

$$Q_{\text{ост}} = \frac{V_{\text{мл}} \gamma_{\text{мл}} c}{100},$$

где $Q_{\text{ост}}$ — суммарное количество остаточного автохтонного битумоида нефтепроизводивших отложений в пределах зоны, в которой шли процессы эмиграции микронепти;

$V_{\text{мл}}$ — объем нефтепроизводивших пород;

$\gamma_{\text{мл}}$ — плотность нефтепроизводивших пород;

c — среднее содержание автохтонного битумоида в породах (в %).

В конечном счете количество нефти, эмигрировавшей из нефтепроизводивших отложений, определится следующим образом:

$$Q_{\text{эм}} = \frac{k Q_{\text{ост}}}{100 - k}.$$

Это величина и определяет по существу размеры суммарных запасов как открытых, так и еще не открытых месторождений в пределах бассейна. Если часть запасов уже разведана, то величина прогнозных запасов (неоткрытых месторождений) определится как разность между количеством нефти, эмигрировавшей из нефтепроизводивших пород ($Q_{\text{эм}}$), и количеством нефти в открытых месторождениях.

По А. Э. Конторовичу прогнозные запасы нефти и газа определяются несколько иным образом. Для нефтепроизводивших толщ,

выявленных в соответствии с описанной выше закономерностью (см. гл. III), определяется количество эмигрировавших битумоидов по формуле

$$q = \frac{2dbS\rho}{\gamma - \nu t_{эм}} \ln \left(1 + \frac{L}{2\beta} \right),$$

где q — количество битумоидов, эмигрировавших из данной пачки глинистых пород;
 L — мощность пачки;
 S — площадь распространения пачки в пределах развития процессов эмиграции битумоидов;
 ρ — плотность пород;
 b — среднее содержание битумоидов;
 $\nu t_{эм}$ — содержание гетероэлементов в аллохтонных битумоидах.

Для установления факта эмиграции из пород газообразных углеводородов А. Э. Конторович предлагает сравнивать настоящее их содержание в породах с расчетным количеством, которое должно было образоваться в ходе метаморфизма органического вещества.

Для толщи мощностью H , содержащей органический углерод $C_{орг.}$ (в %), количество образовавшихся углеводородных газов $\Delta M_{УВ_{1-2}}$ может быть рассчитано по формуле

$$\Delta M_{УВ_{1-2}} = \frac{1 - \kappa_{1-2}}{\kappa_{1-2}} \gamma_{1-2} \rho H \frac{C_{орг.}}{C_2^*} \cdot 10^4,$$

где ρ — плотность пород;
 κ_{1-2} — доля органического вещества, оставшегося после образования летучих продуктов карбонизации от стадии 1 до стадии 2;
 γ_{1-2} — доля углеводородных газов в составе летучих продуктов карбонизации;
 C_2^* — содержание органического углерода в горючей массе органического вещества на стадии 2 (в %).

Описанные методы оценки прогнозных запасов нефти и газа базируются на определении масштабов нефтегазообразования и нефтегазонакопления, но совершенно не учитывают процессы разрушения углеводородов, которые могут уничтожать огромные количества последних. Поэтому рассмотренные методы дают в сущности лишь величины максимальных прогнозных запасов.

Метод оценки прогнозных запасов нефти и газа с учетом баланса нефтегазонакопления и нефтегазоразрушения на основе палеогидрогеологического анализа разработан А. А. Карцевым и С. Б. Вагиным [1966].

Выяснение условий формирования нефтяных и газовых залежей. При оценке перспектив нефтегазонаосности представляет определенный интерес вопрос, с какими именно нефтегазопроизводившими

толщами и очагами нефтегазообразования связаны залежи в известных нефтегазоносных комплексах. Ответ на него влияет на направление поисковых работ, хотя бы потому, что распространение различных возможно нефтегазопроизводивших пород неодинаково. Для решения такого вопроса можно привлекать сопоставление геохимических характеристик соответствующих нефтей и органических компонентов пород. О сходстве конкретных нефтей с органическим веществом конкретных комплексов отложений говорилось в гл. III. Г. Х. Дикенштейном, К. Ф. Родионовой и О. П. Четвериковой показаны подобные явления для нефтей и органического вещества пород юры и мела Туркмении, что очень важно, так как до сих пор было много высказываний в пользу эпигенетичного характера нефтегазоносности меловых отложений указанной территории.

Использование геохимических критериев для выяснения условий формирования нефтяных и газовых залежей может базироваться также и на сопоставлении геохимических характеристик различных нефтей между собой. Так, например, сравнение нефтей среднемиоценовых и нижнемеловых отложений Восточного Предкавказья согласно М. Ф. Двали, приводит к выводу, что степень метаморфизации нефтей вторых по сравнению с нефтями первых столь высока, что, мигрируя вверх по разрезу из нижнемеловых толщ, эти нефти никак не могли бы дать начало скоплениям в среднемиоценовых образованиях. Следовательно, в этом случае нельзя предполагать формирование нефтяных залежей в миоценовых отложениях в результате миграции нефти из нижнемеловых горизонтов.

В качестве примера иного рода можно рассмотреть степень превращения нефтей верхнего и нижнего отделов продуктивной толщи Азербайджана, взяв как показатель превращенности содержание ароматических углеводородов в легких фракциях (см. гл. VI). Вниз по разрезу продуктивной толщи Азербайджана увеличивается плотность нефтей и одновременно содержание аренов (и парафинов) в бензинах. В нижнем отделе толщ встречаются нефти с бензинами, содержащими более 10% аренов, тогда как в верхнем отделе содержание последних не превышает 5% (рис. 89). Таким образом, если изменение углеводородного состава бензинов по разрезу здесь отвечает обычной закономерности, связанной с процессами термokatалитических превращений нефтей, то изменение плотности (и фракционного состава) нефтей имеет аномальный характер. Крайне легкие нафтеновые нефти с нафтеновыми бензинами (до 78% нафтен в бензине), залегающие в верхних горизонтах, можно считать лишь продуктами миграционной дифференциации исходной нефти. Гораздо большая превращенность, характерная для нефтей нижнего отдела (до 55% парафинов в бензинах против 10—15% и др. признаки), указывает на то, что обособление верхних нефтей от нижних произошло сравнительно давно (Андреев, Богомоллов и др., 1958).

Таким образом, залегание более плотных нефтей с более метаморфизованными бензинами ниже менее плотных нефтей с бензинами относительно слабой степени метаморфизации указывает на формирование верхних залежей в результате вертикальной миграции.

При формировании залежей путем длительной боковой миграции разная степень метаморфизации нефтей, залегающих на различных

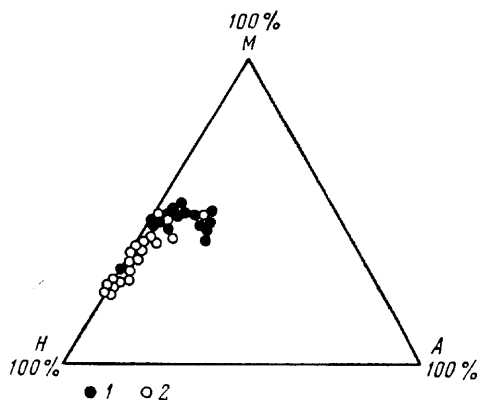


Рис. 89. Состав бензинов нефтей Апшеронского п-ова по А. А. Карцеву (Андреев, Богомолов и др., 1958).

1 — нижний отдел; 2 — верхний отдел.

расстояниях от очагов нефтеобразования по А. А. Карцеву, 1959 г., может служить критерием длительности процесса образования залежей. Более метаморфизованные нефти в этом случае должны располагаться ближе к источникам питания. Соответствующие закономерные изменения нефтей по площади пластов сами могут указывать на роль боковой миграции и на ее направление.

Выявлены некоторые возможности геохимического изучения условий формирования газовых залежей. Выше (см. гл. XI) упоминались случаи роста сухости газов, а также изменения изотопного состава газов по направлению их миграции.

Выявлены некоторые возможности геохимического изучения условий формирования газовых залежей. Выше (см. гл. XI) упоминались случаи роста сухости газов, а также изменения изотопного состава газов по направлению их миграции.

§ 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ПОИСКАХ ОТДЕЛЬНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА

При поисках отдельных залежей и месторождений нефти и газа геохимические исследования проводятся в трех направлениях:

1. Исследование осадочной толщи, перекрывающей предполагаемые залежи.

2. Исследование водоносных участков тех пластов, которые возможно содержат залежи.

3. Исследование самих нефтегазоносных пластов (в случае отсутствия видимых нефтегазопроявлений при проходке их буровыми скважинами).

Исследования, проводящиеся в первых двух направлениях, позволяют обнаруживать геохимические ореолы залежей, образуемые главным образом рассеянными углеводородами, а в последнем представляет, в сущности, просто особый способ геохимического опробования залежей.

Исследование осадочной толщи, перекрывающей предполагаемые залежи. Эти геохимические исследования заключаются главным образом в определении рассеянных газообразных углеводородов, мигрирующих из газо-нефтяных залежей к дневной поверхности. Первоначально такие исследования проводились в подпочвенных и даже почвенных горизонтах и поэтому получили название *газо-во-й съемки*. В последнее время изучаются также газы относительно глубоко залегающих пластов, вплоть до непосредственно перекрывающих нефтегазоносные, и название «съемки» для подобных работ уже не подходит.

Особый случай представляют исследования в море и других водоемах с целью обнаружения подводных газовых выходов.

Поисковые газогеохимические исследования обычно проводятся на геологически и геофизически изученных площадях с целью прогноза наличия залежей на глубине. Определяется содержание углеводородов в подпочвенном воздухе и углеводородных газов в породах определенных горизонтов (сорбированных, поглощенных). Образцы пород отбираются либо из специально пробуренных мелких скважин, либо из имеющихся скважин разного назначения (сейсмических, структурных).

В результате миграции из газо-нефтяных скоплений, главным образом путем диффузии (но также и в иной форме — см. главы X, XI), в покрывающей толще вплоть до подпочвенных горизонтов концентрации углеводородных газов могут аномально повышаться: образуются *газовые аномалии*. Какое-то количество газообразных углеводородов, обусловленное сингенетичным газообразованием в породах, почвах, болотах и т. п., всегда имеется, составляя газовый *фон*.

На практике аномалии выявляются путем объединения групп точек с относительно повышенными концентрациями. Для оценки аномалии важное значение имеет степень ее *контрастности*, т. е. отношение средних величин аномалийных и фоновых значений. Более или менее надежными можно считать аномалии с контрастностью 1,5.

По расположению относительно залежи аномалии бывают прямыми (прямо над залежью) и смещенные (относительно залежи), по форме — сплошные, кольцевые, пятнистые и линейные. Положение аномалии относительно залежи и ее форма зависят от тектоники, литологии, гидрогеологии и других факторов. Особенно большое значение имеет наличие зон повышенной диффузионной проницаемости пород, обычно связанных с тектоническими разрывами.

На рис. 90 приведены примеры газовых аномалий в подпочвенных горизонтах над некоторыми газо-нефтяными месторождениями; на рисунке показаны соотношения между аномалиями и разрывными нарушениями. На рис. 91 показана метановая аномалия над газо-нефтяным месторождением в Алжирской Сахаре; видны взаимоотношения между аномалией, продуктивными и водяными скважинами.

