ГЕНЕРАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ЛИТОГЕНЕЗА ОСАДКОВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НЕФТЯНОЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫЙ ИНСТИТУТ

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

Выпуск 330

ГЕНЕРАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ЛИТОГЕНЕЗА ОСАДКОВ

Ответственные редакторы
акад. *А. А. Трофимук*, д-р геол.-минерал. наук *С. Г. Неручев*

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1976

УДК 553.982

В книге рассмотрены все последовательные стадии преобразования органического вещества от диагенеза до начального метаморфизма в плане генезиса нефти и газа. Получены новые данные, характеризующие количественную сторону процесса нефтегазообразования, согласно которым нефте- и газопродуктивность ОВ оценивается значительно выше, чем предполагалось ранее. На большом фактическом материале уточнены глубинная зональность проявления процессов нефте- и газообразования, условия, благоприятные для развития главной фазы нефтеобразования, и количественная сторона этого процесса. Впервые обоснована и выделена главная фаза газообразования, совершающаяся обычно в глубинной зоне (3,5—5 км). Установлено, что в этой зоне генерируется порядка 10% газа от исходной массы сапропелевого органического вещества. Выявлены связи между закономерностями генерации нефти и газа и распределением их запасов в недрах, которые могут быть использованы при прогнозе нефтегазоносности земель. Новые выводы авторов найдут применение в поисково-разведочных работах и при подсчете прогнозных запасов.

Книга предназначена для широкого круга геологов-нефтяников, геохимиков и будет полезна в качестве учебного пособия для студентов геологических специальностей.

АВТОРСКИЙ КОЛЛЕКТИВ:

Т. Э. Баранова, С. И. Белецкая, С. Г. Неручев, Г. М. Парпарова, Е. А. Розина, А. А. Трофимук, С. С. Филатов, Е. К. Барановская, А. Р. Беликова, Л. С. Беляева, Г. М. Боровая, А. И. Горская, А. Е. Гребень, А. В. Жукова, Е. Ф. Кадунене, Л. И. Капченко, Л. Е. Козлова, А. Х. Махмудов, И. А. Половникова, Е. М. Файзуллина, А. И. Шапиро, Ю. М. Шуменкова.

Г $\frac{20805—773}{055(02)—76}$ 159—75

©Издательство «Наука», 1976.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение генерации нефти и газа рассеянным органическим веществом (РОВ) пород — одна из основных задач теоретической нефтяной геологии, поскольку без четких и обоснованных представлений о механизме и количественной стороне процессов образования углеводородов, о геологических условиях и времени их проявления в осадочных бассейнах невозможен научный прогноз нефтегазоносности.

Исследование условий и процессов генезиса нефти и газа ведется в ряде научных центров страны. В данной работе освещаются результаты многолетних исследований, проводившихся ВНИГРИ и Институтом геологии и геофизики СО АН СССР.

В природе существует единый процесс преобразования органического вещества в осадках, происходящий на фоне литогенеза пород и неизбежно сопровождающийся на определенных стадиях выделением значительного количества различных летучих продуктов метаморфизма, в том числе жидких и газообразных углеводородов. Следовательно, для правильного понимания сущности процессов генерации нефти и газа необходимо изучить последовательно весь путь литогенеза осадков, содержащих РОВ. Генерация основной массы углеводородов органическим веществом происходит на стадии катагенеза, при погружении осадков в бассейнах на глубину не менее 1,5—2 км. Однако многие особенности РОВ пород, определяющие состав и количество генерирующихся продуктов, формируются в докатагенный период в процессе седиментации и диагенеза осадков. Поэтому нужно знать законы преобразования РОВ на стадиях седиментогенеза и диагенеза в различных фациально-геохимических условиях и их влияние на нефтегазоматеринский потенциал ОВ, а также законы катагенетического (метаморфического) преобразования различных фациально-генетических типов РОВ на всем этапе катагенеза, до максимальных глубин погружения осадков в седиментационных бассейнах.

Основная задача исследования — комплексное изучение преобразования рассеянного органического вещества осадочных пород на последовательных стадиях литогенеза с балансовой оценкой всех продуктов катагенетического превращения РОВ — от высокомолекулярных углеводородов до газов. Закономерности этого преобразования до последнего времени были охарактеризованы в основном лишь до глубины погружения осадков не более 3—3,5 км. Поэтому нами особое внимание уделено изучению процессов преобразования органического вещества в более глубокой зоне. Важность такого рода исследований очевидна не только в теоретическом аспекте, но и в практическом, в связи с необходимостью прогноза нефтегазоносности на больших глубинах.

Обобщение накопившегося экспериментального геохимического материала, а также проведение комплексного исследования специально подобранных коллекций пород дало возможность впервые осветить весь процесс преобразования РОВ пород от стадии диагенеза осадков до стадии начального метаморфизма в зоне глубин 8—9 км. Были выделены и охарактеризованы главные стадии генерации жидких и газообразных углеводородов, освещены в основных чертах геологические условия их

проявления и дана количественная оценка продуктов, генерирующихся при метаморфизме органического вещества. Не все затронутые в работе вопросы одинаково полно освещены и обоснованы. Ряд положений потребует дальнейших уточнений, дополнительного обоснования более обширными данными и проверки. Это касается прежде всего положений о количественной стороне нефтегазообразования и процессах, происходящих в органическом веществе пород в зоне больших глубин. Тем не менее результаты исследований, несомненно, расширяют наши знания, уточняют целый ряд положений геохимии ОВ и генезиса нефти и газа, будут способствовать ориентации новых исследований по наиболее актуальным и слабо разработанным направлениям. Авторы надеются, что использование полученных результатов и некоторых выводов теоретического характера окажется полезным для геологов-нефтяников в практическом отношении при прогнозе нефтегазоносности в конкретных районах.

В создании книги принимал участие большой коллектив исследователей ВНИГРИ и ИГиГ СО АН СССР. Глава 1 написана Г. М. Парпаровой при участии С. Г. Неручева; глава 2 — С. Г. Неручевым, Г. М. Парпаровой, А. В. Жуковым, Л. С. Беляевой, Ю. М. Шуменковой, Е. М. Файзуллиной, С. С. Филатовым, Е. Ф. Кадунене; глава 3 — С. Г. Неручевым, Г. М. Парпаровой, А. В. Жуковой, Е. М. Файзуллиной, Л. Е. Козловой; глава 4 — С. С. Филатовым, Е. А. Рогозиной, С. Г. Неручевым, А. И. Горской, Л. С. Беляевой, И. А. Половниковой, А. И. Шапиро; глава 5 — С. Н. Белецкой, Г. М. Боровой, Е. А. Рогозиной, Т. Э. Барановой, А. Р. Беликовой, А. Х. Махмудовым, Л. Н. Капченко, Е. К. Барановской; глава 6—С. Г. Неручевым, А. А. Трофимуком, Е. А. Рогозиной.

Руководство исследованиями и редактирование книги осуществлены акад. А. А. Трофимуком и д-ром. геол.-мин. наук С. Г. Неручевым.

В выполнении экспериментальных и аналитических работ, обработке геохимических данных и подготовке рукописи к изданию принимали участие Е. Н. Баранович, Е. В. Гарибьян, Я. Н. Гоман, А. С. Гусева, Л. В. Иванова, С. Н. Кайданова, Л. И. Климова, С. М. Ковчева, Т .В. Кострова, Л. А. Кудрина, В. А. Кудрявцева, Н. Т. Кунаева, Л. И. Крылова, В. М. Лихоманова, Г. Н. Лоншакова, Т. П. Макеева, Ю. А. Мандрыкина, Н. И. Мартынова, Н. А. Новоселова, В. Г. Панфилов, Л. Н. Петюшкина, З. С. Реус, А. И. Русин, Н. М. Седова, Л. И. Сергеенок, Н. П. Синявская, Н. Я. Соколова, Н. С. Соловьева, С. П. Стреляев, С. Г. Сылко, Э. О. Фомичева, Н. И. Фуфаева, В. М. Чегина, Н. В. Чеснокова.

Авторы получили немало ценных советов от Н. Б. Вассоевича, Г. И. Иванова, В. С. Вышемирского, А. Э. Конторовича, А. И. Богомолова, Л. И. Сарбеевой, Г. А. Амосова, И. К. Норенковой и др. Всем этим товарищам авторы выражают свою признательность.

Глава 1

ВОПРОСЫ КЛАССИФИКАЦИИ РАССЕЯННОГО САПРОПЕЛЕВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД

Правильное понимание особенностей состава нерастворимой части рассеянного органического вещества пород, его битумоидных и газовых компонентов, процессов генерации углеводородов невозможно без четких представлений о генетической классификации органического вещества. Поэтому естественно, что вопросам классификации рассеянного органического вещества пород постоянно уделяется большое внимание. Основы его классификации заложены в работах В. А. Успенского [240]. Дальнейшей разработке классификации РОВ посвящены работы Г. М. Парпаровой [182, 183, 186], О. П. Четвериковой [255] и др.

До последнего времени выделялись, по существу, два основных типа РОВ пород: гумусовый и сапропелевый, а также промежуточные между ними типы смешанного состава — гумусово-сапропелевый и сапропелево-гумусовый.

Сапропелевое РОВ представлялось до последнего времени довольно однородным и не дифференцировалось, хотя спектр его концентраций в породах, условия фоссилизации, исходный органический материал и химический состав испытывают существенные изменения в зависимости от палеогеографических условий, геохимических фаций диагенеза, особенностей биоценоза организмов в среде седиментации, возраста осадков и т. д. Поскольку именно сапропелевое органическое вещество наиболее важно для понимания процессов нефтегазообразования, оно и послужило первоочередным объектом для разработки генетической классификации РОВ.

Природа рассеянного органического вещества, выраженная в особенностях его микрокомпонентного и химического состава, только в последнее десятилетие стала предметом специальных исследований. Этому способствовали работы по изучению вещественного состава и классификации сапропелевых углей [66,67], горючих сланцев [68, 69] и, как уже отмечалось, рассеянного органического вещества пород [240, 255, 182—184, 186, 44, 47 и др.] Все существующие до сих пор классификации были основаны на каком-то одном его свойстве: исходном материале (А. Г. Войцеховская), химическом составе (В. А. Успенский, О. П. Четверикова) или же химико-углепетрографических особенностях (А. И. Гинзбург, Г. М. Парпарова). При этом, построенные раздельно для углей, сланцев и рассеянных разностей, они никак не отражали фациально-диагенетические условия формирования ОВ и на данном этапе исследований уже не отвечали требованиям его генетической классификации.

В нашу задачу входило создание такой генетической классификации, которая учитывала бы исходный материал, условия формирования органического вещества в осадках и в то же время охватывала как концентрированные, так и рассеянные разности. В результате исследований последних лет стало вполне очевидно, что, наряду со сходством, в составе концентрированного и рассеянного органического вещества отмечаются существенные различия. Они обусловлены спецификой исходного материала рассеянных и концентрированных разностей, а также существенно разными условиями их диагенетической переработки, более интенсивной в рассеянном органическом веществе. Все это, вместе взятое, являющееся при-

чиной различий химического и петрографического состава рассеянного и концентрированного органического вещества, а также неоднородность внутри его отдельных генетических типов, заставило нас дать новую систематику органического вещества, построенную на комплексной биоценозной, фациально-диагенетической, петрографической и химической основе.

Учитывая важность сапропелевого органического вещества для процессов нефтегазообразования, на первом этапе исследований мы ограничились классификацией чисто сапропелевых разностей, относящихся к классу собственно-сапропелитов [66, 186], образовывавшихся в наиболее глубоких и более или менее удаленных от береговой линии частях бассейна, в наименьшей степени загрязнявшихся поступлением терригенного органического материала.

Большое разнообразие в составе сапропелевого ОВ, значительное отличие «классических» высококонцентрированных сапропелитов континентальных водоемов от такого же (по основному исходному материалу) РОВ морских и океанических осадков привело Н. Б. Вассоевича к выводу, что последнее следует называть не сапропелевым, а только «сапроидным». Следует согласиться, что термин «сапропелевое ОВ», примененный первоначально Г. Потонье* к узким фациальным условиям, действительно трудно распространить на весьма широкий фациальный спектр планктоногенного рассеянного органического вещества осадочных пород, главным образом морского генезиса.

Для обозначения всего спектра весьма неоднородного планктоногенного (сапропелевого) органического вещества нами предлагается новый термин — *сапропланктонитовое ОВ*, характеризующий планктонные условия обитания растительных и животных организмов, основных продуцентов ископаемого органического вещества, и в то же время сохраняющий традиционную часть названия, общепринятого для обозначения ОВ класса собственно-сапропелитов и отражающего сапропелевые условия фоссилизации органического вещества. Кроме того, фоссилизирующиеся органические остатки донной флоры и фауны предлагается выделять под названием бентоситового органического вещества.

При построении классификации в основу наших генетических суждений был положен преобладающий микрокомпонентный состав органического вещества, имеющий определенные химические особенности, обусловленные спецификой исходных организмов в различных фациальных условиях накопления отложений и разной степенью их диагенетической преобразованности. Для обозначения микрокомпонентов сапропланктонитового и бентоситового органического вещества нами предложена новая номенклатура, отражающая основные факторы его формирования и характеризующая также вещественно-петрографический состав (табл. 1).

Основные классификационные подразделения сапропланктонитового ОВ и принципы их выделения, согласно которым наиболее крупная классификационная единица — это группа, приведены в табл. 2. Группа выделяется по исходному органическому веществу и условиям обитания продуцировавших его организмов.

Все сапропланктонитовое органическое вещество отнесено к группе *сапропланктонита*, характеризующейся преимущественно планктонной природой исходного материала, состоящего в основном из простейших растительных и животных организмов.

---

* Сапропель — гнилостный ил, состоящий из планктонных растительных и животных остатков, в составе которых преобладают простейшие организмы (одноклеточные водоросли, радиолярии, фораминиферы и т. д.). Этот термин впервые введен Потонье [190] для сапропелевых углей, образующихся в континентальных водоемах. Достаточно близкие условия захоронения ОВ можно предполагать, по-видимому, в анаэробных условиях донных осадков морей и океанов.

Таблица 1

Классификация микрокомпонентов сапропланктонитового и бентоситового органического вещества

Группа по образованию из растительного или животного исходного материала	Подгруппа по сохранности структуры и концентрациям ОВ		Класс по вещественно-петрографическому составу	
	$C_{орг.\ анал} > 0{,}6\%$	$C_{орг.\ анал} < 0{,}6\%$	$C_{орг.\ анал} > 0{,}6\%$	$C_{орг.\ анал} < 0{,}6\%$
Фитопланктонит Микрокомпоненты из планктонных растительных остатков и продуктов их разложения с повышенным содержанием липоидов	Талломофитопланктонит		Талломоальгинит (ТА)	
	Коллофитопланктонит	Оксисорбоколлофитопланктонит	Коллоальгинит (КА)	Оксисорбоколлоальгинит (ОСКА)
Зоопланктонит Микрокомпоненты преимущественно из планктонных животных организмов и продуктов их разложения с повышенным содержанием меланоидинов	Зоопланктонит		Хитинит (Х)	
	Коллозоопланктонит	Оксисорбоколлозоопланктонит	Коллохитинит (КХ)	Оксисорбоколлохитинит (ОСКХ)
Микстопланктонит Микрокомпоненты смеси продуктов разложения планктонных растительных и животных остатков	Коллозоофитопланктонит Коллофитозоопланктонит	Оксисорбоколлозоофитопланктонит Оксисорбоколлофитозоопланктонит	Хитинито-коллоальгинит (ХКА) Коллоальгинитохитинит (КАХ)	Оксисорбохитинитоколлоальгинит (ОСХКА) Оксисорбоколлоальгинитохитинит (ОСКАХ)
Фитобентосит Микрокомпоненты из донной растительности и продуктов ее разложения, преимущественно целлюлозного и лигнинно-целлюлозного состава	Телофитобентосит		Псевдовитринит (PVt) Псевдофюзинит (PF) Псевдолейптинит (PL)	
	Коллофитобентосит	Оксисорбоколлофитобентосит	Коллопсевдовитринит (KPVt) Коллопсевдофюзинит (KPF) Коллопсевдолейптинит (KPL)?	Оксисорбоколлопсевдовитринит (ОСКPVt)? Оксисорбоколлопсевдофюзинит (ОСКPF)? Оксисорбоколлопсевдолейптинит (ОСКPL)?

Таблица 2

Предварительная схема генетической классификации сапропланктонитового органического вещества

Группа по исходному ОВ и условиям его обитания	Подгруппа			Классы по основным микрокомпонентам с учетом степени диагенетической окисленности ОВ		Подклассы по содержанию азота (N^r, %) в ОВ	
	по преобладающим организмам	по фациальным условиям накопления		для высококонцентрированных разностей ОВ ($C_{орг}$>0,6%) преимущественно из глинистых пород и горючих сланцев	для низкоконцентрированных разностей ОВ ($C_{орг}$<0,6%) преимущественно из глинисто-карбонатных и карбонатных пород	F_1 и F_2	OF
Сапропланктонитов	Сапрофитопланктонита	Морские (сублитораль, глубина до 200 м), континентальные (озерно-аллювиальные) и лагунные отложения	Сапролимнопланктониты, в частности, некоторые разности сапропелевых углей	F_0 — угли и горючие сланцы класса собственно сапропелитов: 50—100% талломофитопланктонита (талломоальгинита ТА) или коллофитопланктонита (коллоальгинита КА), остальные микрокомпоненты группы витринита Vt, фюзинита F, лейптинита L и др.— от 0 до 50%	OF — 75—100% оксисорбоколлофитопланктонита (оксисорбоколлоальгинита (ОКСА), оксисорбоколлозоопланктонита (оксисорбоколлохитинита — ОСКХ); оксисорбоколлозоофитопланктонита (оксисорбохитинитоколлоальгинита — ОСХКА) или оксисорбоколлофитозоопланктонита (оксисорбоколлоальгинитохитинита — ОСКАХ); остальные микрокомпоненты подгруппы талломофитопланктонита (талломоальгинита — ТА) зоопланктонита (хитинита), телофитобентосита (псевдовитринита PVt, псевдофюзинита PF и псевдолейптинита PL) и других от 0 до 25%	F_0^1—F_1^1	Не выделяются
	Сапрозоофитопланктонита			F_1 — 75—100% коллофитопланктонита (коллоальгинита КА) или коллозоофитопланктонита (хитинито-коллоальгинита ХКА), остальные микрокомпоненты витринита Vt, подгруппы телофитобентосита (псевдовитринита PVt, псевдофюзинита PF, псевдолейптинита PL), талломофитопланктонита (талломоальгинита ТА) — 0,25% (в частности, горючие сланцы, с содержанием коллоальгинита от 75 до 100%)		N^r<2	
	Сапрофитозоопланктонита	Морские умеренно глубоководные отложения (гл. 200—500 м)	Сапропелагиопланктониты	F_2 — 75—100% коллозоопланктонита (коллохитинита КХ) или коллофитозоопланктонита (коллоальгинитохитинита КАХ),остальные микрокомпоненты подгруппы зоопланктонита (хитинит — Х), телофитобентосита (псевдовитринит — PVt, псевдофюзинит PF, псевдолейптинит PL) и другие от 0 до 25%		F_2^1	
	Сапрозоопланктонита					N^r>2	

Примечание. Для углей и горючих сланцев класса собственно сапропелитов, наиболее сопоставимых с классифицируемыми сапропланктонитовыми разностями, петрографическая характеристика приводится по А. И. Гинзбург (1962, 1970).

По преобладающим организмам и фациальным условиям их накопления сапропланктониты делятся на две подгруппы. По преобладающим организмам — это сапрофитопланктониты и сапрозоопланктониты, а также подгруппы смешанного состава: сапрозоофитопланктониты и сапрофитозоопланктониты. Из данных по современным осадкам известно, что фитопланктон и, в меньшей степени, зоопланктон — основные продуценты ископаемого ОВ. Приставка «сапро» в названии подгрупп сапропланктонитового органического вещества отличает эти обозначения от названий групп микрокомпонентов (фитопланктонита, зоопланктонита и т. д.; см. табл. 1).

По фациальным условиям обитания исходных организмов и фоссилизации ОВ среди сапропланктонитов выделяются сапролимнопланктониты и сапропелагиопланктониты. Сапролимнопланктониты — это угли класса собственно-сапропелитов, реже горючие сланцы и рассеянные разности, образовавшиеся в континентальных озерных (лимнических) условиях. Однако значительно больший удельный вес в балансе органического вещества осадочных пород составляют сапропелагиопланктониты, к которым относится вся основная масса РОВ субаквальных отложений, в частности большая часть горючих сланцев. Сапропелагиопланктониты — образования открытого моря, накапливавшиеся за пределами литоральной зоны, как в мелководно-морских, так и в умеренно глубоководных частях бассейна.

По составу исходного материала сапролимнопланктониты представлены в основном сапрофитопланктонитами или сапрозоофитопланктонитами, поскольку присутствие продуктов разложения зоопланктона в сапропелевых углях, горючих сланцах или рассеянных разностях из континентальных отложений не установлено или весьма проблематично. Значительно более разнообразна подгруппа сапропелагиопланктонитов, включающая сапрофитопланктониты, сапрозоофитопланктониты, сапрофитозоопланктониты и сапрозоопланктониты. При этом сапрозоофитопланктониты и сапрофитопланктониты наиболее типичны для сублиторальной части бассейнов (в основном глубины до 100 м), в которые проникает солнечный свет и создаются оптимальные условия как для развития фитопланктона, так и для фоссилизации продуктов его разложения. В умеренно глубоководных зонах (200—500 м) количество фоссилизирующегося в осадках фитопланктона, по-видимому, значительно сокращается, поскольку из данных по современным осадкам известно, что с глубиной количество доходящей до дна биопродукции, и в частности фитопланктона, резко уменьшается. Поэтому в умеренно глубоководных отложениях из верхних слоев воды, обогащенных фитопланктоном, вероятно, только небольшая часть продуктов его разложения достигает дна, вследствие чего в составе фоссилизирующегося органического вещества относительно возрастает количество продуктов разложения зоопланктона, что позволяет РОВ этих отложений отнести к подгруппам сапрофитозоопланктонита и сапрозоопланктонита.

Подгруппы сапропланктонитового органического вещества по микрокомпонентному составу и степени диагенетической окисленности делятся на классы.

Под генетическим классом понимается органическое вещество определенного микрокомпонентного состава, обусловленного природой исходных организмов, фациальными условиями накопления и степенью его диагенетического преобразования, обладающее на разных стадиях метаморфизма характерными оптическими свойствами и химическим составом.

В соответствии с этим для сапропланктонитового органического вещества сапропелевых углей, горючих сланцев и рассеянных разностей (класса собственно сапропелитов) преимущественно из глинистых пород ($C_{орг} > 0{,}6\,\%$) были выделены генетические классы F_0, F_1 и F_2.

Низкоконцентрированное органическое вещество ($C_{орг}$<0,6%) в основном из глинисто-карбонатных и карбонатных пород было объединено в класс OF (см. табл. 2).

Класс F_0 объединяет сапропелевые угли и горючие сланцы, содержащие 50—100% талломофитопланктонита (талломоальгинита) или коллофитопланктонита (коллоальгинита), а другие микрокомпоненты групп витринита, фюзинита, лейптинита и других — до 50% [66, 67, 69].

Подробное рассмотрение концентрированных сапропланктонитов выходит за рамки наших задач. Однако органическое вещество этого класса относится к подгруппе сапролимнопланктонитов (в основном угли, реже сланцы) и сапропелагиопланктонитов (в основном сланцы) и представляет главным образом мелководные образования, сложенные преимущественно продуктами разложения фитопланктона (подгруппа сапрофитопланктонита).

К классу F_1 относится сапропланктонитовое рассеянное органическое вещество, содержащее 75—100% коллофитопланктонита (коллоальгинита) или коллозоофитопланктонита (хитинито-коллоальгинита), остальные микрокомпоненты группы витринита, телофитобентосита, в частности псевдовитринит, псевдолейптинит, псевдофюзинит, а также талломофитопланктонит (талломоальгинит) составляют не более 25% (см. табл. 2).

Органическое вещество этого класса в основном принадлежит к сапропелагиопланктонитам, хотя вполне возможны рассеянные разности такого состава лимнического происхождения. По микрокомпонентным особенностям разделение сапропланктонитового органического вещества классов F_0 и F_1 достаточно условно. Основное различие заключается в отсутствии талломофитопланктонитовых разностей в РОВ и некоторой специфике в нем коллофитопланктонита. При содержании его в углях, сланцах и рассеянном органическом веществе в количестве 75—100% различия в вещественном составе концентрированных и рассеянных сапропланктонитов незначительны.

Органическое вещество класса F_1 отлагалось преимущественно в мелководных (морских, реже лагунных и озерных) бассейнах, в которых происходило формирование микрокомпонентов группы фитопланктонита (талломоальгинита и коллоальгинита) и, возможно, микстопланктонита (коллозоофитопланктонита).