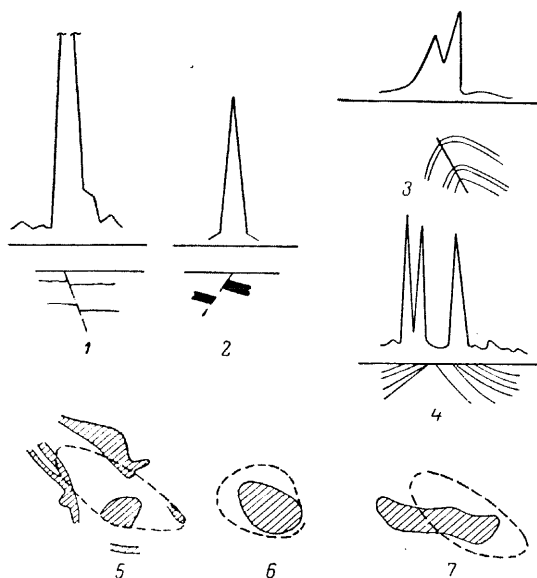


Рис. 90. Примеры газовых аномалий в подпочвенном воздухе над газовыми и нефтяными залежами (Соколов, 1966).]

1, 2, 3 — аномалии на дизъюнктивных нарушениях, 4 — Верхне-Чекупская; 5 — Шебелинка; 6 — Кум-Даг; 7 — Ключевская.

Прослеживание газовых углеводородных аномалий на глубину по кернам скважин в ряде случаев показало, что в глинистых и других малопроницаемых породах по всему разрезу над залежами концентрации углеводородных газов в среднем в 5—6 раз выше, чем на других участках за пределами залежей. В. А. Соколов, обобщивший результаты подобных исследований, схематически изображает их следующим образом (рис. 92).

Кроме того, при исследовании образцов пород по разрезам скважин над нефтяными залежами обнаружена «хроматографическая» дифференциация

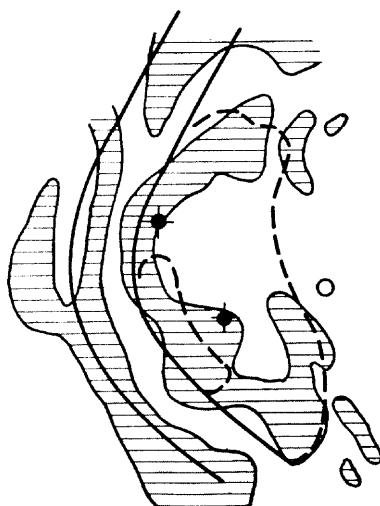


Рис. 91. Метановая аномалия в подпочвенных слоях над продуктивной площадью в Сахаре (Pomeyrole, Vienner, Louis, 1961).

1 — повышенные концентрации метана; 2 — изогипсы земной поверхности; 3 — изогипсы по кровле продуктивного пласта; 4 — скважины, давшие газ с нефтью; 5 — скважины, давшие соленую воду с признаками газа.

углеводородных газов по вертикали. Пример этого явления приводится на рис. 93. Наличие подобных закономерностей может иметь положительное значение при прогнозах обнаружения газонефтяных залежей.

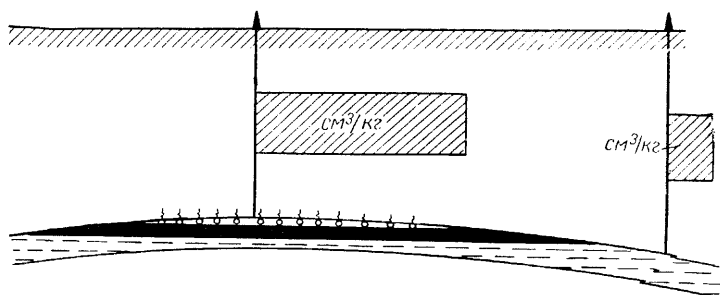


Рис. 92. Среднее содержание углеводородных газов в закопурных и внутрикопурных скважинах (Соколов, 1966).

Газогеохимические исследования в нефтегазопроисловых целях часто называют «прямыми методами поисков нефти и газа». Однако дело обстоит не так просто. Если речь идет о повышенных концентрациях метана (метановых аномалиях), то они далеко не всегда обязаны своим происхождением влиянию залежей газа или нефти. Встречаются «ложные» аномалии, возникшие вследствие газообразования в болотах, пластах углей и т. п. Правда, для распознавания газов современного биохимического генезиса (болотного метана) можно использовать радиоуглеродный метод определения возраста, с успехом применяемый для датировки археологических объектов (определение содержания радиоактивного углерода C^{14}). Но в случае, например, угольного метана эта возможность уже отпадает.

Помимо этого, надо вспомнить, что существуют простирающиеся на площади целых крупных областей водоносные пласты, предельно насыщенные метаном, которые могут служить газоотдающими источниками, создающими диффузионные ореолы (см. гл. X). Влияние подобных скоплений метана (потенциальных месторождений) должно сказываться и на глубоко залегающих горизонтах.

Интересно, что и при таких условиях, весьма обычных в молодых нефтегазонасыщенных областях, метановые аномалии над залежами

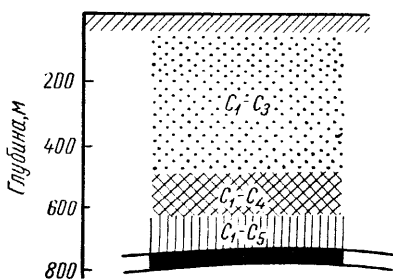


Рис. 93. Схема распределения углеводородных газов в месторождении Кум-Даг над нефтяной залежью (Яснев, 1962).

(в общепринятом смысле) прослеживаются достаточно часто вплоть до подпочвенных слоев. Как объяснить это явление? По-видимому, тут играют роль следующие два частично связанных фактора. Во-первых, возникновение аномалии обусловлено влиянием не столько залежи, сколько повышенной диффузионной и других видов проницаемости, связанной с трещиноватостью, на участке нахождения залежи. Там, где находятся залежи, т. е. в ловушках, как правило, тектонического характера, миграция газа идет легче и миграционный поток интенсивнее, тогда как на остальной площади развития газодоносного пласта миграция газа через покрывку идет слабее, создавая лишь газовый углеводородный фон. Величина фона в таких случаях значительно больше, чем там, где вообще нет водоносных резервуаров с предельной газонасыщенностью. Возможно, что именно этим объясняется различие в величинах углеводородного газового фона, например для Куйбышевской области, где воды по всему разрезу сильно недонасыщены газом (в среднем $60 \cdot 10^{-5}\%$ углеводородов в подпочвенном воздухе, по В. А. Соколову), и для предгорной части Северного Кавказа, где ряд горизонтов содержит предельно газонасыщенные воды ($250 \cdot 10^{-5}\%$).

Во-вторых, аномалии могут возникать в результате влияния не основной залежи, находящейся в газонасыщенном пласте, а благодаря углеводородному потоку из небольших газовых скоплений в вышележащих слоях, где общее газонасыщение уже невелико. Эти мелкие скопления в верхних горизонтах (установленные, например, Е. М. Геллером в Поволжье) могут быть вторичного происхождения — формироваться за счет миграции из главных залежей, могут в некоторых случаях быть сингенетическими, приуроченными к верхним этажам той же ловушки, что и главные залежи. В последнем случае газовые аномалии будут непосредственно указывать только на ловушки, а не на залежи (имеются в виду промышленные залежи).

Сказанное выше веско свидетельствует, что интерпретация метановых аномалий в общем сложна.

Газовая аномалия, представленная гомологами метана, более показательна: биохимический генезис гомологов метана практически исключается, в углях их содержание незначительно, состояния насыщения вод они, насколько известно, не достигают.

Преобладание гомологов метана над самим метаном в составе газов может служить показателем наличия нефтяной залежи. Так, на месторождениях Западного Предкавказья в подпочвенных горизонтах были определены следующие средние относительные концентрации углеводородов (табл. 56).

По некоторым данным над газо-нефтяными и газовыми залежами наблюдаются различия в соотношениях между нормальными и разветвленными гомологами метана.

Отсутствие газовой аномалии на площади не обязательно объясняется отсутствием залежи газа или нефти. При очень глубоком залегании относительно молодой по возрасту залежи (кайнозойской, а может быть и мезозойской), отсутствии открытой трещиноватости пород, наличии высокосульфатных вод или толщ гипсов и ангидридов углеводородный поток может не достигать приповерхностных горизонтов или даже вообще не распространяться на значительное расстояние по вертикали.

Таблица 56
Средние относительные концентрации углеводородов в газах подпочвенных слоев на месторождениях Западного Предкавказья по Б. П. Ясеневу (1962), В. С. Котову и др.

Месторождения	Содержание, %	
	метана	гомологов метана
Нефтяные	39	61
Газовые	71	29

Исследование водоносных участков пластов, возможно содержащих залежи. В качестве прямых показателей при изучении вод используются в первую очередь углеводородные газы, а также растворенные жидкие углеводороды.

В пластовых водах, недонасыщенных углеводородными газами, рост содержания растворенного метана служит признаком приближения к газовой или газо-нефтяной залежи (табл. 50). Этот поисковый признак используется с успехом в некоторых районах, в частности на востоке Украины.

Во всех случаях, в том числе, когда воды предельно насыщены метаном, на местоположение газо-нефтяной залежи может указывать направление роста содержания растворенных в водах гомологов метана (рис. 94).

В последнее время в качестве прямого показателя наличия нефтяных залежей стали использовать содержание в водах бензола. Руководящее значение имеют аномалийные концентрации растворенного бензола, повышенные относительно фоновых и, следовательно, представляющие геохимический ореол залежи в водоносной части пласта.

В табл. 57 приводится пример ореольного распределения воднорастворенного бензола у нефтяной залежи.

А. А. Карцевым, М. Я. Дудовой и О. Д. Дитерихс установлено, что гомологи бензола, представленные главным образом толуолом, распределены в подземных водах в общем аналогично

самому бензолу, и, следовательно, могут служить показателем нефтеносности наравне с последним. Воды «пустых» и содержащих залежи сухого газа ловушек характеризуются концентрациями суммы гомо-

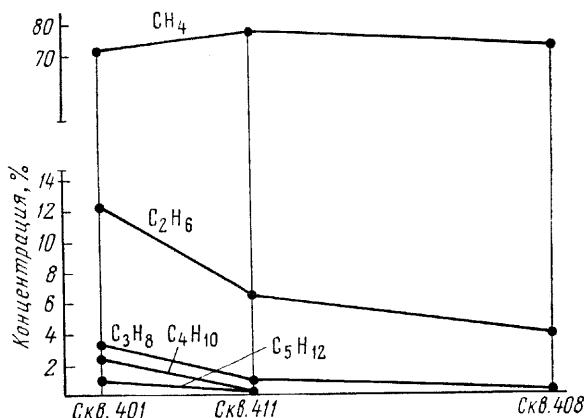


Рис. 94. Распределение углеводородов в водонесной части пласта по мере удаления от нефтяной залежи (Соколов, Григорьев, 1962).