К классу F_2 относится органическое вещество, сложенное в основном (75—100%) продуктами разложения зоопланктона, т. е. коллозоопланктонитом (коллохитинитом) или коллофитозоопланктонитом (коллоальгинитохитинитом). Остальные микрокомпоненты подгруппы зоопланктонита (хитинит), телофитобентосита (псевдовитринит, псевдофюзинит, псевдолейптинит) и др. составляют до 25% (см. табл. 2.). Органическое вещество этого класса относится к сапропелагиопланктонитам умеренно глубоководных зон бассейна, где происходило образование микрокомпонентов подгруппы зоопланктонита (коллохитинита и хитинита) и микстопланктонита (коллоальгинитохитинита).

Талломофитопланктонит и телофитобентосит встречаются в органическом веществе этого класса значительно реже, поскольку типичны для мелководных зон бассейна. Однако присутствие талломофитопланктонита может быть связано с проникновением ОВ из поверхностных слоев вод, а телофитобентосита — с местным переносом ОВ подводными течениями.

В классе OF было выделено органическое вещество из глинисто-карбонатных пород ($C_{орг}$<0,6%), сильно измененное диагенетическими процессами и сложенное преимущественно окисленными бесструктурными микрокомпонентами (75—100%): оксисорбоколлофитопланктонитом (оксисорбоколлоальгинитом), оксисорбоколлозоопланктонитом (оксисорбоколлохитинитом), оксисорбоколлозоофитопланктонитом (оксисорбохитинитоколлоальгинитом) или оксисорбоколлофитозоопланктонитом (оксисорбо-

коллоальгинитохитинитом). Остальные микрокомпоненты: талломофитопланктонит (талломоальгинит), зоопланктонит (хитинит) и др. — составляют до 25%.

Поскольку в сильно измененных диагенетическими процессами разностях РОВ очень трудно судить об исходной природе бесструктурных микрокомпонентов, то пока можно только предполагать существование в «чистом» виде оксисорбоколлофитопланктонита и оксисорбоколлозоопланктонита. Органическое вещество из таких отложений пока, вероятно, правильнее квалифицировать как смешанное оксисорбомикстопланктонитовое.

По фациальным условиям накопления органическое вещество класса OF в основном принадлежит к мелководным и умеренно глубоководным сапропелагиопланктонитам, хотя вполне возможны и низкоконцентрированные сапролимнопланктониты.

Дальнейшее подразделение сапропланктонитового органического вещества классов F_0, F_1 и F_2 на подклассы F_0^1 — F_1^1 и F_2^1 проведено по содержанию азота (N^r) в его нерастворимой части. Повышенное содержание азота в органическом веществе служит косвенным указанием на присутствие в нем заметных количеств нелипидных меланоидиновых веществ, которые могут быть образованы при разложении углеводных тканей зоопланктона, в частности хитина, а в ряде случаев, возможно, являются результатом вторичного синтеза при взаимодействии углеводов любого исходного материала с аминокислотами.

Этот вопрос пока недостаточно ясен, и признание преимущественно зоопланктонного источника меланоидинов в рассеянном органическом веществе до некоторой степени условно. Однако в граптолитовых сланцах зоопланктонная природа этого материала совершенно бесспорна.

О. А. Радченко и Г. М. Парпаровой построен частотный график распределения азота в углях, горючих сланцах и рассеянном органическом веществе класса собственно-сапропелитов. На нем отчетливо видно резкое преобладание повышенных значений содержания азота в РОВ (при общем медианном значении 2,05%) и еще более заметно выраженное превалирование низких величин в концентрированных разностях (1,0 для сапропелевых углей и 1,09% для горючих сланцев).

Учитывая это, мы использовали среднее содержание азота в органическом веществе ($N^r \sim 2\%$) как один из классификационных показателей для дальнейшего подразделения сапропланктонитового органического вещества на подклассы (см. табл. 2).

Выделенные генетические классы и подклассы сапропланктонитового РОВ различаются по петрографическим признакам преобладающих в них микрокомпонентов. Так, на буроугольной стадии метаморфизма в наименее измененном катагенетическими процессами РОВ, петрографические особенности которого в наибольшей степени обусловлены исходным материалом и диагенетическими процессами, коллоальгинит класса F_1 в углепетрографических препаратах в проходящем свете характеризуется желтым цветом, серовато-желтой люминесценцией и значениями показателя преломления от 1,600 до 1,650.В отличие от коллоальгинита коллохитинит, слагающий в основном органическое вещество класса F_2, имеет в ряде случаев более коричневатую окраску в проходящем свете, слабее люминесцирует и имеет показатель преломления от 1,640 до 1,700.

Однако наиболее существенные различия отмечаются между микрокомпонентами классов F_1, F_2 и OF. В частности, оксисорбоколлоальгинит или оксисорбоколлохитинит уже на буроугольной стадии углефикации характеризуются большей частью коричневатым цветом, отсутствием люминесценции, комковатым строением и значениями показателя преломления от 1,760 до 1,790, приближающимися к значениям показателя преломления семифюзинита (1,810—1,850).

Отмеченные различия петрографических свойств основных классов микрокомпонентов отражаются на особенностях их химического состава. Так, коллоальгинит, состоящий из продуктов разложения фитопланктона и поэтому имеющий, видимо, повышенное содержание липидов, на буроугольной стадии углефикации характеризуется содержанием водорода 7—10%, выходом летучих веществ 75—90%. В коллохитините в значительной степени сложенном, вероятно, продуктами разложения зоопланктона и обогащенном меланоидинами, отмечается несколько меньшее содержание водорода (большей частью 6—8%) и пониженный (60—75%) выход летучих веществ. Еще меньше водорода и летучих веществ ($H^г$—3,5—6%; $V^г$—45—75%) в окисленных диагенетическими процессами сапропланктонитовых микрокомпонентах, т. е. в оксисорбоколлоальгините и оксисорбоколлохитините. Эти особенности петрографических и химических свойств микрокомпонентов, преобладающих в выделенных генетических классах сапропланктонитового РОВ, определяют специфику его катагенетических преобразований на более поздних этапах литогенеза.

Глава 2

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И ПРОЦЕССЫ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ САПРОПЛАНКТОНИТОВОГО РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА (РОВ)

Вещественный состав РОВ, по-видимому, определяется двумя основными факторами: его исходным материалом и геохимической обстановкой в диагенезе. При этом, если состав исходного материала рассеянного органического вещества обусловлен главным образом фациально-палеогеографическими условиями его накопления, то геохимическая обстановка в диагенезе, вероятно, зависит от концентраций и особенностей фоссилизирующегося органического вещества, количества реакционноспособных соединений серы, железа и некоторых других металлов и микробиологических процессов изменения ОВ.

Эти основные показатели в значительной мере определяют окислительно-восстановительный потенциал среды, ее кислотность, щелочность и другие параметры, влияющие на направленность диагенетических реакций, важность которых в геохимической истории органического вещества в настоящее время признается всеми исследователями.

Относительно изменения битумоидной фракции ОВ имеются обширные экспериментальные данные, но существуют диаметрально противоположные представления о сущности диагенетических преобразований.

Изменение резко преобладающей по массе нерастворимой части органического вещества на стадии диагенеза почти не изучено. Имеются только самые общие высказывания, согласно которым на стадии диагенеза происходит селективное окисление наименее стойких соединений: белков, углеводов, ненасыщенных жирных кислот [162, 210, 243].

В последние годы развитие углепетрографического изучения рассеянного органического вещества [182, 183, 186] позволило оценить влияние его концентраций на формирование микрокомпонентного состава. В результате этих исследований [173] было установлено, что в породах с концентрациями ОВ выше кларковых относительно низкий в долях от исходного количества расход ОВ на восстановление минеральных компонентов ощутимо не сказывается на его микрокомпонентных особенностях, сохраняющих признаки, унаследованные от исходных организмов.

В породах с концентрациями органического вещества ниже кларковых происходит его интенсивная окислительная диагенетическая переработка, своеобразная «псевдофюзенизация», приводящая к накоплению в нем бесструктурных «микстинитоподобных» компонентов.

Большой экспериментальный материал по химической и углепетрографической характеристике нерастворимой части сапропланктонитового ОВ впервые позволил оценить закономерности его диагенетических преобразований на твердой фактической основе. Поскольку состав и молекулярная структура рассеянного органического вещества зависят от особенностей исходного материала, условий его седиментации, степени диагенетической превращенности и дальнейших катагенных изменений, для обобщения нами были выбраны наиболее однородные разности. Для того, чтобы оценить в максимально «чистом» виде влияние на состав РОВ интенсивности анаэробных диагенетических превращений, использовались данные только по планктоногенному ОВ, отлагавшемуся в морских бассейнах нормальной и близкой к нормальной солености, при отсутствии поступления органического материала с суши. Эта задача решалась одновременно на материале нерастворимой (135 обр.) и битумоидной (70 обр.) части рассеянного органического вещества (докембрийские и нижнекембрийские отложения Иркутского амфитеатра, кембрийские — Якутии, мезозойские — Западной Сибири, третичные — Кавказа и др.). Для характеристики анаэробных диагенетических изменений РОВ использовались его относительно мало метаморфизованные разности (не выше газовой стадии для РОВ и буроугольной — для битумоидов), в наименьшей степени измененные катагенными процессами.

СОСТАВ И ПРОЦЕССЫ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ НЕБИТУМИНОЗНОЙ ЧАСТИ РОВ

Принцип для объективной количественной оценки анаэробного диагенетического окисления ОВ в осадках впервые предложен Н. М. Страховым [227]. Количество углерода, израсходованного при окислении ОВ на восстановление железа и серы ($C_{ред}$),— очень важная характеристика диагенетического процесса в анаэробных условиях. Чтобы охарактеризовать не абсолютное количество окислившегося органического вещества ($C_{ред}$), а степень окисления исходной органической массы, С. Г. Неручевым [162] предложена производная характеристика — относительный расход ОВ на стадии диагенеза:

$$q = \frac{C_{ред} \cdot 100}{C_{исх}} = \frac{C_{ред} \cdot 100}{C_{орг} + C_{ред} + C_{мет}},$$

где q — относительный расход ОВ на стадии диагенеза в процентах от исходного количества, $C_{ред}$ — расход углерода на восстановление окислов железа и серы [227], $C_{орг}$ — содержание органического углерода в породе, $C_{мет}$ — метаморфический расход органического углерода.

Величина $C_{мет}$ может быть оценена лишь весьма приближенно. В нашем случае обобщение велось по осадкам с примерно одинаковой и невысокой степенью метаморфизма ОВ, поэтому мы от определения величины $C_{мет}$ отказались вообще. Во всех случаях это должно было незначительно завысить подсчитываемую величину диагенетического расхода и ввести во все данные систематическую ошибку одного порядка.

Расчеты $C_{ред}$ производились с помощью коэффициентов Н. М. Страхова [227], несколько уточненных В. А. Успенским [243].

Между геохимическими фациями и величиной относительного расхода ОВ на стадии диагенеза имеется известное соответствие, хотя и не очень

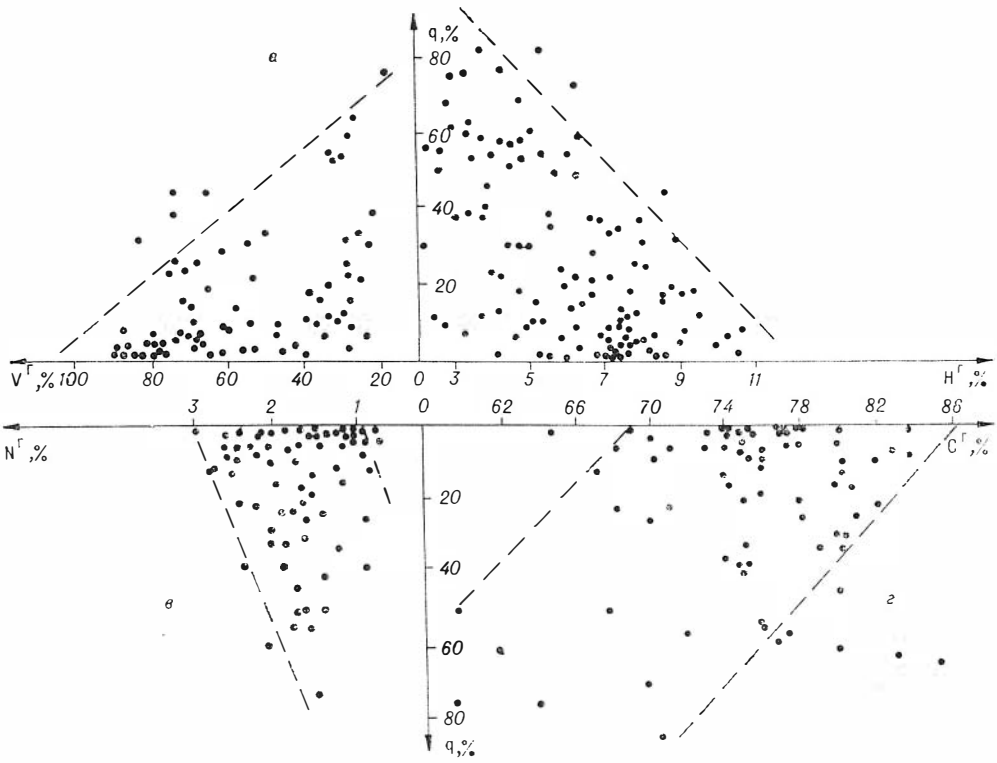


Рис. 1. Зависимость содержания в сапропланктонитовом РОВ выхода летучих веществ (*а*), водорода (*б*), азота (*в*), углерода (*г*) от величины относительного диагенетического расхода.

четкое: в «восстановительных» фациях величина диагенетического расхода минимальна и составляет обычно от 1—2 до 25—30%; такой же величиной могут характеризоваться и слабо восстановительные фации, хотя для них более типичен расход 30—60%.

Таким образом, даже в пределах одной геохимической фации степень диагенетического окисления может существенно отличаться; в других случаях одинаковая степень диагенетического окисления ОВ может наблюдаться в смежных геохимических фациях. Предложенная нами количественная характеристика относительного расхода ОВ значительно лучше и точнее отражает интенсивность его диагенетических изменений, чем просто наименование геохимической фации. Этой характеристикой мы воспользовались, чтобы выяснить, как влияет степень диагенетического окисления на состав и молекулярную структуру сапропланктонитового РОВ.

По мере возрастания степени диагенетического окисления от нескольких процентов до 60—80% в нерастворимой части рассеянного сапропланктонитового органического вещества значительно (от 8—10 до 3—5%) снижается содержание водорода (рис. 1, *а*). Статистическая проверка показала, что между этими величинами имеется корреляционная связь ($r_{q,\ H}=-0{,}52$; табл. 3). Поскольку между содержанием водорода в РОВ и выходом летучих веществ существует прямая зависимость ($r_{H\ V}=0{,}63$), то естественно, что с увеличением степени диагенетического окисления в рассеянном органическом веществе заметно снижается также и выход летучих веществ (см. рис. 1, *б*, табл. 3, $r_{q,\ V}=-0{,}34$). Содержание углерода в рассеянном органическом веществе по мере его окисления также снижается, но связь в этом случае наиболее слабая (см. рис. 1, *в*, $r_{q,\ C}=-0{,}21$,

Таблица 3

Значения коэффициентов корреляции между геохимическими параметрами

Тип нерастворимой части сапропланктонитового ОВ	Параметр	Количество данных	Коэффициент корреляции	Критические значения выборочного коэффициента корреляции при 95%-ном уровне надежности
F_1, F_2, OF	q, H^r	106	—0,52	—0,19
	H^r, V^r	103	0,63	0,19
	q, V^r	64	—0,47	—0,25
	q, C^r	76	—0,21	—0,21
OF	H^r, N^r	31	0,36	0,35
F_1, F_2, OF	H^r, N^r	79	—0,47	—0,22
	$N_к$, H^r	135	—0,55	—0,19
	$N_к$, V^r	87	—0,80	—0,21
OF	$C_{орг.\ исх}$/ $Fe_{общ.}$,	$S_{орг}$ 25	0,45	0,39
F_1, F_2, OF	$C_{орг.\ исх}$/ $Fe_{общ.}$,	$S_{орг}$ 37	0,39	0,31

табл. 3).Между содержанием азота и относительным расходом сапропланктонитового РОВ четкой зависимости не наблюдается (см. рис. 1 *г*), можно говорить лишь о весьма слабой тенденции снижения содержания азота в нерастворимой части ОВ по мере увеличения интенсивности диагенетического окисления. Статистическая связь этих параметров не подтверждается.

Поскольку величина относительного диагенетического расхода органического вещества определяется с известной погрешностью, мы попытались рассмотреть изменение содержания азота в РОВ в зависимости от более точно определяемого параметра, величина которого также отражает степень диагенетического окисления ОВ. Таким параметром, например, является водород, содержание которого значительно снижается с увеличением степени диагенетического окисления рассеянного органического вещества (см. рис. 1 *а*). По мере снижения содержания водорода в рассеянном органическом веществе примерно от 7 до 3%, содержание азота уменьшается от 2 до 1,5% (рис. 2); коэффициент корреляции $r_{H,\,N}=0{,}36$. Следовательно, можно все-таки утверждать, что содержание азота в нерастворимой части предельно окисленных разностей сапропланктонитового РОВ несколько снижается. Однако в высококонцентрированном сапропланктонитовом рассеянном органическом веществе ($C_{орг}>0{,}6\%$), испытавшем незначительное окисление, изменение содержания азота зависит от другой причины — от генетического типа исходного органического материала, поэтому между содержанием азота и водорода отмечается обратная корреляционная связь ($r_{H,\,N}=-0{,}47$). По мере увеличения роли «гумоидного», меланоидинового начала в органическом веществе возрастает содержание азота (N^r) и падает — водорода (H^r).

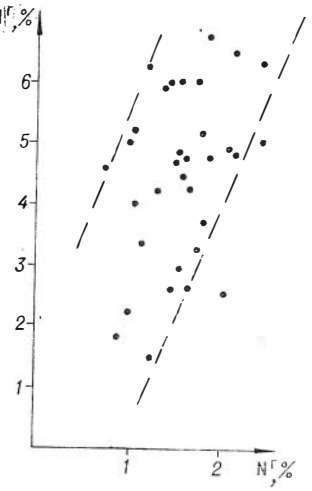


Рис. 2. Зависимость между содержанием водорода и азота для низкоконцентрированного ($C_{орг}<0{,}6\%$) оксисорбосапропланктонитового РОВ.

По мере увеличения степени диагенетического окисления постепенно, но весьма значительно, изменяется элементарный состав сравнительно однородного по исходной природе планктоногенного органического материала. В концентрированных разностях ($C_{орг}>0{,}6\%$)

при относительном расходе менее 10% сапропланктонитовое ОВ наиболее близко к исходному и в среднем характеризуется примерно следующим составом: C^r—76—80%, H^r—7—10, N^r—1,5, V^r— 60—80%, т. е. оно почти не отличается от вещества типичных сапропелевых горючих сланцев. При переходе к низкоконцентрированным разностям по мере увеличения степени диагенетического окисления тот же самый исходный планктоногенный органический материал превращается в оксисорбосапропланктонитовый, содержащий в среднем C^r—68—72%, H^r — 4,5, N^r — 1,5, V^r — 30—40%. Если бы мы не располагали детальными углепетрографическими наблюдениями микрокомпонентного состава РОВ, не знали фациальных условий его накопления и биоценоза исходных организмов, то по элементарному составу вообще невозможно было бы квалифицировать его как сапропланктонитовое. Интенсивное диагенетическое окисление может изменять состав и свойства исходного органического материала почти до неузнаваемости. Возможность интенсивного диагенетического окислительного преобразования сапропелевого РОВ уже отмечалась в литературе [126, 187] под названием «псевдофюзенизации», но геохимические особенности этого процесса подробно не рассматривались.

В чем же сущность происходящих химических изменений, какие компоненты ОВ при этом разрушались?

Ряд исследователей, в том числе и мы, на стадии диагенеза окислительное разрушение углеводно-белкового материала предполагали наиболее интенсивным. По мере увеличения интенсивности окислительного процесса в нерастворимой части органического вещества, прежде всего, должно было бы заметно снижаться содержание азота, чего не происходит (см. рис. 1). Большая потеря белковых веществ должна была бы приводить в сапропланктонитах к относительному накоплению липидного материала, т. е. к повышению содержания водорода, а наблюдается обратная картина (см. рис. 1). Одновременное снижение содержания углерода, водорода и выхода летучих веществ при почти постоянном невысоком уровне азота и накоплении гетероэлементов показывает, что при диагенетическом разрушении сапропланктонитов окислялась его фракция, содержавшая 80—82% углерода, 10—11 водорода и не выше 7—10% гетероэлементов, т. е. окислялась липидная часть РОВ. Анаэробное окисление («псевдофюзенизация») приводит к снижению содержания углерода (C^r) в рассеянном сапропланктонитовом органическом веществе, в то время как в гумусовых углях фюзенизация сопровождается его возрастанием. Углеводно-белковый материал, по-видимому, успевал почти полностью разрушаться еще в аэробной водной среде, на стадии седиментации планктона. В осадок из числа азотсодержащих соединений попадали в основном, видимо, продукты синтеза аминокислот и углеводов так называемые меланоидиновые, «гумоидные» вещества. Основным питанием для анаэробных бактерий в диагенезе был, вероятно, липидный материал, значительная потеря которого и приводила к наблюдаемым изменениям в элементарном составе сапропланктонитового ОВ.

Таким образом, во всех фациях (восстановительных, слабовосстановительных и окислительных) происходит однонаправленный процесс биохимического окисления сапропланктонитового органического материала, при увеличении интенсивности которого рассеянное органическое вещество теряет все большее количество липидов и относительно обогащается кислыми компонентами.

Вычисление статистической связи между содержанием водорода и долей насыщенных структур показывает прямую линейную зависимость, что может служить косвенным указанием на уменьшение роли насыщенных, в том числе алифатических, CH_2 групп в процессе диагенетического окисления.

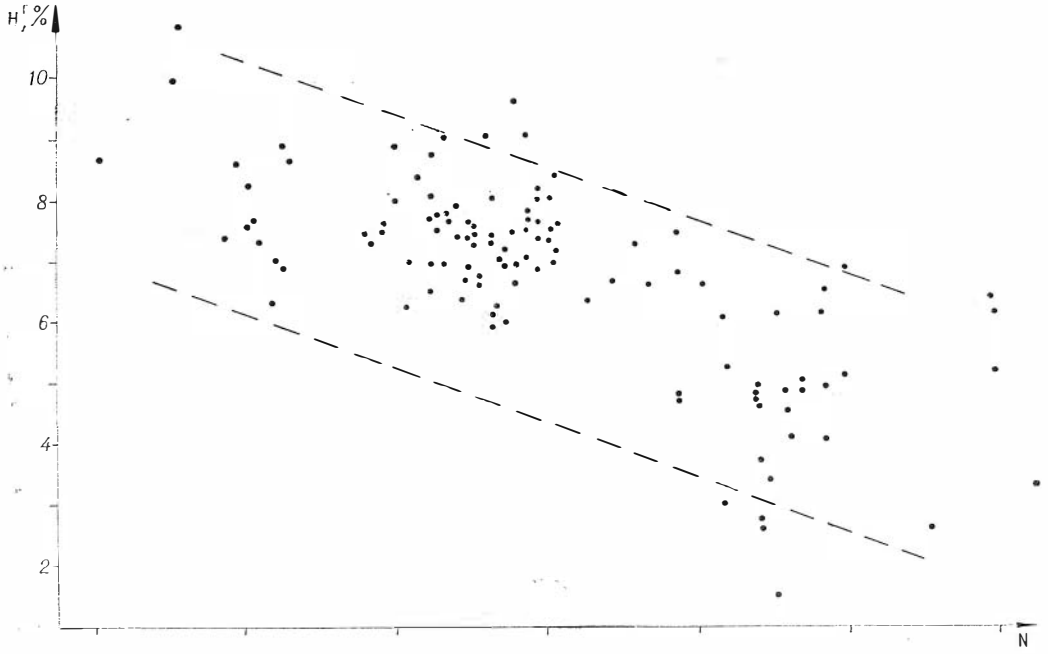


Рис. 3. Зависимость показателя преломления от содержания водорода в дебитуминизированном сапропланктонитовом РОВ.

Одновременно с изменением химического состава и молекулярной структуры сапропланктонитового органического вещества при увеличении степени его диагенетического окисления изменяются и его петрографические показатели, хотя прямой связи между величиной диагенетического расхода и показателем преломления бесструктурных сапропланктонитовых микрокомпонентов установить не удалось. Однако показатель преломления сапропланктонитового ОВ, находящегося на одинаковой невысокой степени метаморфизма, четко возрастает при падении содержания водорода и выхода летучих веществ (рис. 3) — параметров, тесно связанных с величиной диагенетического расхода. Коэффициент корреляции показателя преломления сапропланктонитовых микрокомпонентов и содержания водорода — 0,55, показателя преломления и выхода летучих веществ — 0,80.

Следовательно, чем в большей степени изменяются состав и молекулярная структура сапропланктонитового органического вещества при его окислении, тем больше возрастает показатель преломления бесструктурных сапропланктонитовых микрокомпонентов. В наименее окисленных высококонцентрированных разностях при низком метаморфизме ОВ его значения составляют 1,55—1,60, как у коллоальгинита типичных горючих сланцев. В наиболее окисленных низкоконцентрированных разностях показатель преломления оксисорбоколлоальгинита 1,80—1,85, как у семифюзинита гумусовых углей. По мере окисления сапропланктонитовое РОВ несколько темнеет, приобретая в проходящем свете вместо желтых коричневатые тона окраски.