логов бензола, как правило, менее 0,1 мг/л, тогда как там, где есть нефть, в том числе газорастворенная, всюду обнаруживаются гомологи бензола в количестве более 0,1 мг/л, а в некоторых случаях и более 1 мг/л (изучены воды кайнозойских и мезозойских горизонтов Предкавказья и Средней Азии).

Таблица 57

Ореольное распределение воднорастворенного бензола в водоносной части пласта на месторождении Вулф-Кэмп, Техас (Zarella, Mousseau, а. oth., 1967)

Расстояние от залежи, км	Содержание С ₆ Н ₆ в водах, мг/л
25,6	0,0
8,0	0,9
4,0	1,3
1,2	1,2
0,0	2,5

Кроме углеводородов, в нефтепоисковых целях предложено использование и некоторых других компонентов, а также показателей воднорастворенных органических веществ. Так, в сводке «Органическое вещество подземных вод» (1967) указывается, что в водах нефтеносных пластов по мере приближения к залежам увеличиваются общие содержания растворимого в хлороформе углерода и органического азота, содержание фенолов*, отношение углерода к азоту и некоторые другие параметры, сущность которых пока недоста-

точно ясна. Помимо этого, в ряде случаев устанавливается связь между некоторыми показателями растворенных органических веществ

* На возможность использования фенолов, находящихся в подземных водах в качестве поисковых критериев впервые было указано А. А. Карцевым в 1954 г.

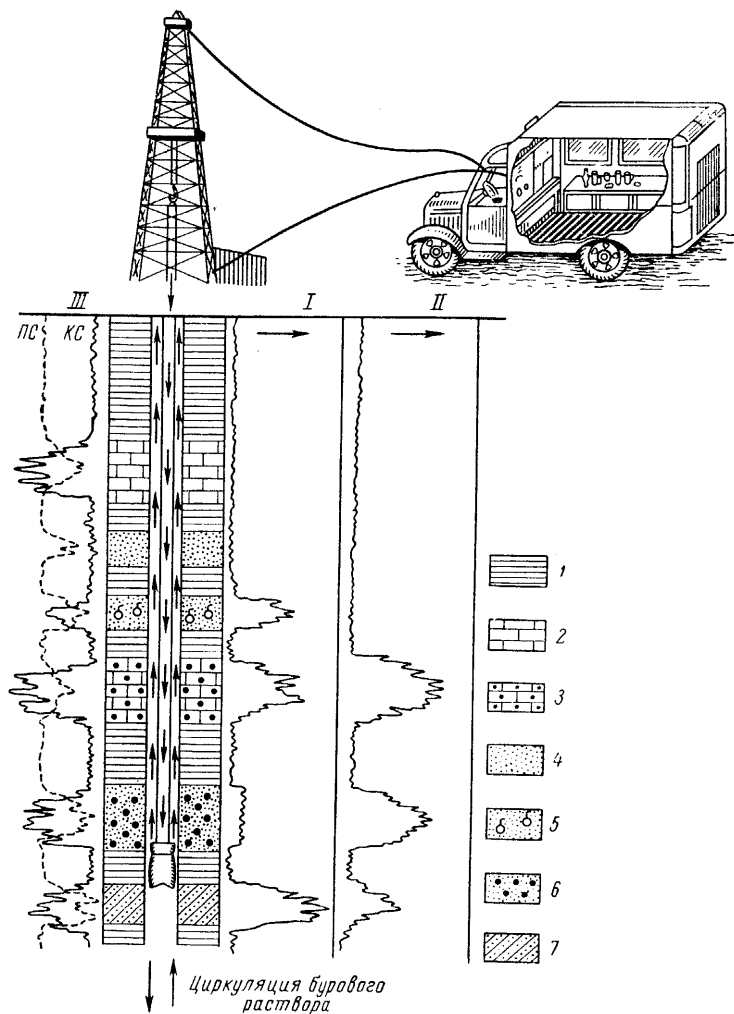


Рис. 95. Схема газометрии скважин.

I — диаграмма газометрии; *II* — диаграмма люминесценции; *III* — диаграмма электрометрии; 1 — глина; 2 — известняк; 3 — известняк нефтеносный; 4 — песок водоносный; 5 — песок с тяжелой нефтью; 6 — песок с легкой нефтью.

в приконтурных водах нефтяных залежей и составом нефтей (например, между фенолами в водах и ароматическими углеводородами — гомологами бензола — в легких фракциях нефтей).

Исследование нефтегазоносных пластов. Задача этих геохимических исследований — обнаружение уже не ореолов залежей, а самих залежей. Это направление представлено в основном газометрией (газовый каротаж). Наибольшее развитие получила газометрия скважин по промывочной жидкости, заключающаяся в определении содержания углеводородных газов в промывочной жидкости, выходящей из скважины в процессе бурения. Главная задача газометрии — изучение нефтегазоносности разреза, вскрываемого скважиной, выделение (отбивка) нефтегазоносных горизонтов. Последние обычно отмечаются на диаграммах газометрии «пиками», т. е. повышенными концентрациями углеводородных газов (рис. 95).

Интерпретация диаграмм газометрии скважин проводится с учетом геологических условий, технологии бурения, методики самой газометрии (например, способа дегазации выходящей жидкости), а также материалов геофизических исследований в скважинах.

Люминометрия скважин по промывочной жидкости преследует в основном те же цели, что и газометрия. С помощью люминесцентного анализа определяются пленки и капельки нефти в выходящем растворе.

Углеводородные газы, нефть и битумоиды определяются также в шламе (газометрия и люминометрия скважин по шламу).

Подробно методы газометрии скважин рассматриваются в руководствах по скважинной (промысловой) геофизике, а также в специальной литературе (Юровский, 1964; Чекалин, 1965).

§ 3. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОГНОЗОВ КАЧЕСТВА НЕФТЕЙ И ГАЗОВ

Нефти не один вид полезных ископаемых, а несколько неравноценных видов, связанных постепенными переходами. Одна и та же нефть может использоваться для различных целей.

В последнее время особенно остро ощущается необходимость дифференцированной оценки добываемых нефтей с учетом характера их переработки. Этот вопрос приобрел остроту, с одной стороны, ввиду резко возросшей роли высокосернистых нефтей (см. гл. VI), переработка которых весьма сложна, с другой стороны, в связи с бурным развитием нефтехимии и использования нефтей как химического сырья.

Прогнозы качества нефтей при поисках могут иметь также вспомогательное значение для проектирования разработки и транспорта, в связи со спецификой этих процессов для некоторых нефтей (например, высокопарафинистых, высокосмолистых).

Можно в первом приближении выделить следующие виды нефтей, различающиеся по предъявляемым к ним требованиям как к полезным ископаемым:

- 1) нефти, богатые легкими фракциями,
- 2) нефти, фракции которых могут быть хорошими компонентами моторных топлив и масел,
- 3) нефти, богатые веществами, непосредственно используемыми в качестве химического сырья (ксилолами, циклогексаном и др.),
- 4) малосернистые нефти.

Следует иметь в виду, что многие из указанных качеств могут быть совмещены в одной и той же нефти.

Условия, в которых следует искать те или иные нефти, могут быть намечены, конечно, только в самых общих чертах. Так, нефти с большим содержанием легких фракций надо ожидать на значительных глубинах, в отложениях, не затронутых интенсивным гипергенезом и т. п. Для суждения о вероятном характере нефтей можно использовать также данные об органических компонентах пород. Так, по картам изореспленд (равных значений отражательной способности витринита) дисперсного органического вещества для того или иного района можно ориентировочно судить о направлениях изменений общего характера нефтей, в частности содержания в них легких фракций, а также о переходе преимущественно нефтеносных зон в зоны, где вероятны лишь газовые залежи.

Химическая характеристика современных моторных топлив очень сложна (Моторные, реактивные и ракетные топлива, 1962). Можно говорить только о компонентах топлив — продуктах прямой гонки, так как продукты крекинга сильно отличаются от исходного сырья (хотя некоторое соответствие все же существует). Для авиационных и автомобильных бензинов важнейшее значение имеет октановая характеристика, наивысшая у наиболее нефтеносных бензинов. Такие положительные качества бензинов, как физическая и химическая стабильность и нейтральность обычно присущи тем же категориям бензинов, что и высокая октановая характеристика, при условии малой сернистости. Для топлив воздушно-реактивных двигателей (ВРД), представляющих в большей части широкую бензино-керосиновую фракцию, желателен не очень большой содержание ароматических и как можно меньше нормальных парафиновых углеводородов. Основные требования, предъявляемые к топливам ВРД, в общем совпадают с характером высокооктановых нефтей.

Нефти с высокой октановой характеристикой светлых фракций встречаются преимущественно в мезо-кайнозойских отложениях, на не очень больших глубинах.

Для дизельных топлив важнейшее значение имеет цетановая характеристика, которая тем выше, чем больше парафиновых

углеводородов. С этой точки зрения малоперспективны кайнозойские отложения при залегании на небольших глубинах.

Нефти, которые применяются в качестве химического сырья, очень разнообразны. Почти все компоненты нефтей могут быть использованы как химическое сырье. К важнейшим компонентам нефтей, более других и непосредственно используемым для химической переработки, в настоящее время следует отнести: 1) низшие ароматические углеводороды — бензол, толуол, особенно ксилолы (используются как добавки к моторным топливам); 2) циклогексан и углеводороды его ряда (производство ряда мономеров) (Гольштейн, 1961).

Нефти, обогащенные низшими ароматическими углеводородами, следует ожидать среди отложений, претерпевших значительный катагенез и залегающих на значительных глубинах в складчатых областях, а также в палеозойских отложениях платформ. Нефти, обогащенные циклогексаном, наоборот, следует ожидать преимущественно в мезо-кайнозойских отложениях на средних (1—2 км) глубинах; на небольших глубинах нефти обычно обеднены соответствующими фракциями.

Некоторые нефти, сильно обогащенные твердыми углеводородами, могут служить в основном источником получения парафина и церезина. Такие нефти, с содержанием твердых углеводородов 15—20% и выше, следует ожидать на больших глубинах, в мезозойских и более древних отложениях, а также в сильно дислоцированных областях.

Проблема поисков малосернистых нефтей весьма актуальна. При гипергенном характере сернистости нефтей (см. гл. VI) малосернистые нефти следует искать в платформенных районах при отсутствии сульфатных пород выше нефтеносных пластов, в складчатых областях при не сильном развитии тектонических разрывов, служащих путями инфильтрации вод.

Однако повышенная сернистость нефтей, связанная с диагенезом (например, Западная Сибирь) сильно усложняет решение этого вопроса. Для прогноза сернистости нефтей в пределах мезозоя Западной Сибири А. Э. Конторович использовал алгоритм распознавания образов, реализованный в программе «Энтропия-3». В диагностический набор признаков были включены: температура, глубина залегания продуктивного горизонта, метаморфизм органического вещества и формы железа в продуктивном горизонте и в нефтепроизводивших отложениях, т. е. признаки, характеризующие условия диагенеза и катагенеза, осернения и последующего обессеривания органических компонентов. Прогнозы для изученных площадей подтвердились на 85%*.

Алгоритмы распознавания образов применимы для прогноза также и других свойств нефтей.

* ДАН СССР, т. 180, № 2, 1968.