Сапропелевое планктоногенное органическое вещество современных морских осадков изучено пока слабо. На основании материалов О. К. Бордовского [32], можно заключить, что при росте *Eh* и переходе от «восстановительных» к окислительным фациям в составе рассеянного органического вещества значительно возрастает количество гуминовых кислот —

от 7—8 при Eh—300 mV до 20—35% при Eh+400 mV. В нерастворимой части этого органического вещества при повышении Eh от+100 до+500mV снижается содержание водорода от 6,7 до 4,5%, т. е. проявляется та же закономерность, что и в ископаемых осадках.

Пока недостаточно изучен вопрос о характере диагенетического осернения РОВ. Содержание серы в исходном органическом материале незначительно, не более 0,12—0,44% [244]. Нерастворимая часть сапропланктонитового рассеянного органического вещества нередко содержит ее значительно больше (до 10—15%). Следовательно, на стадии диагенеза явно происходит осернение органического вещества, поскольку одним остаточным накоплением нельзя объяснить наблюдаемое увеличение содержания серы. В отличие от большинства других характеристик содержание серы в нерастворимой части сапропланктонитового РОВ непосредственно не зависит от степени его диагенетического окисления. Таким образом, осерненность ОВ в основном определяется какими-то другими особенностями диагенетического процесса. Не зависит содержание серы в рассеянном органическом веществе и от фациально-геохимических условий диагенеза — как низкосернистые, так и высокосернистые разности встречаются в осадках сильновосстановительных (пиритовых) и слабовосстановительных (сидеритовых) фаций как при высокой, так и при низкой концентрации РОВ.

Для того, чтобы возникли процессы осернения органического вещества, прежде всего необходимо, чтобы в осадке образовался сероводород или выделялась элементарная сера, которые могли бы взаимодействовать с ОВ.

Анаэробное окисление органического вещества часто происходит вследствие жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, которые окисляют углеводы, спирты, жиры и углеводороды и восстанавливают сульфаты до сероводорода. Этот процесс, сопровождающийся выделением сероводорода, может начаться еще в нейтральных и слабоокислительных условиях при Eh от +0,027 до +0,076 V, но более интенсивно он происходит в восстановительных фациях при Eh до—400 mV [4]. В морских бассейнах при наличии сульфатов в придонных и иловых водах интенсивность жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, а следовательно, и выход восстановленных сернистых продуктов на единицу объема осадка зависят от концентрации $C_{орг}$.

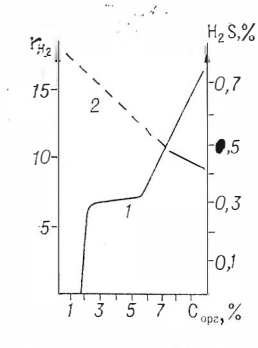


Рис. 4. Зависимость содержания сероводорода (*1*) и величины окислительно-восстановительного потенциала (*2*) от количества ОВ в донных осадках лагун и заливов Таманского полуострова. Содержание H_2S и $C_{орг}$— в % на сухой вес (Ромм, 1950; Ремезова, 1960).

По данным Т. С. Ремизова [200] и И. И. Ромм [211], в лагунах и заливах Таманского полуострова при росте $C_{орг}$ в осадках от 1 до 10% количество H_2S в расчете на вес сухого осадка возрастает до 0,7% (рис. 4). На первый взгляд казалось бы, что осерненность нерастворимой части РОВ должна возрастать прямо пропорционально концентрации $C_{орг}$ и соответственно выходу H_2S. Однако это не совсем так, поскольку образующийся сероводород тут же будет вступать в реакцию с окислами железа и в значительной мере расходоваться на этот процесс. Реагировать с органическим веществом и внедряться в него сможет только часть сернистых продуктов, оставшаяся после восстановления окислов железа. Поэтому степень осерненности РОВ наиболее четко должна определяться не непосредственно концентрацией $C_{орг}$, а именно соотношением $C_{орг.\ исх}/Fe_{общ}$ или обратной величиной $Fe_{общ}/C_{орг,\ исх}$.

Величина отношения $Fe/C_{орг}$ помимо этого, как правильно указывал Н. М. Страхов [227], опреде-

ляет специфику образования аутигенных минералов железа — при ее росте наблюдается сдвиг в сторону образования лептохлоритов. Менее понятно, как процесс осернения РОВ может происходить в слабовосстановительных фациях при низких концентрациях $C_{орг}$, когда пиритообразование не происходит.

Процесс окисления РОВ в слабовосстановительных фациях, приводящий к образованию из окислов железа сидерита, происходит, согласно представлениям Н. М. Страхова и Э. С. Залманзон [227], следующим образом:

$$2Fe_2O_3+4C+3O_2\rightarrow 4FeCO_3. \quad (1)$$

Отсюда решаются две задачи: восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+} и обеспечения образовавшейся закиси железа необходимым количеством CO_2 для образования сидерита, т. е. по стадиям:

$$2Fe_2O_3+C\rightarrow 4FeO+CO_2; \quad (2)$$

$$3C+3O_2\rightarrow 3CO_2. \quad (3)$$

Химическим путем восстановление Fe^{3+} в Fe^{2+} по (1) идти в осадке явно не может. Н. М. Страхов предполагал, что это бактериальный процесс, однако до самого последнего времени не было известно бактерий, которые могли бы восстанавливать окислы железа. Только в 1971 г. I. Ottow и H. Glathe впервые выделили штаммы аэробных и факультативно анаэробных бактерий из оглеенных почв, способных восстанавливать Fe_2O_3 [278]. Таким образом, бактериальное восстановление железа как будто бы возможно, хотя и не доказано в донных осадках морей и океанов. Несмотря на недавнее открытие железовосстанавливающих бактерий и указания на то, что восстанавливать железо могут сульфатредуцирующие бактерии, непосредственное восстановление ими Fe_2O_3 в сидеритовых фациях, осернение окисляющегося рассеянного ОВ и накопление в осадках элементарной серы нереально, хотя на самом деле и то и другое имеет место. Эти факты могут быть объяснены удовлетворительно только в том случае, если параллельно идет процесс сульфатредукции, или окисление РОВ происходит вследствие жизнедеятельности более распространенных анаэробных сульфатредуцирующих бактерий.

Бактериальный процесс восстановления сульфатов, сопровождающийся окислением ОВ, можно представить следующим образом:

$$2H_2SO_4+4C\rightarrow 2H_2S+4CO_2; \quad (4)$$

$$2H_2S+2Fe_2O_3\rightarrow 4FeO+2H_2O+2S; \quad (5)$$

$$4FeO+4CO_2\rightarrow 4FeCO_3. \quad (6)$$

Вторая и третья стадии процесса могут идти чисто химическим путем. Суммарно процесс образования сидерита следующий:

$$2H_2SO_4+4C+2Fe_2O_3\rightarrow 4FeCO_3+2H_2O+2S. \quad (7)$$

Выход элементарной серы в этом процессе хорошо объясняет ее присутствие в осадках слабовосстановительных фаций, а также наблюдающуюся осерненность РОВ.

Коэффициент $C_{орг}/Fe$ в (7) равен 0,2. При более высоком коэффициенте $C_{орг}/Fe=0{,}3$ можно представить более значительный выход свободных сернистых продуктов, например:

$$3H_2SO_4+6C+2Fe_2O_3\rightarrow 4FeCO_3+2CO_2+2H_2O+H_2S+2S. \quad (8)$$

Это должно определять как большее количество элементарной серы в осадках, так и большую осерненность РОВ.

Вычисленные коэффициенты для сидеритовых фаций составляют обычно 0,1—0,5, т. е. порядок их тот же, что в (7), (8). При этом очень важно,

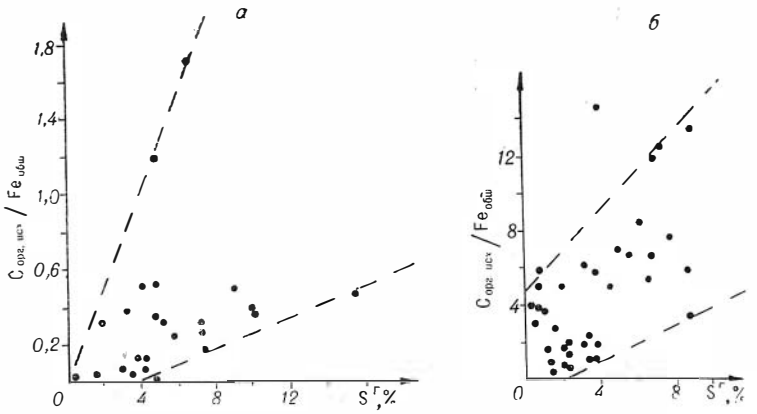


Рис. 5. Зависимость содержания серы в сапропланктонитовом РОВ от коэффициента диасульфогенеза в слабовосстановительных (*а*) и восстановительных (*б*) фациях.

что с ростом коэффициента $C_{орг.\ исх}/Fe_{общ}$ возрастает степень осерненности РОВ (рис. 5), что и должно быть по предлагаемой теоретической схеме. Коэффициент корреляции величины $C_{орг.\ исх}/Fe_{общ}$ и $S_{орг}$ для слабовосстановительных фаций равен 0,45.

Предлагаемая схема объясняет возможность сидеритообразования и осернения РОВ в результате жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Однако она приемлема лишь для морских бассейнов, содержащих нормальное количество сульфатов в воде. Параллельно в этих условиях может осуществляться жизнедеятельность железовосстанавливающих бактерий, которая может приводить к образованию сидерита.

В прибрежных и особенно континентальпо-пресноводных условиях сидеритообразование может идти, видимо, лишь в результате жизнедеятельности железовосстанавливающих бактерий по схеме, предложенной Н. М. Страховым. Но осернение РОВ и в этом случае возможно лишь только при параллельной жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий.

Из-за низкого содержания $C_{орг}$ в осадках слабовосстановительных фаций невелика концентрация выделяющегося сероводорода; в результате потенциал *Eh* остается еще достаточно высоким и не происходит образования пиритного железа [227]. Поэтому в осадках слабовосстановительных фаций весь объем выделяющихся восстановленных сернистых продуктов получает возможность реагировать с рассеянным органическим веществом и обусловливать его высокую осерненность, такую же, как в пиритовых фациях при значительно более высоких величинах $C_{орг.\ исх}/Fe_{общ}$.

По мере обогащения осадка ОВ и возрастания величины $C_{орг.\ исх}/Fe_{общ}$ увеличивается выход свободного сероводорода на единицу объема осадка, понижается величина потенциала *Eh* и становится возможным образование пирита.

Схема этого процесса, предложенная Н. М. Страховым [227] и несколько уточненная В. А. Успенским [244], имеет вид:

$$2Fe_2O_3+8H_2SO_4+15C \rightarrow 4FeS_2+15CO_2+8H_2O. \qquad (9)$$

Выхода свободных сернистых продуктов эта реакция не предусматривает. Однако, если бы в природе процесс происходил только по этой полностью сбалансированной реакции, то в осадках восстановительных пиритовых фаций не было бы свободного сероводорода, не происходило бы осернения ОВ и отложения элементарной серы, хотя в действительности все это имеет место. Поэтому представляется, что более общим случаем является реакция образования пирита с выходом свободного сероводорода, который

затем может фиксироваться в осадках в виде элементарной серы и серы органической, вошедшей в состав РОВ, например:

$$2Fe_2O_3+9H_2SO_4+17C \rightarrow 4FeS_2+17CO_2+8H_2O+H_2S. \quad (10)$$

В (9) отношение $C_{орг.\ исх}/Fe$ составляет 0,803; в (10) — 0,91. По экспериментальным данным, величина этого отношения для пиритовых фаций возрастает от 0,8 до 10—15 (см. рис. 5, *б*), т. е. в природе процесс пиритообразования может идти со значительно большим выходом свободных сернистых продуктов, чем в (10).

Предел для образования свободных сернистых продуктов в реакции пиритообразования будет достигнут только в случае использования в иловых водах всего резерва сульфатов, после чего жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий, а соответственно и бактериальное окисление органического вещества прекратятся. Соответственно росту коэффициента $C_{орг.\ исх}/Fe_{общ}$ и выходу свободных сернистых продуктов в пиритовых фациях значительно возрастает и осерненность нерастворимой части РОВ— от 1—1,5 до 9—10% (см. рис. 5,*б*), т. е. примено так же, как и в сидеритовых фациях (см. рис. 5, *а*). Связь этих параметров подтверждается статистически, коэффициент корреляции $r=+0{,}39$.