Высокосернистые нефти, свойства которых обычно рассматриваются как нежелательные, могут быть использованы в качестве химического сырья для получения различных сернистых соединений и свободной серы. О нахождении этих нефтей можно судить, исходя из тех же признаков, что и о нахождении малосернистых нефтей (но с «обратным знаком»).

Газы также представляют ряд совершенно различных полезных ископаемых (например метан и гелий). Поэтому прогнозы качества (состава) газов при поисках представляют экономически важную задачу.

Если объект поисков горючие углеводородные газы, то желательно, чтобы в залежах содержалось как можно меньше неуглеводородных компонентов. Газы с минимальным содержанием азота следует ожидать в первую очередь в относительно молодых мезокайнозойских отложениях, вне влияния современных и древних зон гипергенеза. Газовые залежи с минимальным содержанием углекислого газа встречаются также вне зон гипергенеза, за пределами влияния вулканических и термометаморфических процессов.

Особо полезным компонентом углеводородных газов служат высшие газообразные и низшие жидкие гомологи метана, представляющие сырье для производства нефтехимических продуктов. Поэтому высокую ценность имеют жирные газы, дающие так называемый газобензин. Их следует ожидать преимущественно в районах нефтяных месторождений, содержащих высокопарафинистые нефти.

Поисковые признаки месторождений полезных неуглеводородных газов рассматриваются в гл. XIII.

§ 4. О ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОРРЕЛЯЦИИ РАЗРЕЗОВ ПО СОСТАВУ НЕФТЕЙ

Неоднократно предпринимались попытки использовать геохимические данные о составе и свойствах нефтей для корреляции разрезов и отдельных горизонтов как в пределах месторождений (внутриплощадная корреляция), так и между соседними месторождениями нефти (межплощадная корреляция). При том использовались различные свойства нефтей (плотность, люминесценция и др.), содержание солевых элементов и др.

Необходимо подчеркнуть, что корреляцию разрезов по нефтям можно проводить лишь с большой осторожностью, так как свойства нефтей даже внутри отдельных залежей иногда существенно меняются (см. гл. VI).

Есть основания полагать, что наиболее устойчивыми коррелятивами в подобных случаях могут быть величины концентраций в нефтях таких элементов как ванадий, никель и др.

Пример геохимической схемы — основы для межплощадной корреляции по содержанию в нефтях ванадия и никеля — приведен на рис. 96.

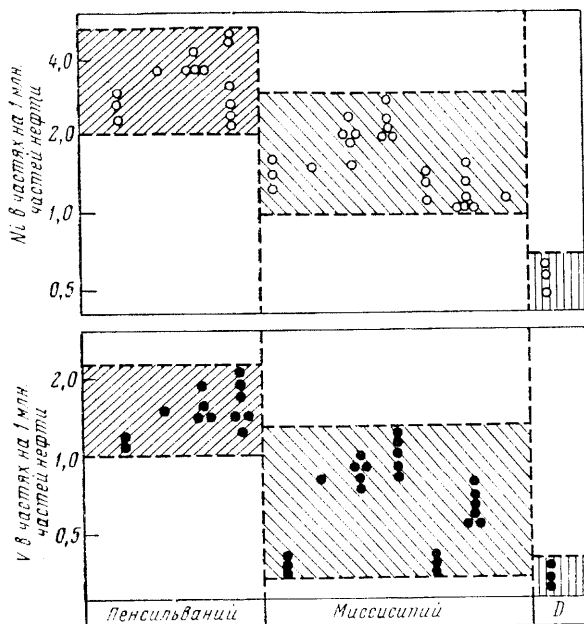


Рис. 96. Схема корреляции нефтеносных горизонтов Иллинойса по содержанию ванадия и никеля в нефтях (Witherspoon, Nagashima, 1957, с изменениями).

М. Луи успешно использовал для корреляции нефтей Парижского бассейна показатель

Таблица 58

Оптическая активность нефтей ($\alpha \cdot 100$) разных горизонтов Парижского бассейна (Louis, 1967)

Горизонт	$\alpha \cdot 100$, град
Неоком	0,73—0,82
Доггер	0,43—0,55
Рэт	0,25—0,33
Карбон	0,16

температуре выше 240°C . Величины оптической активности для отдельных нефтеносных горизонтов бассейна достаточно четко различаются (см. табл. 58).

По-видимому, можно использовать для корреляции и изотопный состав углерода нефтей, на что указывает работа К. А. Квенолдена и Р. Скуайрса.

Были попытки использовать для корреляции разрезов и органические компоненты в породах.

Внутриплощадная корреляция имеет большое значение при разработке нефтяных залежей и потому может относиться и к нефтегазопромысловой геохимии (см. гл. XIII).

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ГЕОХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Помимо нефтегазопроисковой геохимии, выделяется еще ряд прикладных разделов геохимии нефти и газа. Некоторые из них связаны с вопросами геохимии нефти и углеводородных газов, другие — только с различными вопросами общей геохимии газов. В этой главе кратко разбираются лишь некоторые области практического приложения геохимии нефти и газа: 1) нефтегазопромысловая геохимия; 2) поиски полезных ископаемых — спутников углеводородов; 3) газо-геохимические исследования при поисках руд и изучении тектоники; 4) геохимия газов в приложении к гидрологии и агрономии.

§ 1. НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВАЯ ГЕОХИМИЯ

Нефтегазопромысловая геохимия помогает решать вопросы, связанные с разработкой нефтяных и газовых залежей. В настоящее время наибольшее значение приобрело прослеживание продвижения нефти в пластах при разработке, основанное на изучении изменений состава и свойств нефти в скважинах в процессе эксплуатации последних.

Изменение нефтей и газов при разработке хорошо известно. Чаще всего при длительной разработке возрастает плотность нефтей. Одной из причин этого служит потеря легких фракций. Определенное влияние может оказывать также перемещение нефти по пласту, в результате чего, например, более плотная нефть периферийных и нижних частей залежи (см. гл. VI) может достичь скважин, находящихся близ центра и вершины залежи.

При внутриконтурной закачке в пласт морских и речных вод, содержащих растворенный кислород и сульфаты, может происходить осмоление нефти, приводящее к увеличению ее плотности и вязкости. При закачке газа, наоборот, плотность нефти иногда снижается.

Установлено, что изменение способа эксплуатации скважин оказывает значительное влияние на изменение плотности нефти во времени.

В тех случаях, когда в пределах залежи состав и свойства нефти неоднородны, наблюдения над их изменениями во времени в определенных точках могут дать указания на пути, направление и скорость перемещения жидкости в разрабатываемых пластах. Большинство параметров нефти изменяется в пределах залежи, как правило,

незначительно, эти изменения не намного превышают ошибки лабораторных определений. Одним из наиболее изменчивых параметров нефти в пределах залежи оказался коэффициент светопоглощения или оптическая плотность (см. гл. V). Этот параметр, определяемый фотоколориметрически, может служить естественным индикатором при контроле за разработкой. Его успешно использовали на нефтяных месторождениях Татарии, Башкирии и в некоторых других областях (А. Ф. Гильманшин, И. Ф. Глумов).

В процессе эксплуатации происходят изменения и в составе попутного газа нефтяных залежей. Так, например, И. С. Старобинцем на месторождении Небит-Даг установлено увеличение жирности попутного газа с течением времени. При одном и том же способе эксплуатации за год в этом месторождении содержание гомологов метана увеличивалось от 2 до 5%. При переходе на другой способ эксплуатации газ становится обычно тяжелее (для одной и той же скважины). Плотность газа (по отношению к воздуху) в Небит-Даге при переходе от фонтанной эксплуатации к насосной увеличивалась от 0,65 до 0,71 г/см³, а содержание суммы гомологов метана возросло на 4—8%.

Часто в составе газов разрабатываемых газовых и газо-нефтяных залежей наблюдалось возрастание со временем содержания углекислого газа, азота и др.

Различные изменения в составе газов разрабатываемых залежей могут также использоваться для наблюдения за разработкой.

§ 2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПОИСКОВ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ — СПУТНИКОВ НЕФТИ И ГАЗА

Ряд полезных ископаемых часто сопутствует месторождениям нефти и углеводородных газов, находясь с ними в тех или иных генетических и парагенетических соотношениях. К числу таких полезных ископаемых можно отнести озокерит, серу, сульфидные минеральные воды, сульфидные руды некоторых металлов, уран, йод, гелий. При поисках этих веществ могут применяться некоторые критерии, базирующиеся на фактах и идеях геохимии нефти. Ниже кратко рассматриваются некоторые из относящихся сюда вопросов.

О з о к е р и т надо поставить первым в ряду рассматриваемых полезных ископаемых как вещество, относящееся к нафтидам вместе с самой нефтью (см. гл. VII).

Исходя из непосредственной генетической связи озокерита с высокопарафинистыми нефтями, можно наметить поисковые критерии озокеритовых месторождений. К числу таких критериев, в первую очередь, относится наличие высокопарафинистых нефтей, обогащенных твердыми углеводородами, а также значительное развитие тектонических разрывов и трещин, затрагивающих пласты, содержащие эти нефти. Следовательно, при оценке возможной озокеритонности

района необходимо проводить геохимические исследования нефтей с точки зрения содержания в них твердых углеводородов и состава этих последних, так как именно эти углеводороды и служат потенциальным источником возникновения озокерита.

Ряд полезных ископаемых образуется в результате окисления углеводородов сульфатами: это, в первую очередь, сульфиды и сера. Процессы взаимодействия углеводородов и сульфатов и образование соответствующих продуктов рассмотрены в главах VI и IX. Среди этих продуктов сера занимает своеобразное положение, так как иногда она является составной частью нефтей. Ряд нефтей содержит в состоянии коллоидного раствора значительные количества свободной серы (до 1%). Высокосернистые нефти используются также для получения свободной серы за счет содержащихся в них многочисленных сернистых соединений. Таким образом, в данном случае геохимические критерии поисков серы, являющейся компонентом (или продуктом переработки) высокосернистых нефтей, те же, что и самих высокосернистых нефтей (см. гл. XII).

Кроме того, серу получают из сероводородсодержащих залежей газа. Например, Франция покрывает свою потребность в сере за счет газового месторождения Лак (см. гл. XI).

Наконец, остаются самостоятельные залежи свободной (самородной) серы. Свободная сера, как уже говорилось выше (см. гл. IX), часто образует шпильку полностью или частично разрушенного окислением скопления углеводородов, залегая при этом в основном в виде жил и прожилок, приуроченных к разрывам и трещинам. Залежи серы следует ожидать в зонах интенсивного (современного или древнего) окисления углеводородов сульфатами при наличии поверхностей денудации, обеспечивавших окисление также и сероводорода (в результате проникновения в пласты молекулярного кислорода).

Непосредственными «наследниками» окисленных сульфатами углеводородов являются сульфидные минеральные воды, содержащие сероводород или гидросульфиды. Эти ценные лечебными свойствами полезные ископаемые часто сопутствуют и еще далеко не вполне разрушенным месторождениям нефти и газа. Поэтому соседство нефтегазопромыслов и бальнеологических курортов стало обычным явлением.

Поисковыми критериями сульфидных минеральных вод могут служить: 1) наличие интенсивного окисления углеводородов сульфатами, 2) контакт скоплений углеводородов с сульфатными породами; в последнем случае, как например в пермских отложениях Приуралья, накопление очень больших количеств сероводорода может сопровождать еще относительно хорошо сохранившиеся нефтяные залежи.

Весьма сложны вопросы, касающиеся сульфидов металлов. В настоящее время имеются данные, указывающие на то, что происхождение некоторых сульфидных месторождений металлов (свинца, цинка, меди, серебра и др.) связано с некогда существовавшими углеводородными скоплениями, причем промежуточным звеном были сульфидные минеральные воды: сероводород, возникавший при взаимодействии углеводородов и сульфатов, связывался с металлами в сульфиды, выпадавшие затем в осадок (см. гл. IX). Однако для миграции всех рудных элементов в воде необходимы относительно высокие температуры, минимум порядка $70-80^{\circ}\text{C}$ (сурьма); таким образом, речь идет о гидротермах. Температуры порядка $100-200^{\circ}\text{C}$ известны во многих нефтегазоносных бассейнах, и вполне возможно, что гидротермальный процесс рудообразования связан с нефтяными месторождениями. Отложение свинца и цинка из вод нефтяного месторождения было отмечено на п-ове Челекен*.

Однако многое еще остается неясным, как и вообще в вопросах гидротермального рудообразования. Не ясны, в частности, источники рудных элементов, условия образования их сульфидов, последовательность различных процессов и т. д. Поэтому в настоящее время сформулировать геохимические поисковые критерии для сульфидных залежей металлов, связанных с углеводородами, пожалуй, преждевременно. Эта важная проблема несомненно должна стать предметом интенсивного изучения.

Очень интересным приложением геохимии нефти являются поиски месторождений урана. Дело в том, что известны месторождения урана, связанные со скоплениями нафтидов, в том числе крупнейшие, как например, Амброзиа-Лейк в штате Нью-Мексико, где урановой рудой служат асфальтиты, пропитывающие песчаные пласты. Уран там присутствует в виде комплексов металлоорганических соединений (а также урано-ванадатов). Генезис подобных месторождений представляется в следующем виде: ураносные растворы поступают в коллекторы, содержащие смолистые нефти, маальты, асфальты и др., и там происходит сорбция и связывание урана органическими компонентами (см. гл. V и VII).

Исходя из сказанного, при поисках урана следует обращать внимание на распространение эпинафтидов, возникших в результате гипергенных превращений нефтей. При осаждении урана важное значение (см. гл. V) имеет восстановительная среда и в частности такой сильный восстановитель, как сероводород. Поэтому уран можно тоже отнести в группу ископаемых, связанных с процессом взаимодействия углеводородов и сульфатов, а следовательно, в число поисковых критериев войдут и сульфидные воды.

* Л. М. Лебедев, Ю. Ю. Бутельский. О металлоносности высокоминерализованных термальных вод Челекена. Геология рудных месторождений, № 3, 1967.

Ванадий, подобно урану, иногда встречается в промышленных концентрациях в нефтях, в том числе в некоторых нефтях в виде металлоорганических комплексов. Известны случаи промышленного использования нефтяного ванадия, например, накопившегося в осадке гудрона на дне емкостей, в которых перевозили венесуэльские нефти (нефть месторождения Боскан содержит до 1 мг/л ванадия). Геохимические поисковые критерии в данном случае те же, что и для урана.

Гелий в ряду рассматриваемых полезных ископаемых занимает совершенно особое место. Геохимически он совсем не связан с углеводородами, но накапливается в залежах углеводородных газов. Повышенной концентрации гелия в газовых залежах благоприятствуют: 1) древний возраст вмещающих пород (рис. 97), 2) близость пород, обладающих повышенной радиоактивностью по сравнению с обычными осадочными породами, 3) высокое содержание в залежи азота. Перечисленные условия могут расцениваться как поисковые критерии.

Подробно вопросы закономерностей формирования гелиеносных газов рассматриваются в монографии В. П. Якуцени (1968).

§ 3. ГАЗОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ПОИСКАХ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СЪЕМКАХ

Газы, будучи повсеместно распространены в литосфере и обладая особо высокой подвижностью и проникающей способностью, могут дать важную информацию о явлениях и процессах в недрах Земли, в том числе о наличии залежей самых различных ископаемых (начиная от залежей нефти и углеводородных газов и кончая не имеющими к последним никакого отношения). Поэтому при поисках месторождений некоторых полезных ископаемых проводятся специальные газогеохимические исследования в виде газовых

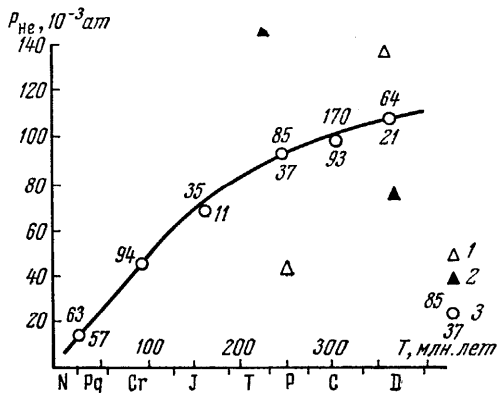


Рис. 97. Распределение величин средней упругости гелия в разновозрастных залежах природных газов (средние данные по СССР и США) (Якуцени, 1968).

1 — средняя упругость гелия в газовых залежах перми и девона СССР; 2 — то же, в США; 3 — упругость гелия в разновозрастных газовых залежах в среднем по СССР и США, цифра сверху указывает общее число учтенных залежей по СССР, внизу — по США.

съемок или особых методов изучения разрезов буровых скважин. Теоретической основой подобных работ служит геохимия газов.

К числу полезных ископаемых, при поисках которых применяются газогеохимические исследования, помимо нефти и углеводородных газов, относятся уголь, сульфиды металлов, сера, радиоактивные элементы, ртуть и др.

Газовая съемка для поисков сульфидных руд базируется на фактах повышенного содержания углекислого газа и пониженного содержания кислорода в подпочвенном воздухе над сульфидными залежами. По данным В. С. Глебовской содержание CO_2 в этих условиях составляет 2—6% при фоновых значениях менее 1—1,5%, содержание же O_2 6—17% при фоне 21—18%. Появление избыточных количеств углекислого газа объясняется окислением сульфидных руд и последующим разложением карбонатов вмещающих пород — под действием образующейся серной кислоты.

Газовой съемкой фиксировались рудные тела, залегающие под покровом рыхлых отложений до глубины нескольких десятков метров.

В подпочвенном воздухе над залежами самородной серы отмечается повышенная концентрация серного ангидрида и сероводорода (Е. В. Римский-Корсаков). Первый является продуктом окисления серы, второй — продуктом восстановления серного ангидрида. На этих явлениях основывается применение газовой съемки при поисках месторождений самородной серы.

Газометрия скважин используется при поисках угольных пластов и для оценки их газоносности (газообильности).

При поисках месторождений радиоактивных элементов (урана, тория и др.) применяется гелиевая газовая съемка и «гелиевый каротаж», т. е. гелиевая газометрия скважин (см. гл. XII). Эти методы основаны на том, что гелий, образующийся при радиоактивном распаде, служит индикатором радиоактивных элементов. Кроме того, эти же виды исследования помогают поискам месторождений самого гелия.

При поисках радиоактивных элементов применяется также эманиционные съемки или эманометрические исследования, которые можно считать особой разновидностью газогеохимических методов: радиометрическим способом определяется содержание в воздухе радона (в сумме с тороном и актиноном, присутствующими в ничтожных количествах), который является продуктом радиоактивного распада и с некоторой долей условности может быть причислен к газам.

Газогеохимические исследования необходимы и для поисков такого полезного ископаемого как углекислые лечебные подземные воды. Углекислые минеральные воды распространены в тех областях, где проявились новейшие интенсивные тектонические движения, магматические и постмагматические про-

цессы, термометаморфизм карбонатных пород. Углекислые воды характерны для молодых и омоложенных складчатых областей и не встречаются на древних платформах. Эти общие закономерности определяют основные направления поисков углекислых подземных вод. В пределах областей вероятного нахождения этих вод газогеохимические исследования, совместно с гидрогеологическими изысканиями, могут помочь выявить конкретные местонахождения данного полезного ископаемого.

Поскольку проницаемость горных пород для газов (включая диффузионную) в пространстве весьма изменчива и максимальна обычно в зонах разрывных нарушений, концентрации газов весьма чутко реагируют на тектонические условия (см. гл. XII). Иногда большие различия в фоновых содержаниях газа в отдельных участках обуславливаются литологическими различиями, и тогда по данным газогеохимических исследований довольно хорошо выявляются границы развития тех или иных пород. Такие явления позволяют использовать газовые съемки при геологических съемках в районах, закрытых наносами.

Примером возможного использования газовой съемки для определения геологического строения могут служить работы Р. Ниссана и др. в Алжирской Сахаре.

Возможности применения газогеохимических методов при поисках и различных геологических работах выявлены еще далеко не полностью и используются пока совсем в небольшой степени.

§ 4. ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ И ПРИКЛАДНЫЕ ВОПРОСЫ ГИДРОЛОГИИ И АЭРОНОМИИ

Геохимическое изучение газов имеет значение не только в геологии. Газы играют важную роль в гидросфере, а атмосфера вся состоит из них (см. гл. X). При изучении всех водоемов выявление их газового режима имеет большое значение. При исследованиях крупных водоемов, т. е. морей и крупнейших озер (следовательно, в океанологии и лимнологии), знание газового состава в различных точках в разные сезоны помогает выяснить важнейшие вопросы общей циркуляции воды, течений и др. В этих целях используется изотопная геохимия: по C^{14} в составе CO_2 изучаются процессы перемешивания океанической воды.

Помимо общегидрологических вопросов, имеющих важное практическое значение, изучение газового состава вод любых водоемов имеет непосредственное отношение к общей и прикладной гидробиологии, а следовательно, и к рыболовству, рыбоводству и другим отраслям и видам использования живых ресурсов водоемов. В последнее время проблемы использования и освоения морей встают

особенно остро. Остро ставится и проблема борьбы против загрязнения морей, в решении которой детальным исследованиям газового состава морских вод принадлежит не последнее место.

При исследованиях газового состава водоемов основное внимание уделяется таким газам, как кислород, углекислый газ, азот (например, по O_2 подсчитывается биопродуктивность водоемов), но в специальных случаях существенное значение приобретают и определения ряда других газов, содержащихся в небольших и микроскопических количествах.

Наконец, несколько слов о связях между геохимией газов и аэрономией, занимающейся всем комплексом вопросов, касающихся атмосферы Земли.

По мнению Х. Юнге (1965), изучение химического состава атмосферы открывает новый подход к проблемам общей циркуляции атмосферы.

Практический подход к нижним и верхним слоям атмосферы несколько различен. В нижних слоях необходимость борьбы с загрязнением воздуха заставляет обращать внимание на самые тонкие нюансы состава газовой оболочки Земли, что также является сферой геохимии газов. Например, в результате исследований Х. Юнге, Джекобса и др. в северо-восточных штатах США выяснилось, что сероводород в воздухе в основном природного происхождения и количество его относительно постоянно, тогда как концентрации окислов серы варьируют в связи с промышленным загрязнением. Изучение форм серы в воздухе представляет интерес и с точки зрения возможного использования атмосферы в качестве источника этого элемента.