Учитывая вышеизложенное, *параметр* $C_{орг.\ исх}/Fe_{общ}$, *определяющий возможность образования свободных сернистых продуктов, в частности сероводорода, не израсходованного на восстановление окислов железа, мы предлагаем называть коэффициентом диасульфогенеза.* Осернение рассеянного органического вещества или диасульфуризация сопровождает процесс диасульфогенеза; другая часть образующихся сернистых продуктов может фиксироваться в осадке в виде элементарной серы, не связанной с ОВ.

Из рассмотрения наиболее вероятных реакций бактериального окисления органического вещества вытекает следующий вывод: из-за того, что только часть восстановленных сернистых продуктов фиксируется в виде аутигенных минералов железа, а другая — в виде органической и элементарной серы, диагенетический расход ОВ ($C_{ред}$) может быть оценен по аутигенным железистым минералам только частично. Более полно его можно оценить по формам серы с учетом серы органической, пиритной и элементарной. По реакции сидеритообразования (7) расход углерода выражается величиной 0,21 г $C_{орг}$ на 1 г Fe, как у Н. М. Страхова [227], или в количестве 0,75 $C_{орг}$ на 1 г серы. По (8) с выходом большого количества сернистых продуктов расход $C_{орг}$ определяется уже в количестве 0,33 г на 1 г Fe, а не 0,21 г, как по (7). Пересчетный коэффициент по сере для сидеритовых фаций будет постоянным и равным 0,75 г $C_{орг}$ на 1 г серы, откуда и следует его бóльшая надежность. По (9) без выхода свободных сернистых продуктов следует принимать расход $C_{орг}$ в количестве 0,803 г на 1 г Fe или в количестве 0,7 на 1 г серы. По (10) с выходом свободных сернистых продуктов расход $C_{орг}$ будет уже 0,91 г на 1 г железа. При дальнейшем росте коэффициента $C_{орг}/Fe_{общ}$ и увеличении выхода сернистых продуктов пересчетный коэффициент по железу будет возрастать еще больше; причем неизвестно, какую его величину следует принимать в каждом конкретном случае. Пересчетный коэффициент по сере для пиритовых фаций будет постоянным во всех случаях. Поскольку часть образующегося сероводорода может рассеяться, диагенетический расход углерода, определенный по формам серы, тоже не может быть идеально точным.

Фактический расход ОВ вследствие этого вполне может быть больше, чем подсчитанный теоретически по количеству восстановленной серы. Расчеты по определению диагенетического расхода органического вещества с учетом форм серы дали вполне удовлетворительные результаты. Во многих случаях были получены те же цифры, что и по методу

Н. М. Страхова, и лишь только иногда — значительно отличающиеся. Однако во всех случаях величина расхода $C_{орг}$, определенная по формам серы, оказалась большей, чем при подсчете ее по восстановленным формам железа; и это теоретически вполне понятно.

Большие трудности практического порядка при оценке диагенетических потерь $C_{орг}$ этим методом вызваны несовершенством применяемой методики определения форм серы в осадках. Обычно определяется только общая сера ($S_{общ}$) и сера сульфатная ($S_{сульф}$). О сумме пиритовой ($S_{пир}$), элементарной ($S_{эл}$) и органической ($S_{орг}$) представляется возможным судить лишь косвенно по разности: $S_{общ} - S_{сульф} = S_{пир} + S_{эл} + S_{орг}$, что явно малодостоверно. Необходимо прямое определение $S_{пир}$, $S_{эл}$ и $S_{орг}$ во всех случаях, когда надо достаточно глубоко осветить процессы диагенетического изменения ОВ.

В заключение подведем основные итоги. Диагенетические процессы преобразования РОВ в анаэробных условиях во всех геохимических фациях сводятся к его биохимическому окислению. Интенсивность процессов окисления, измеряемая расходом ОВ в долях от исходного его количества, возрастает от восстановительных к слабовосстановительным фациям. Пропорционально увеличению интенсивности окисления в сапропланктонитовом РОВ значительно уменьшается количество разрушающихся липидных компонентов и относительно возрастает концентрация наиболее стойких веществ кислого состава. Осернение РОВ (до 10—15%) может происходить как в слабовосстановительных, так и в восстановительных геохимических фациях, причем интенсивность его зависит от величины коэффициента диасульфогенеза, определяющего количество образовавшихся свободных сернистых соединений, которые могут реагировать с ОВ.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИАГЕНЕТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ БИТУМОИДНОЙ ФРАКЦИИ РОВ

В процессе диагенетического окисления значительные изменения претерпевает битумоидная фракция рассеянного органического вещества. Вопрос о влиянии диагенеза на битумоидную часть РОВ до сих пор остается одним из наиболее запутанных в органической геохимии.

Имеющиеся экспериментальные данные позволили рассмотреть характер влияния диагенеза на битумоидную фракцию РОВ и более основательно, чем ранее [159, 162, 163[аргументировать основные положения, отражающие сущность диагенетических изменений битумоида. Это тем более необходимо, так как на примере ископаемых осадков удавалось показать лишь относительный рост содержания битумоида в ОВ по профилю от восстановительных к слабовосстановительным и окислительным геохимическим фациям вследствие остаточного накопления битумоида при возрастании интенсивности окисления других, менее стабильных компонентов РОВ. Направленные изменения в составе битумоида — обогащение его углеводородами при переходе от восстановительных к окислительным фациям — до последнего времени фиксировались только на материале современных осадков [73, 162, 32], но не проявлялись в ископаемых. В последних такие изменения установить сложнее, поскольку исходный, унаследованный от диагенетической стадии эволюции РОВ состав битумоида, как правило, значительно искажен вследствие активных процессов новообразования и эмиграции углеводородов с возрастанием глубины погружения вмещающих отложений.

Для установления влияния диагенетических процессов на битумоидную часть ОВ в наиболее «чистом» виде мы рассмотрели сингенетичные битумоиды только сапропланктонитового РОВ, т. е. заведомо не содержа-

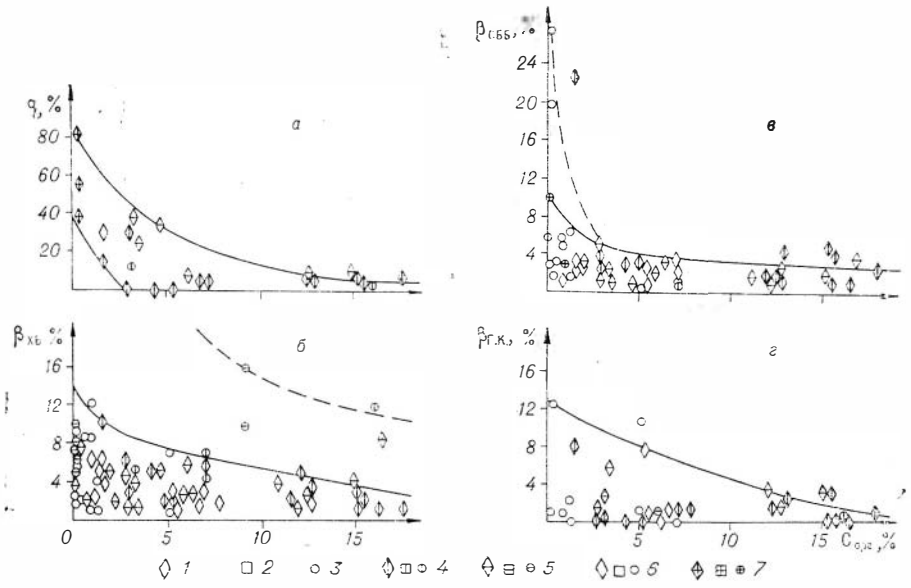


Рис. 6. Зависимость величин диагенетических потерь ОВ (*а*), относительных содержаний в ОВ хлороформенного (*б*), спиртобензольного (*в*), битумоидов и сапрогуминовых кислот (*г*) от концентрации $C_{орг}$ в породах на буроугольной стадии катагенеза.

1 — глины, аргиллиты, глинистые, известково-глинистые сланцы; *2* — песчаники, алевролиты (в том числе известковистые); *3* —известняки, доломиты, мергели, классы сапропланктонитового ОВ; *4* — F_1; *5* — F_2; *6* — нерасчлененное ОВ — $F_1 + F_2$; *7* — OF.

щего заметных примесей гумусовых компонентов. Приблизительно для 70% образцов РОВ установлен генетический класс F_1, F_2 или OF. Изученные битумоиды характеризуют зону относительно небольших погружений осадков (в основном нормально-морских глинистых, реже карбонатных и глинисто-карбонатных), в пределах 0,2—1,5 км, где степень катагенеза РОВ не превышает буроугольной стадии. При этих условиях влияние катагенетических факторов на ОВ изученных образцов должно было сказаться в минимальной степени. Можно предполагать также, что процессы генерации и эмиграции углеводородов не могли в выбранном диапазоне глубин ощутимо повлиять на состав битумоида.

Изученный экспериментальный материал отвечает весьма широкому диапазону изменений диагенетических условий — смене геохимических фаций от резко восстановительных к слабовосстановительным и нейтральным до окислительных и, соответственно, постепенному уменьшению концентрации ОВ в осадке от 16—18% до сотых его долей (рис. 6, *а-г*).

Диагенетический расход РОВ в долях от исходного количества $C_{орг}$ (*q*) постепенно возрастает от 3—5 до 40—80% при снижении концентраций $C_{орг}$ от 17,5 до 0,1% и переходе от восстановительных к слабовосстановительным геохимическим фациям (см. рис. 6, *а*).

По данным инфракрасной спектрометрии, для 42 битумоидов сапропланктонитового РОВ классов F_1 и F_2 (с концентрациями $C_{орг}$ на породу $> 0{,}5\%$) были сопоставлены особенности химической структуры (табл. 4). Показано, что в пределах буроугольной стадии метаморфизма битумоиды РОВ класса F_2 характеризуются большей ароматичностью химической структуры при меньшем участии карбонильных групп.

Поскольку битумоидные компоненты РОВ (особенно углеводороды) наиболее стойкие к окислению вещества на фоне более активного окисления других компонентов органического вещества, в его составе относительно накапливается битумоидная фракция. Процесс накопления битумоида в остающемся после диагенетического окисления

Таблица 4

Сопоставление некоторых параметров химической структуры битумоидов сапропланктонитового РОВ классов F_1 и F_2 по данным инфракрасной спектрометрии

Класс РОВ	Оптическая плотность в максимуме полосы поглощения при ν, см$^{-1}$ (Д)							
	C = O		C = $C_{ар}$	CH_3	C — $H_{ар}$			длинные парафиновые цепи
	1700	1660	1600	1378	875	815	755	720
F_1	0,92	0,51	0,39	0,73	0,09	0,23	0,24	0,24
F_2	0,86	0,51	0,43	0,74	0,14	0,24	0,25	0,25

Примечание. Значения оптической плотности приведены к ее значению для полосы связей C — H при 1465 см$^{-1}$.

ОВ все более интенсивно проявляется по мере увеличения окислительного расхода РОВ. Содержание хлороформенного битумоида в РОВ ($\beta_{ХБ}$) последовательно возрастает от 2—3 до 10—12% при понижении концентрации $C_{орг}$ от 15—18 до 0,01—1% (см. рис. 6, *б*). По данным единичных анализов, максимальные величины $\beta_{ХБ}$ достигают 12 ($C_{орг}$=16%) и 16% ($C_{орг}$ =9%).

Столь же четко, но несколько медленнее растет в том же направлении относительное содержание спиртобензольного битумоида в РОВ ($\beta_{СББ}$) — от 2—4 до 8—10%, а по отдельным образцам до 20—27,5% (см. рис. 6, *в*).

Одновременно с остаточным накоплением битумоидных компонентов ОВ постепенно обогащается и предельно окисленными продуктами его диагенетического разрушения — гуминовыми кислотами, а точнее — сапрогуминовыми, ибо, как отмечалось, в исследованных образцах РОВ не наблюдалось заметных примесей собственно гумусового вещества. Содержание сапрогуминовых кислот в составе РОВ значительно возрастает от 0,5 ($C_{орг}$=17,5) до 12,5% ($C_{орг}$=0,5%), т. е. на 12% (см. рис. 6, *г*).

Битумоидная часть РОВ не является химически однородной — она слагается широкой гаммой углеводородов и весьма сложными по строению смолами и асфальтенами. Наиболее стойки к окислительным воздействиям углеводороды; смолы и особенно асфальтены легче окисляются, полимеризуются, конденсируются и частично переходят в нерастворимые формы, тем самым выбывая из состава битумоидной фракции и обогащая нерастворимую часть РОВ. Относительно большая устойчивость углеводородов в процессе диагенетического окисления РОВ должна приводить к «рафинированию» состава битумоида, к частичному очищению его от разрушающихся и теряющих растворимость смол и асфальтенов. Интенсивность этих изменений должна возрастать, разумеется, с усилением процесса диагенетического окисления. Именно это и наблюдается по изученным экспериментальным данным: количество гетероэлементов (O+N+S), характеризующих обогащенность хлороформенного битумоида (ХБ) смолами и асфальтенами (Асф), снижается от 11—20 до 2—14% (рис. 7) или на 6—9% (по минимальным и максимальным значениям O+N+S соответственно).