В Японии (К. Сугавара и др.) в последнее время проводили кропотливые исследования различных атмосферных компонентов (как газообразных, так и других форм) с точки зрения возможности их извлечения в промышленных целях. Полученные результаты весьма обнадеживающие.

Изучение состава верхних слоев атмосферы, имеющее значение для прогнозов погоды, радиосвязи, космонавтики, астрономии и других целей, далеко еще недостаточно. Эта область представляет одну из отраслей геохимии газов в широком смысле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На последних страницах этой книги имеет смысл еще раз подчеркнуть значение геохимии нефти и газа для решения двух важнейших проблем: 1) генезиса нефти (нафтогенеза) и 2) критериев оценки перспектив нефтегазоносности.

Нафтогенез — одна из очень сложных и интересных проблем естествознания, имеющая отнюдь не только узкое прикладное значение, но тесно связанная и соприкасающаяся также с вопросами происхождения и геологической роли жизни, общими вопросами развития Земли и других планет. В решении проблемы нафтогенеза геохимии нефти и углеводородных газов принадлежат ключевые позиции. Это в значительной мере явствует из материалов, изложенных в гл. VIII и в других местах книги. Следует еще раз отметить значение тех важных дополнительных сведений, проливающих свет на генезис нефти, которые дает геохимия газов: они изложены в главах X и XI.

В настоящее время решающая роль геохимии нефти и газа для решения проблемы нафтогенеза может считаться почти общепризнанной. Например, в докладе, открывающем сборник «Генезис нефти и газа», выпущенный к Всесоюзному совещанию по проблеме происхождения нефти (1967—1968 гг.), из семи главных доказательств в пользу возникновения нефтей из биогенного первоисточника приведено шесть геохимических, базирующихся на фактах, доставляемых геохимией нефти.

Представления о происхождении нефти из глубинного абиогенного первоисточника практически лишены геохимического обоснования и находятся в вопиющем противоречии с фактами геохимии нефти и газов, что должно быть ясно из изложенного в данной книге. На проходившем в 1968 г. в Москве Всесоюзном совещании по генезису нефти выявилась полная несостоятельность этих представлений и несоответствие их современному состоянию как геохимических, так и вообще научных знаний.

На страницах этой книги автор стремился показать генетическую общность и связи всех органических веществ, известных на Земле — в живых организмах, субаквальных осадках, осадочных породах, подземных водах, нефтях, эпинафтидах, углеводородных газах. Эта общность и эти связи выявляются при помощи изучения хими-

ческого состава всех этих веществ и различных процессов химических превращений, протекающих в природных условиях. В результате достаточно ясно вырисовывается возникновение вещества нефтей в ходе термокаталитических превращений и дифференциации биогенных органических соединений, захороненных в осадочной толще. Выясняется также важнейшая роль температурного фактора, действие которого становится значительным лишь при достаточно больших глубинах захоронения.

Геохимия органических компонентов в магматогенных образованиях изучена еще слабо и потому нашла лишь очень небольшое отражение в этой книге. В подавляющем большинстве известных случаев такие компоненты могут быть отнесены к нафтидам и нафтоидам (т. е. к битумам, в принятом здесь понимании), а с геологических позиций может быть установлена их генетическая связь с биогенными первоисточниками.

Геологическая характеристика битумопроявлений, связанных с магматогенными образованиями, дана в недавно вышедшей книге М. К. Калинин (1968). Там достаточно детально и объективно обсуждается возможное происхождение огромного числа таких битумопроявлений и почти для всех из них геологически убедительно показываются связи с осадочной оболочкой.

Имеется некоторое число неясных случаев, когда доказательства связи магматических битумопроявлений с осадочными породами или другими экзогенными образованиями выглядят в свете имеющихся материалов не вполне убедительно. Современное состояние наших знаний вообще позволяет допускать абиогенное возникновение некоторых углеводородов, что однако не имеет прямого отношения к нефтегенезу.

Вероятно имевшее место на ранних этапах развития Земли абиогенное возникновение углеводородов и других органических соединений (см. гл. I, II, X) происходило в условиях, совершенно отличных от существующих ныне в глубинах Земли, а именно — при невысоких температурах и невысоких давлениях. Поэтому, допущения о существовании эндогенных углеводородов, образующихся в магме, верхней мантии и т. п., хотя и не могут быть полностью исключены, однако весьма и весьма сомнительны.

Еще несколько слов о втором важнейшем приложении геохимии нефти и газа — поисковом. Поисковое значение геохимии нефти и газа вытекает из ее генетического значения, так как знание генезиса полезного ископаемого помогает направлять его поиски. Отсюда следует, что именно геохимия нефти и газа создает теоретические основы поисков этих ископаемых.

Поисковое применение геохимии нефти и газа описано в гл. XII. Здесь следует отметить, что по ряду причин геохимия нефти и газа до сих пор не заняла еще по праву надлежащего места при поисках нефтяных и газовых скоплений. В значительной мере это обусловлено

природными различиями между нефтегазообразованием и нефтегазо-накоплением, частично тем, что геохимические вопросы генезиса нефти до недавнего времени были очень слабо разработаны. Геохимические методы количественных прогнозов нефтегазоносности, основанные на генетических принципах, предложены совсем недавно.

Сейчас уже должно быть совершенно ясно, что роль геохимии нефти и газа в создании теоретических основ поисков нефтяных и газовых скоплений становится ведущей. К сожалению, это пока не находит отражения в соответствующих учебных руководствах по поискам нефти и газа, даже в самых новейших, где геохимические (как и вообще генетические) вопросы трактуются весьма примитивно.

Наконец, необходимо указать на возрастающее значение тех аспектов геохимии газов, которые связаны с *космохимией газов*. При изучении химии планет и других небесных тел в первую очередь приходится иметь дело именно с газами и необходимо использование сведений, накопленных наукой о газах Земли. Актуальность усиленной изучения этих вопросов в век выхода человека в космос бесспорна.

ОСНОВНЫЕ РУКОВОДСТВА, СПРАВОЧНИКИ, МОНОГРАФИИ

- А н д р е с в П. Ф., Б о г о м о л о в А. И. и др. Превращения нефти в природе. Гостоптехиздат, 1958.
- В а с с о е в и ч Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, 1967.
- В е р н а д с к и й В. И. Очерки геохимии. Избр. соч., т. 1. Изд-во АН СССР, 1954.
- В и н о г р а д о в А. П. Газовый режим Земли. «Химия земной коры», т. 2. Изд-во «Наука», 1964.
- В о з н и к н о в е н и е ж и з н и н а З е м л е (Международный симпозиум в Москве). Изд-во АН СССР, 1959.
- Г е н е з и с н е ф т и п г а з а. Изд-во «Недра», 1967.
- Д в а л и М. Ф. Нефтематеринские свиты и принципы их диагностики. Гостоптехиздат, 1963.
- Д е г е н с Э. Т. Геохимия осадочных образований (пер. с англ.). Изд-во «Мир», 1967.
- Д о б р я н с к и й А. Ф. Геохимия нефти. Гостоптехиздат, 1948.
- Д о б р я н с к и й А. Ф. Химия нефти. Гостоптехиздат, 1961.
- З п н г е р А. С. Газогидрохимические критерии оценки нефтегазоносности локальных структур. Изд-во Саратовского ун-та, 1966.
- К а р ц е в А. А., Ш у г р и н В. П. Геохимические методы исследований при поисках нефти и газа. Изд-во «Недра», 1964.
- К о з л о в А. Л. Проблемы геохимии природных газов. Гостоптехиздат, 1950.
- М а н с к а я С. М., Д р о з д о в а Т. В. Геохимия органического вещества. Изд-во «Наука», 1964.
- П е р у ч е в С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Гостоптехиздат, 1962.
- О п а р и н А. И. Жизнь, ее природа, происхождение и развитие. Изд-во «Паука», 1968.
- О р г а н и ч е с к а я г е о х и м и я (пер. с англ.). Изд-во «Недра», 1967.
- О р г а н и ч е с к о е в е щ е с т в о п о д з е м н ы х в о д и с г о з н а ч е н и е д л я н е ф т я н о й г е о л о г и и. Изд. ВНИИОЭНГ, 1967.
- Р у к о в о д с т в о п о а н а л и з у б и т у м о в и р а с с е я н н о г о о р г а н и ч е с к о г о в е щ е с т в а г о р н ы х п о р о д. Изд-во «Недра», 1966.
- Р у к о в о д с т в о п о а н а л и з у н е ф т е й. Изд-во «Недра», 1966.
- С о к о л о в В. А. Процессы образования и миграция нефти и газа. Изд-во «Недра», 1965.
- С о к о л о в В. А. Геохимия газов земной коры и атмосферы. Изд-во «Недра», 1966.
- У с п е н с к и й В. А., Р а д ч е н к о О. А. и др. Основы генетической классификации битумов. Изд-во «Недра», 1964.
- Ю н г е X. Химический состав и радиоактивность атмосферы (пер. с англ.). Изд-во «Мир», 1965.
- Advances in Organic Geochemistry, 1962. Oxford, Pergamon, 1964.
- Advances in Organic Geochemistry, 1964. Pergamon, Oxford, 1966.
- Fundamental aspects of Petroleum geochemistry. Amsterdam, Elsevier, 1967.
- L o u i s M. Cours de géochimie du pétrole. Technip, Paris, 1967.

СТАТЬИ И МОНОГРАФИИ ПО ОТДЕЛЬНЫМ ВОПРОСАМ

Абельсон Ф. Х. Геохимия органических веществ (пер. с англ.). Сб. «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.

Альтовский М. Е., Быкова Е. Л. и др. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования. Гостоптехиздат, 1962.

Альтовский М. Е., Швец В. М. Закономерности распределения органических веществ в подземных водах. Сб. «Генезис минеральных и термальных вод». (Доклады XXIII Международного Геологического Конгресса). Изд-во «Наука», 1968.

Аммосов И. И., Калмыков Г. С. и др. Петрология углей и парагенез горючих ископаемых. Изд-во «Наука», 1967.

Андреев П. Ф. О геохимических превращениях нефти в литосфере. Геохимия, № 10, 1962.

Андреев П. Ф., Иванцова В. В. Роль серы в процессах преобразования нефти в природе. Труды ВНИГРИ, вып. 105, 1957.

Антонов П. Л. О диффузионной проницаемости некоторых глинистых горных пород. Сб. «Геохимические методы поисков нефти и газа». Гостоптехиздат, 1954.

Барс Е. А., Коган С. С. Органическое вещество подземных вод нефтегазоносных областей. Изд-во «Недра», 1965.

Бернал Дж. Проблема биопоэза. Сб. «Возникновение жизни на Земле» (Международный симпозиум в Москве). Изд-во АН СССР, 1959.

Богомолов А. И. Каталитические свойства природных глин. Труды ВНИГРИ, вып. 132. Гостоптехиздат, 1959.

Богомолов А. И. Геохимические реакции и процессы циклизации липоидов в нафтеновые и нафтеново-ароматические углеводороды и опыты по их моделированию. Сб. «Генезис нефти и газа». Изд-во «Недра», 1967.

Богомолов А. И., Панина К. И. Низкотемпературные каталитические превращения смешанных нафтеново-ароматических углеводородов нефти в связи с вопросом их генезиса. Сб. «Низкотемпературные каталитические превращения углеводородов». Изд-во ЛГУ, 1962.

Богомолов А. И., Хотынцева Л. И., Панина К. И. Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глинами. Труды ВНИГРИ, вып. 155, 1960.

Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. Изд-во «Недра», 1964.

Брэй Э. и Эванс Э. Распределение *n*-парафинов как ключ к распознаванию материнских отложений (пер. с англ.). Симпозиум по химическим подходам к опознаванию материнских пород нефти. Гостоптехиздат, 1962.

Брэй Э. и Эванс Э. Углеводороды в нефтематеринских отложениях (пер. с англ.). Сб. «Органическая геохимия». Изд-во «Недра», 1967.

Вассоевич Н. Б. Образование нефти в терригенных отложениях. Труды ВНИГРИ, вып. 128, 1958.

Вассоевич Н. Б. Дисперсные битумы в осадочных горных породах. Геология нефти (справочник), т. 1. Гостоптехиздат, 1960.

Вассоевич Н. Б. О нигилистической критике теории органического происхождения нефти. Геология нефти и газа, № 7, 1964.

Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А. Изменение нефтей в земной коре. Геол. сб. НТО ВНИГРИ, № 2, Гостоптехиздат, 1953.

Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А. Геологические улики образования нефти за счет живого вещества. Сб. «Генезис нефти и газа». Изд-во «Недра», 1967.

Вассоевич Н. Б., Высоккий И. В. и др. Углеводороды в осадочной оболочке Земли. Вестник Московского ун-та, № 5, 1967.

Вассоевич Н. Б., Нейман Г. В. О зависимости свойств гипергенно измененных нефтей от их запасов в залежи. Геология нефти и газа, № 7, 1964.

Вассоевич Н. Б., Черучев С. Г. Возникновение, последующая эволюция и первичная миграция нефти. Сб. «Проблемы геологии нефти». (Доклады XXII Международного Геологического Конгресса). Изд-во «Наука», 1964.

Вдовыкин Г. П. Углеродистое вещество метеоритов. Изд-во «Наука», 1967.

Вебер В. В. Фацции отложений, благоприятные для образования нефти. Изд-во «Недра», 1967.

Виноградов А. П. Микроэлементы в жизни растений и животных. Изд-во АН СССР, 1952.

Виноградов А. П. Поиски рудных месторождений по растениям и почвам. Труды Биохимической лаборатории АН СССР, т. 10. Изд-во АН СССР, 1954.

Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. Геохимия, № 7, 1962.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. Изд-во «Наука», 1967.

Гаврилов Б. Г., Ильяшенко В. С. Термокаталитические превращения метановых углеводородов. Сб. «Низкотемпературные каталитические превращения углеводородов». Изд-во ЛГУ, 1962.

Гаджи-Касумов А. С. К вопросу о причинах различия свойств нефтей Апшеронской области. Нефть и газ, № 8, 1967.

Гаджи-Касумов А. С. О характере распределения нормальных метановых и изометановых углеводородов в бензиновых фракциях нефтей Азербайджана. Геология нефти и газа, № 4, 1968.

Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. Изд-во «Недра», 1968.

Герлинг Э. К., Толстихин И. Н. и др. Изотопы аргона и гелия в природных углеводородных газах. Геохимия, № 5, 1967.

Германов А. И. О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании. Изв. АН СССР, сер. геол., № 6, 1953.

Гимпелевич Э. Д. Химический состав битумов и углеводороды рассеянного органического вещества третичных отложений центрального и северо-восточного Предкавказья. Труды ВНИГНИ, вып. 17. Гостоптехиздат, 1959.

Гольштейн Р. Химическая переработка нефти (пер. с англ.). ИЛ, 1961.

Гуревич М. С. Нефтепоисковое значение геохимической зональности подземных вод. Сб. «Геохимические методы поисков нефтяных и газовых месторождений». Изд-во АН СССР, 1959.

Гуревич М. С. Изотопный состав аргона природных газов и его гидрогеологическое значение. Труды ВСЕГЕИ, т. 134. Изд-во «Недра», 1968.

Дадашев Ф. Г. Углеводородные газы третичных отложений восточного Азербайджана. Изд-во АН АзССР, 1965.

Дацко В. Г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. Изд-во АН СССР, 1959.

Двали М. Ф. Возможные процессы, геологические условия и время первичной миграции. Сб. «Генезис нефти и газа». Изд-во «Недра», 1967.

Дегенс Э., Ройтер Дж. Аналитические методы исследования в органической геохимии (пер. с англ.). Сб. «Органическая геохимия». Изд-во «Недра», 1967.

Жабреву Д. В., Ларская Е. С. и др. Нефтематеринские свиты Западного Предкавказья. Изд-во «Недра», 1966.

Иванцова В. В., Глебовская Е. А., Сверчков Г. П. О составе битумоидов глинистых пород Западно-Сибирской низменности. Геология нефти и газа, № 4, 1967.

Калинко М. К. Неорганическое происхождение нефти в свете современных данных. Изд-во «Недра», 1968.

Карцев А. А. Геохимическая эволюция нефтей. Труды МИНХ и ГП, вып. 27, 1960.

Карцев А. А. К вопросу о факторах и направлениях геохимических превращений нефтей. Геология нефти и газа, № 4, 1968.

Карцев А. А., Вагин С. Б. Исследование баланса накопления и разрушения нефти и газа. Изв. АН СССР, сер. геол., № 11, 1966.

Карцев А. А., Вагин С. Б., Дахнова М. В. К вопросу о генезисе серы в нефтях. Сб. «Генезис нефти». Изд-во «Наука», 1968.

Карцев А. А., Дудова М. Я., Абрамова О. П. Органическое вещество в горных растворах. Изв. АН СССР, сер. геол., № 5, 1969.

Карцев А. А., Сладков А. М. Органический фосфор в нефтях. ДАН СССР, т. 118, № 5, 1958.

Карцев А. А., Табасаранский З. А. и др. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. Гостехиздат, 1954.

Колombo У., Газзарини Ф. и др. Определение отношения изотопов C^{13}/C^{12} в природных газах Италии, и геохимическое истолкование полученных результатов. Сб. «Органическая геохимия» (пер. с англ.). Изд-во «Недра», 1967.

Конторович А. Э. Методика оценки перспектив нефтегазоносности крупных территорий. Труды СНИИГГИМС, вып. 69, 1967.

Кулиш С. И. Сорбция углеводородных газов породами. Труды ВНИИГаз, 1953.

Кухаренко Т. А. Химия и генезис ископаемых углей. Госгортехиздат, 1960.

Мартин Р., Уинтерс Дж., Уильямс Дж. Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис (пер. с англ.). Сб. «Новые исследования в области генезиса нефти». Изд. ЦНИИТЭНефтегаз, 1964.

Моторные, реактивные и ракетные топлива. Гостехиздат, 1962.

Мэр Б. П. Терпеноиды, жирные кислоты и спирты — исходные материалы для нефтяных углеводородов (пер. с англ.). Сб. «Органическая геохимия». Изд-во «Недра», 1967.

Неручев С. Г. Закономерности преобразования рассеянного органического вещества в погружающихся осадках как основа для диагностики нефтепроизводивших отложений. Сб. «Генезис нефти и газа». Изд-во «Недра», 1967.

Несмелова З. Н., Солдатов К. С. О природе аргона в углеводородных газах. Геохимия, № 4, 1967.

Николе М. Аэрономия (пер. с англ.). Физматгиз, 1964.

Овчинников А. М. Минеральные воды. Госгеолтехиздат, 1963.

Панкина Р. Г., Максимов С. П. Закономерности в изменении изотопного состава серы в связи с цикличностью процессов нефтеобразования. Геология нефти и газа, № 12, 1964.

Петерсилье И. А., Павлова М. А. и др. Органическое вещество в изверженных и метаморфических горных породах. Сб. «Генезис нефти и газа». Изд-во «Недра», 1967.

Петров А. А., Бедов Ю. А. и др. Получение нефтяных углеводородов из жирных кислот термокаталитическим путем. Сб. «Среда и процессы нефтеобразования». Изд-во «Наука», 1964.

Петрова Ю. Н., Карпова И. П., Касаткина Н. Ф. Органическое вещество пород верхнего палеозоя Волго-Уральской области. Труды ВНИГРИ, вып. 117, 1958.

Радченко О. А. Геохимические закономерности размещения нефтеносных областей мира. Изд-во «Недра», 1965.

Робинсон У., Камминз Дж. и Динни Дж. Изменение с глубиной содержания и состава алканов в горючих сланцах свиты Грин-Ривер (пер. с англ.). Сб. «Органическая геохимия». Изд-во «Недра», 1967.

Рогозина Е. А. Газовая фаза различных типов рассеянного органического вещества. Сб. «Генезис нефти и газа». Изд-во «Недра», 1967.

Родионова К. Ф. Геохимия рассеянного органического вещества и нефтематеринские породы девонских отложений Волго-Уральской нефтегазоносной области. Труды ВНИГРИ, вып. 53, 1967.

Россини Ф., Мэйр В., Стрейф А. Углеводороды нефти (пер. с англ.). Гостоптехиздат, 1957.

Сауков А. А. Геохимия. Изд-во «Наука», 1966.

Семенов А. Д., Немцева Л. И. и др. Об органических веществах атмосферных осадков. ДАН СССР, т. 173, № 5, 1967.

Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти (изд. 2-е). Изд-во «Недра», 1964.

Силвермэн С. Исследование происхождения нефти и механизма ее эволюции с помощью анализа изотопного состава углерода (пер. с англ.). Сб. «Органическая геохимия». Изд-во «Недра», 1967.

Смит Х. Некоторые данные о составе нефти (пер. с англ.). Сб. «Органическая геохимия». Изд-во «Недра», 1967.

Соколов В. А., Григорьев Г. Г. Методика и результаты газовых геохимических нефтегазоаналитических работ. Гостоптехиздат, 1962.

Старобинец И. С. Геохимия нефтей и газов Средней Азии. Изд-во «Недра», 1966.

Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Гостоптехиздат, 1946.

Успенский В. А. Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. Гостоптехиздат, 1956.

Федоров С. Ф., Чахмахчев В. А., Яковлев Б. М. Формирование нефтяных и газоконденсатных залежей в Западном Предкавказье. Изд-во «Наука», 1968.

Ферсман А. Е. Геохимия, т. 1 (Избр. труды, т. 3). Изд-во АН СССР, 1955.

Фирсов В. Жизнь вне Земли (пер. с англ.). Изд-во «Мир», 1966.

Физико-химические особенности и гидрогеологические факторы миграции природных растворов. Изд-во «Недра», 1967.

Хоуринг Т. К. Изменения отношения N^{15}/N^{14} в нефтях и глинистых сланцах (пер. с англ.). Сб. «Геохимический симпозиум при V всемирном нефтяном конгрессе». Гостоптехиздат, 1960.

Чекалин Л. М. Газовый каротаж скважин и методы его геологической интерпретации. Изд-во «Недра», 1965.

Шиманский В. К. Некоторые закономерности в составе легких метановых и ароматических углеводородов нефти. Советская геология, № 5, 1967.