Изменение количества асфальтенов в составе хлороформенного битумоида показано на рис. 8. По данным верхней граничной кривой, соединяющей их максимальные содержания, последние снижаются от 35 до 28%. Минимальные количества асфальтенов при переходе от восстановительных к окислительным фациям понижаются более резко — от 24 до 2%. В среднем содержание асфальтенов в составе ХБ уменьшается на 15%. Вследствие частичной потери сложных по строению циклических асфальтово-смолистых веществ и относительного обогащения битумоида углеводородами в этом же направлении снижается отношение C/H от 7,2—9,7 до 6,5—8,2 (см. рис. 7), что отражает возрастающую алифатич-

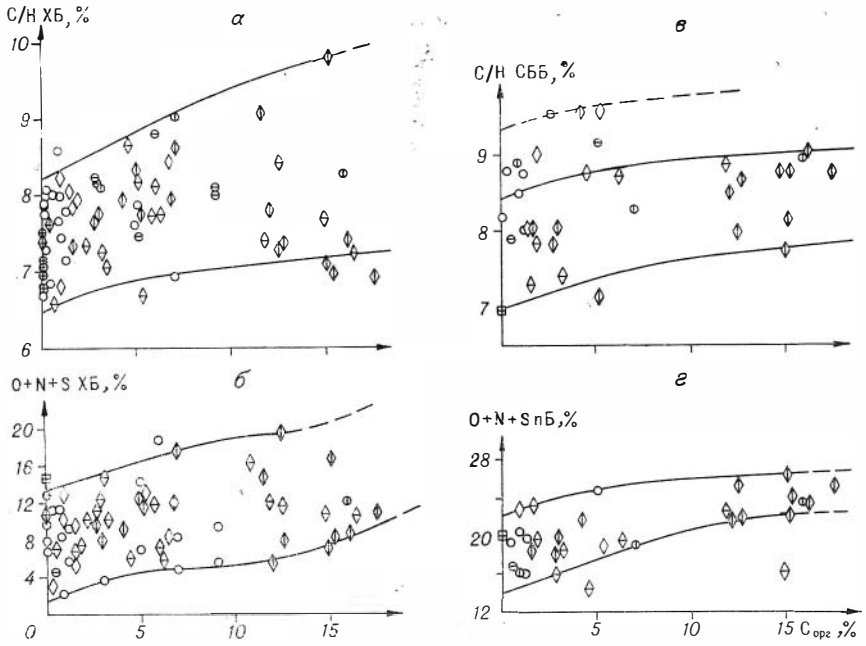


Рис. 7. Зависимость величины отношения С/Н (*а*) и содержания гетерогенных элементов (О + N + S) (*б*) в элементарном составе хлороформенного и спиртобензольного битумоида (*в, г*) от концентрации $C_{орг}$ в породах на буроугольной стадии катагенеза. Усл. обознач. см. на рис. 6.

ность ХБ. Содержание углеводородов в составе ХБ, в соответствии с уменьшением асфальтово-смолистой части, возрастает от 5—20 до 20—75%. В относительно большей степени обогащены углеводородами битумоиды сапропланктонитового РОВ, относящегося к классу F_1.

Таким образом, вследствие интенсивного окисления хлороформенный битумоид иногда почти полностью очищается от наименее устойчивых компонентов (смол и асфальтенов) и может полностью состоять из углеводородов. В предельном выражении это явление в сапропелевом ОВ современных осадков—красных океанических илов—впервые установила А. И. Горская [73]. Позднее оно на большем фактическом материале (по данным современных осадков) было показано С. Г. Неручевым [162] и О. К. Бордовским [32]. Приведенные выше результаты наших исследований битумоидной фракции сапропланктонитового РОВ ископаемых осадков подтверждают общий характер этой закономерности, которую, по имени ее первооткрывателя, мы назвали закономерностью Горской.

Как указывалось, достаточно сложен механизм диагенетического осернения РОВ, интенсивность которого зависит от величины показателя диасульфогенеза ($C_{орг.\ исх}/Fe_{общ}$). По имеющимся данным, устанавливается прямая зависимость между содержанием серы в элементарном составе хлороформенного битумоида и нерастворимой части РОВ (рис. 9). Такая зависимость говорит о сингенетичности битумоида органическому веществу и об общности процесса внедрения серы в битумоид и нерастворимое ОВ в диагенезе, по-видимому, на ранних его стадиях.

Возрастание интенсивности диагенетического окисления влияет на состав спиртобензольного битумоида (СББ) сапропланктонитового РОВ, В составе СББ, как и в ХБ, заметно снижается содержание гетероэлементов — от 27—22 до 22—16%, т. е. на 5—8% (см. рис. 7). Часть наиболее сложных соединений, высокомолекулярных и обогащенных кислородом. входящих в состав СББ, очевидно, теряет растворимость в условиях окис-

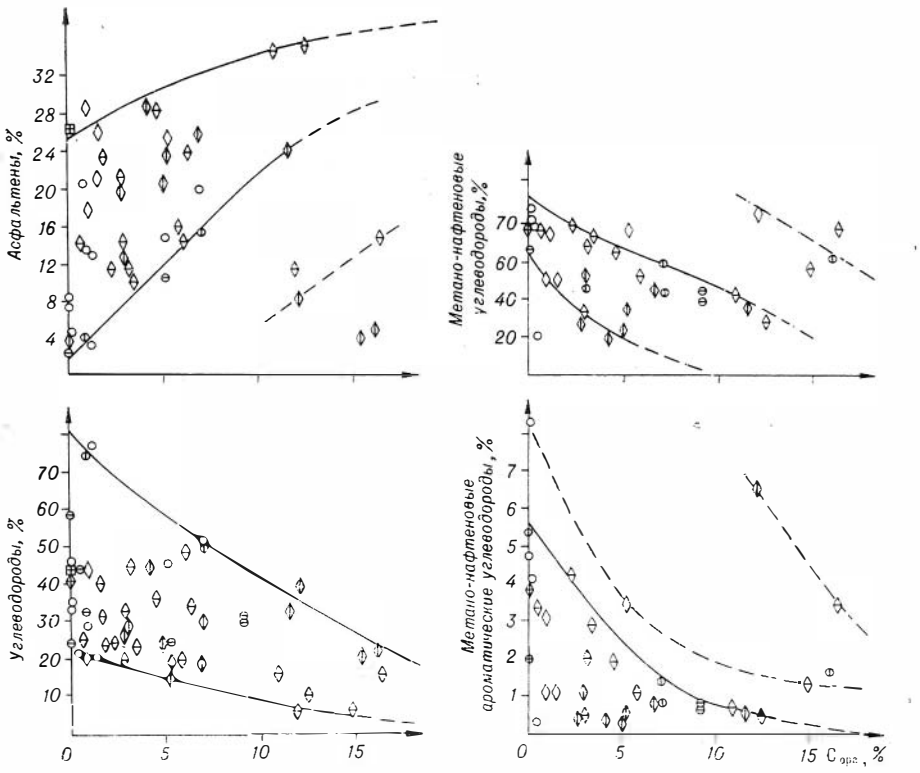


Рис. 8. Зависимость содержания асфальтенов и углеводородов в хлороформенном битумоиде, метаново-нафтеновой фракции (Me + Na) и величины отношения метаново-нафтеновых к ароматическим (Ar) УВ $\left(\frac{Me + Na}{Ar} УВ\right)$ от концентрации $C_{орг}$ в породах на буроугольной стадии катагенеза. Усл. обознач. см. на рис. 6.

лительных геохимических фаций. Переходя в нерастворимую форму ОВ, они тем самым «облагораживают» состав спиртобензольного битумоида. Об этом можно судить также по изменению величины отношения С/Н, которая снижается от 7,8—9,0 до 7,0—8,5 (см. рис. 7).

Рассмотренные закономерности изменения состава битумоидной фракции выявлены при обобщении экспериментальных данных по однородному сапропланктонитовому РОВ из различных районов (Поволжье, Украина, Якутия, Средняя Азия, Кавказ и др.). Детальное изучение влияния геохимических фаций на состав битумоида, ограниченное одним геологическим объектом (силурийскими глинистыми и карбонатно-глинистыми отложениями Балтийской синеклизы), привело нас к аналогичным выводам, полученным на массовом материале (более 770 люминесцентно-битуминологических анализов и определений содержания $C_{орг}$).

При снижении концентрации $C_{орг}$ в породах наблюдается, как и в современных осадках, облегчение хлороформенного битумоида и обогащение его масляной фракцией; состав ХБ изменяется от смолисто-асфальтенового к маслянисто-смолистому и до маслянистого (рис. 10). Однако эти преобразования, вызванные ростом интенсивности диагенетического окисления, в составе битумоида фиксируются только на буроугольной стадии катагенеза РОВ до глубины 1500 м (см. рис. 10 *а*, *б*). На больших глубинах (1500—2000 м и более, см. рис. 10 *в*, *г*) преобладает маслянисто-смолистый битумоид по всему профилю геохимических фаций как результат интенсивных процессов новообразования углеводородов. Влияние геохимических фаций на его состав в этих условиях становится почти неощутимым.

Таким образом, как в современных, так и в ископаемых осадках возрастание интенсивности биохимического окисления РОВ приводит,в соответствии с закономерностью Горской, к «облагораживанию» состава битумоида и обогащению его наиболее устойчивыми к окислению углеводородными компонентами. Имеющиеся данные позволяют охарактеризовать направленные изменения, происходящие под воздействием окисления и в составе самих углеводородов. С ростом диагенетического расхода ОВ в углеводородах хлороформенного битумоида ($УВ_{ХБ}$) отчетливо возрастает содержание метаново-нафтеновой фракции (Me+Nn) и снижается — ароматической (Ar). Если в углеводородном составе битумоида в условиях восстановительной фации содержание Me+Nn УВ не превышает 30%, то в слабовосстановительных геохимических фациях оно составляет 70—90% (см. рис. 8). Более показательно изменяется в этом направлении величина отношения $\frac{Me+Nn}{Ar}$ или $К_А$. По максимальным значениям большинства анализов она возрастает от 0,5—1,0 (при $С_{орг}$=10—15%) до 5,0—5,5 (при $С_{орг} < 1\%$). По данным единичных образцов этот параметр возрастает до 8,5 (см. рис. 8).

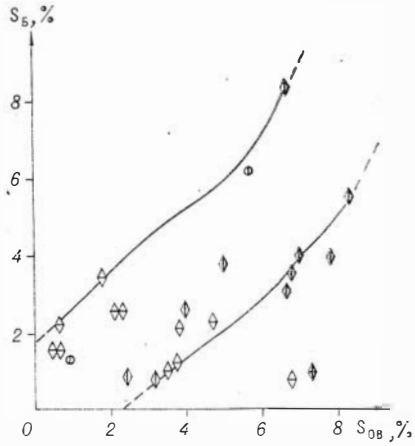


Рис. 9. Зависимость содержания серы в элементарном составе дебитуминизированного ОВ ($S_{ОВ}$) и хлороформенного битумоида ($S_Б$) на буроугольной стадии катагенеза. Усл. обознач. см. на рис. 6.

Обогащение углеводородного состава битумоида метано-нафтеновыми УВ и обеднение ароматическими УВ при росте диагенетического расхода РОВ подтверждается увеличением отношения $\frac{Me+Nn}{Ar}$ УВ для ХБ, заключенного в минерально-запечатанных порах глинистых и карбонатно-глинистых пород. Величина этого коэффициента резко повышается от 0,7—1,0 (при $С_{орг}$=10%) до 5,0—6,0 (при $С_{орг}$=0,1—3%) (рис. 11). Приблизительно так же, но несколько менее последовательно изменяется указанное отношение в суммарном битумоиде. Зависимость изменения углеводородного состава битумоида от диагенетического расхода РОВ в данном случае выглядит наиболее убедительно, поскольку по условиям нахождения в замкнутом пространстве битумоид оказывается практически лишенным миграционной способности, приближаясь к идеально-сингенетичной разности.