Эрдман Дж. Некоторые химические аспекты происхождения нефти в связи с проблемой опознавания материнских пород (пер. с англ.). Симпозиум по химическим подходам к опознаванию материнских пород нефти. Гостоптехиздат, 1962.

Эрдман Дж. Геохимия высокомолекулярных неуглеводородных фракций нефти (пер. с англ.). Сб. «Органическая геохимия». Изд-во «Недра», 1967.

Эфендиев Г. Х., Алекперов Р. А., Нурiev А. Н. Вопросы геохимии радиоактивных элементов нефтяных месторождений. Изд-во АН АзССР, 1964.

Юровский Ю. М. Разрешающая способность газового каротажа скважины. Изд-во «Недра», 1964.

Якуценко В. П. Геология гелля. Изд-во «Недра», 1968.

Ясеньев Б. П. Прямые геохимические методы поисков нефти и газа. Гостехиздат, 1962.

Абрахам Н. Asphalts and allied substances, 6-ed. N. Y., Van Ostrand, 1960.

Алперн В. Un exemple intéressant de houillification dans le bassin Lorrain et ses prolongements. Advances in Organic geochemistry 1964, Pergamon, Oxford, 1966.

Бакер D. R. Organic geochemistry of Cherokee groups in southeastern Kansas and Northeastern Oklahoma. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, v. 19, No 9, 1962.

Бакер E. G. A geochemical evaluation of petroleum migration and accumulation. Fundamental aspects of petroleum geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 1967.

Бестоуефф М. А. Etude sur les paraffines du pétrole. Advances in petroleum geochemistry 1964. Pergamon, Oxford, 1966.

Коопер J. E. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. Nature, v. 193, 1962.

Дунтон М. Л., Хунт J. М. Distribution of low molecular weight hydrocarbons in recent and ancient sediments. Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists, v. 46, No. 12, 1962.

Эрикссон R. L., Мейерс А. Т., Хорр С. А. Association of uranium and other metals with crude oil, asphalt and petroliferous rock. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, v. 38, No. 10, 1954.

Фармер R. E. Genesis of subsurface carbon dioxide. «Fluids in subsurface environments», Amer. Assoc. Petrol. Geologists, Tulsa, 1965.

Филли H. W., Куп J. L. Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, v. 41, No. 8, 1957.

Газзарини F. La distribuzione degli isotopi del carbonio nei processi di genesi ed evoluzione del petrolio. La Rivista del Combustibili, v. 21, No. 7, 1967.

Гелман H. М. Organic matter in limestones, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 26, No. 12, 1962.

Гивен P. H. The chemical study of coal macerals. Advances in Organic geochemistry. Pergamon, Oxford, 1964.

Хорр С. А., Мейерс А. Т. et al. Uranium and other metals in crude oils. Geological survey Bull., No. 1100, 1961.

Кревелен Van D. W. Coal. Elsevier, Amsterdam, 1960.

Россини F. D. Hydrocarbons in petroleum. J. Chem. Education. v. 37, 1960.

Лонг G., Чиеричи G. Solubility of natural gases in brines at reservoir temperatures and pressures. Accademia del Lincei, Milano, 1957.

Луис M. Essais sur l'évolution du pétrole a faible température en présence des minéraux. Advances in Organic geochemistry 1964. Pergamon, Oxford, 1966a.

Луис M. Etudes géochimiques sur les «schistes cartons» du Toarcien du bassin de Paris. Advances in Organic geochemistry, 1964. Pergamon, Oxford, 1966b.

Луис M. Cours de géochimie du pétrole. Technip, Paris, 1967.

Луис M., Тиссот B. P. Influence de la température et de la pression sur la formation des hydrocarbure dans les argiles a kerogene. VII, World Petroleum Congress, Proceedings, v. 2. Elsevier, Amsterdam, 1967.

Мюллер E., Виенholz R. Bestimmung der natürlichen Variationen der Kohlenstoffisotope in Erdöl und Erdgas komponenten und ihre Beziehung zur Genese. Z. Angew. Geologie, H. 6, 1967.

P o m e y r o l e R., B i e n n e r F. et L o u i s M. Exemple de prospection géochimique par l'analyse gaz adsorbés en surface dans le bassin de Fort Polignac. Rev. de l'Inst. Franc. du Pétrole, v. 16, 1961.

S m i t h H. M. The Hydrocarbon constituents of petroleum and some possible lipid precursors. J. Amer. Oil Chemists Soc., v. 44, No. 1, 1967.

S m i t h H. M. Qualitative and quantitative aspects of crude oil composition. Bureau of Mines Bull., 642, 1968.

S t u d i e r M., H a y a t s u R., A n d e r s E. Organic compounds in carbonaceous chondrites. Science, v. 149, No. 3691, 1965.

T r a s k P. A. a. P a t n o d e H. B. Source beds of petroleum. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, Tulsa, 1942.

W a s s e r b u r g G. J., M a z o r E., Z a r t m a n R. Isotopic and chemical composition of some terrestrial natural gases. Earth science and Meteoritics. North Holland Publ., Amsterdam, 1963.

W e l t e D. H. Über die Beziehungen zwischen Erdölen und Erdöl — Muttergesteinen. Erdöl und Kohle, Nr. 6, 1964.

W i t h e r s p o o n P. A. a. N a g a s h i m a K. Use of trace metals to identify crude oils. Illinois Geol. Survey Circular, v. 239, 1957.

W i t h e r s p o o n P. A. a. S a r a f D. Diffusion of methane, ethane, propane and *n*-butane in water. Physical chemistry, v. 69, No. 11, 1965.

W i t h e r s p o o n P. A. a. W i n n i f o r d R. S. The asphaltic components of petroleum. Fundamental aspects of petroleum geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 1967.

Z a r r e l l a W. M., M o u s s e a u R. J. a. o t h. Analysis and importance of hydrocarbons in subsurface brines. Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 31, No. 7, 1967.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Введение	4
Г л а в а I. Геохимия углерода	7
§ 1. Свойства атома углерода	7
§ 2. Распространение углерода и его соединений в природе	8
§ 3. Круговорот углерода в природе	11
§ 4. Историческая геохимия углерода	14
§ 5. Геохимия изотопов углерода	16
Г л а в а II. Органическая геохимия	20
§ 1. Распространение органического вещества в природе	21
§ 2. Геохимия основных типов органических соединений	22
§ 3. О геохимии металло-органических соединений	27
§ 4. Историческая органическая геохимия	29
§ 5. Об органической космохимии	31
Г л а в а III. Геохимия дисперсных органических веществ в стратиффере	33
§ 1. Количественное распределение органического вещества в стратиффере	34
§ 2. О составе концентрированных форм осадочных органических веществ (углей, горючих сланцев)	36
§ 3. Состав дисперсных органических веществ в стратиффере. Нерастворимая фракция, гуминовые кислоты	39
§ 4. Битумоиды	43
§ 5. Дисперсные углеводороды	49
§ 6. Превращения и дифференциация органических веществ в стратиффере	59
Г л а в а IV. Органическая гидрогеохимия	68
§ 1. Количественное распределение органических веществ в подземных водах	68
§ 2. Состав растворенных органических веществ в подземных водах	70
§ 3. Растворенные жидкие углеводороды в подземных водах	73
§ 4. Происхождение и превращения растворенных органических веществ в подземных водах	75
§ 5. Об органической составляющей горных растворов	78

	Стр.
Г л а в а V. Химический состав нефтей	80
§ 1. Элементный, изотопный, групповой состав нефтей	80
§ 2. О методах исследования углеводородного состава нефтей	83
§ 3. Неуглеводородные компоненты нефтей	89
§ 4. Смолы и асфальтены	97
§ 5. О некоторых физических параметрах нефтей	100
§ 6. Закономерности в химическом составе нефтей	101
Г л а в а VI. Геохимические закономерности изменений нефтей в пространстве и времени	104
§ 1. Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий	105
§ 2. Температурные условия — важнейший фактор формирования и изменения состава нефтей	115
§ 3. Геохимические процессы изменения и превращения нефтей. Термокаталитические превращения	121
§ 4. Окисление нефтей	130
§ 5. Осернение нефтей	134
§ 6. Дифференциация (физическое фракционирование) нефтей при миграции и в залежах	137
Г л а в а VII. Геохимия эпинафтидов	143
Г л а в а VIII. Некоторые геохимические аспекты генезиса и превращений нефтей	149
§ 1. Сходство состава нефтей с составом живого вещества и сингенетичных биогенных компонентов осадочных толщ	149
§ 2. Геохимические превращения компонентов живого вещества в углеводороды и другие компоненты нефтей	155
§ 3. О геохимической классификации нефтей	162
Г л а в а IX. Химическое воздействие нефти и других органических веществ на минеральную среду	166
§ 1. Геохимические изменения минеральной части осадков и пород	166
§ 2. Геохимические изменения минерализации вод	170
Г л а в а X. Общая геохимия газов	173
§ 1. Основные понятия о газах Земли	173
§ 2. Геохимия газов атмосферы и гидросферы	182
§ 3. Геохимия газов стратосферы	189
§ 4. Геохимия газов вулканов и магматических пород	199
Г л а в а XI. Геохимия газов нефтяных и газовых месторождений	203
§ 1. Химический состав газов в нефтяных и газовых месторождениях	204
§ 2. Геохимические закономерности распределения разных по составу газов в залежах	206
§ 3. Геохимические процессы формирования состава газов в залежах	214
§ 4. Геохимические процессы разрушения и рассеивания газовых скоплений	221
§ 5. Газорастворенные нефти	224

	Стр.
Г л а в а XII. Нефтегазопромысловая геохимия	228
§ 1. Геохимические исследования при оценке перспектив нефтегазоносности	228
§ 2. Геохимические исследования при поисках отдельных залежей нефти и газа	236
§ 3. Геохимические критерии прогнозов качества нефтей и газов	244
§ 4. О геохимической корреляции разрезов по составу нефтей	247
Г л а в а XIII. Некоторые приложения геохимии нефти и газа	249
§ 1. Нефтегазопромысловая геохимия	249
§ 2. Геохимические критерии поисков полезных ископаемых — спутников нефти и газа	250
§ 3. Газогеохимические исследования при поисках различных полезных ископаемых и геологических съемках	253
§ 4. Геохимия газов и прикладные вопросы гидрологии и аэрономии	255
Заключение	257
Основные руководства, справочники, монографии	260
Статьи и монографии по отдельным вопросам	261

КАРЦЕВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

Основы геохимии нефти и газа

Редакторы издательства *Т. В. Черкасова,*
Н. В. Чистякова

Техн. редактор *А. Е. Матвеева*

Переплет художника *А. С. Александрова*

Корректор *В. П. Крымова*

Сдано в набор 18/II 1969 г.

Подписано в печать 21/IV 1969 г.

Т-02882. Формат 60×90¹/₁₆. Печ. л. 17,0.

Уч.-изд. л. 17,40. Бумага № 1. Индекс 1—1—1.

Заказ 231/947—7. Тираж 5000 экз.

Цена 79 коп.

Издательство «Недра». Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19.

Ленинградская типография № 14
«Красный Печатник» Главлитиздательского
Комитета по печати при Совете Министров СССР.
Московский проспект, 91.