На основании инфракрасно-спектроскопических данных также выявлено преимущественное воздействие диагенетических факторов на особенности химической структуры битумоидной части малометаморфизованного РОВ сапропланктонитов (рис. 12). Были построены соответствующие кривые для карбонильных групп, во-первых, в кислотной, кетонной, альдегидной и эфирноароматической формах (по поглощению в интервале спектра 1710—1700 $см^{-1}$), во-вторых, для С=0 в хиноидной форме или, возможно, сопряженных с ароматическим циклом либо непредельными связями (по поглощению в области спектра ниже 1700 $см^{-1}$, вблизи 1600 $см^{-1}$); для связей С=С и С — Н ароматических колец (С — Н в структурах разных типов замещения; по поглощению при частотах 1600, 815 и 755 $см^{-1}$); для групп CH_3 (по поглощению в максимуме полосы 1378 $см^{-1}$). Изменение доли карбонильных групп в средней молекуле битумоидов с уменьшением концентрации РОВ обнаруживает отчетливую

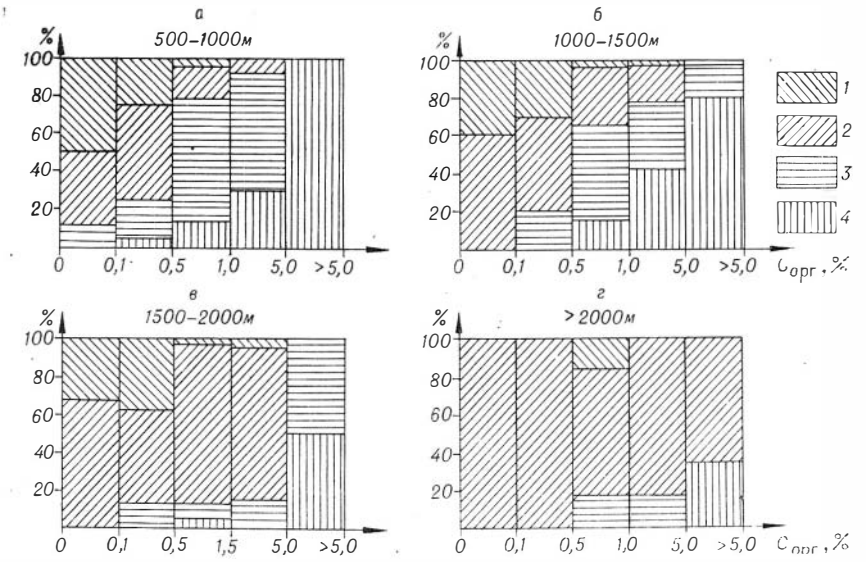


Рис. 10. Изменение типов битумоидов в зависимости от концентрации $C_{орг}$ на примере силурийских отложений Балтийской синеклизы.

1 — маслянистый, *2* — маслянисто-смолистый, *3* — смолистый, *4* — смолисто-асфальтеновый.

тенденцию к снижению (см. рис. 12, *а*, *б*). При С=0 хиноидного типа это снижение фиксируется, начиная примерно с 2,5—3% $C_{орг}$ в породе. Ароматичность битумоидной структуры также отчетливо снижается при переходе в область низких концентраций РОВ приблизительно с 3% $C_{орг}$ на породу. Аналогичным образом ведет себя такой параметр, как содержание CH_3-групп.

Инфракрасно-спектроскопические данные хорошо согласуются с данными химической битуминологии о снижении цикличности битумоидной структуры и потере гетероэлементов, в частности, с некоторым падением доли асфальтенов в битумоиде.

Освобождение битумоидной структуры от кислородсодержащих групп и связей от гетероэлементов можно связать с увеличением роли углеводородов, в частности метано-нафтеновых, фиксируемых по данным углеводородного состава хлороформенного битумоида.

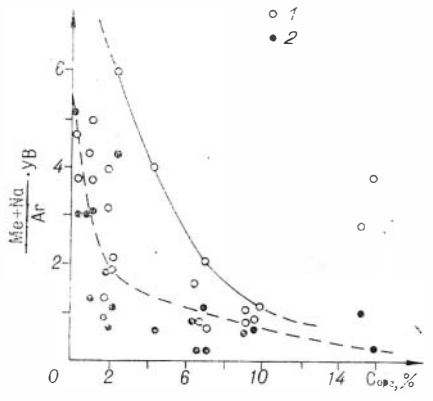


Рис. 11. Зависимость отношения метаново-нафтеновых углеводородов в хлороформенном битумоиде $\left(\frac{Me + Na}{Ar} УВ\right)$ от концентрации $C_{орг}$ в породах.

1 — битумоид минерально-запечатанных пор, *2* — суммарный битумоид.

Наши исследования показали, что при значительных концентрациях РОВ в породах (5—15%) для битумоида слабоокисленных разностей типично не низкое, а высокое содержание ароматических УВ — до 50—70%. Доля метано-нафтеновой фракции в углеводородном составе такого битумоида обычно не превышает 30 — 50% (см. рис. 8). Повышенное содержание ароматики в битумоидной части ОВ, слабоокисленного на стадии диагенеза, вполне обосновано, если учесть, что, по данным Х. Т. Раудсеппа и др., в керогене сапропелевого РОВ фиксируется значительное количество ароматических

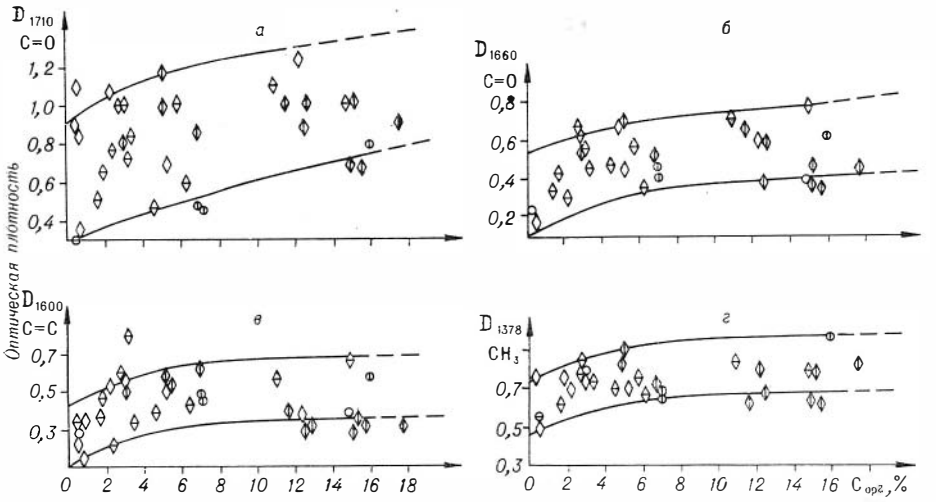


Рис. 12. Изменения содержания основных групп и связей в химической структуре хлороформенного битумоида *А* сапропланктонитового ОВ буроугольной стадии метаморфизма в зависимости от концентрации $C_{орг}$ в породе. Усл. обозначн. см. на рис. 6.

структур. По мере роста интенсивности анаэробного биохимического окисления органического вещества в углеводородах битумоида резко снижается содержание ароматических УВ (до 10—30%), а метано-нафтеновых соответственно возрастает до (70—90%).

При биохимическом окислении углеводородов нефти наблюдаются противоположные изменения состава, т. е. потеря метановых и накопление ароматических УВ. Однако подобные изменения в составе углеводородов нефти характерны лишь из-за более активного окисления метановых УВ в легких и средних фракциях. В высших фракциях нефти, с которыми естественно параллелизовать битумоид, при окислении наблюдается обратное явление.

Вследствие окислительного изменения и поликонденсации наиболее темные циклические компоненты сложного строения переходят в неперегоняемый остаток, в результате чего цикличность высших фракций снижается [244]. О меньшей устойчивости к окислению высокомолекулярной ароматики, по сравнению с парафиновыми УВ, и возможности ее перехода в асфальтово-смолистые компоненты при окислении свидетельствуют результаты экспериментальных работ С. Р. Сергиенко, Р. Я. Семячко и П. Н. Галич [219].

Значительное содержание ароматических УВ в составе хлороформенного битумоида, образующегося при термолизе сапропелевого ОВ, установлено также А. И. Богомоловым и Л. И. Хотынцевой (1972). Таков же, видимо, механизм изменений высокомолекулярной ароматики сложного строения и в процессе биохимического окисления углеводородов битумоида. С ростом интенсивности окисления ароматика все активнее поликонденсируется и переходит в асфальтово-смолистую фракцию, приводя к «рафинированию» углеводородной части битумоида, в составе которой начинают преобладать метано-нафтеновые углеводороды. Высокое содержание последних в битумоиде сапропелевого (сапропланктонитового) ОВ можно, таким образом, считать типичным только для разностей, испытавших более или менее значительное диагенетическое окисление при расходе органического вещества 30—80% и более от его исходной массы.

В свете проведенных исследований стадия диагенетического преобразования РОВ в осадках представляется весьма важным моментом в его

геохимической истории, существенно влияющим на его состав, химическую структуру и нефтегазоматеринский потенциал.

Устанавливается единая направленность процесса биохимического окисления РОВ во всех геохимических обстановках — для РОВ все геохимические фации являются окислительными. В соответствии со все более интенсивным разрушением наименее стабильных компонентов и относительным накоплением более стойких существенно меняется состав как преобладающей по массе нерастворимой, так и битумоидной фракции РОВ. Возрастание интенсивности биохимического окисления РОВ все больше снижает концентрацию $C_{орг}$ в осадках, уменьшает количество полимерлипидов в нерастворимой части РОВ и приводит к снижению количества битумоида и углеводородов в осадке. Следовательно, возрастание интенсивности процесса биохимического окисления снижает нефтегазоматеринский потенциал РОВ, хотя и приводит в его предельно окисленных разностях к относительному обогащению ОВ битумоидными компонентами, а в их составе — к относительному накоплению углеводородов. Обусловленные спецификой диагенетических процессов особенности РОВ, как увидим дальше, определяют различия в составе и количестве летучих продуктов, генерирующихся в катагенную стадию геохимической истории ОВ.

Глава 3

ДИАГНОСТИКА СТАДИЙ МЕТАМОРФИЗМА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕТАМОРФИЧЕСКОГО (КАТАГЕНЕТИЧЕСКОГО) ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НЕБИТУМИНОЗНОЙ ЧАСТИ САПРОПЛАНКТОНИТОВОГО РОВ

Представления о направленности процессов преобразования органического вещества при росте температуры и давления в недрах возникли и развились на базе изучения гумусовых углей.

К настоящему времени представления о стадиях (марках) метаморфизма углей доведены до уровня ГОСТа. Каждая марка характеризуется определенным уровнем углепетрографических показателей основных микрокомпонентов углей и строго определенными параметрами химического состава как органической массы в целом, так и отдельных ее микрокомпонентов.

Детально изучена глубинная метаморфическая зональность углей в ряде бассейнов, однако четких представлений относительно общих законов развития глубинной метаморфической зональности углей и рассеянного ОВ в бассейнах разного типа и возраста до сих пор не было. Диаметрально противоположные точки зрения существуют по такому принципиальному и важному вопросу, как влияние геологического времени на степень метаморфической преобразованности углей.

Разобраться в закономерностях метаморфического преобразования РОВ пород возможно, лишь опираясь на знание основных законов метаморфического изменения углей, проводя сравнительное изучение концентрированных разностей ОВ (углей) и РОВ.

Так, в принципе впервые правильно поставил вопрос об изучении «метаморфических» (катагенетических) преобразований РОВ пород В. А. Успенский.

Содержание углерода в ОВ гумусовых углей — наиболее характерный и привычный химический параметр для установления стадий метаморфизма. До недавнего времени содержание углерода служило основ-

ным показателем и для определения стадий метаморфизма РОВ, по принципу — равный метаморфизм при одинаковом или близком уровне обуглероженности углей и РОВ. Установление существенно иных закономерностей метаморфического изменения состава РОВ, особенно обогащенного липидным материалом [164], заставило отказаться от этого принципа и вести поиск других геологических, углепетрографических и химических критериев стадий метаморфизма РОВ.

Прежде чем разобраться в закономерностях метаморфизма разных типов РОВ, особенно сапропелевого, мы обратились к богатому опыту угольщиков и рассмотрели основные закономерности проявления метаморфизма углей, затем изучили метаморфизм гумусового РОВ (по углистому детриту) и только после этого подошли к изучению катагенетических и метаморфических преобразований сапропланктонитового РОВ.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ УГЛЕЙ И РОВ ПОРОД

Изучению проблемы метаморфизма углей издавна уделялось большое внимание. По мере накопления фактов значительно сузился круг гипотез, претендующих на объяснение различий в составе и свойствах углей. Оказались несостоятельными гипотезы, объясняющие различия в степени «зрелости» углей одними особенностями исходного органического материала или биохимическими факторами его превращения на стадии диагенеза. Выяснилось решающее влияние на степень метаморфизма углей таких геологических процессов, как контактово-, динамо- и регионально-метаморфического. Стало общепризнанным, что главная причина метаморфической зональности углей — региональный метаморфизм, развивающийся при погружении осадков, а основные его факторы — температура и давление.

В некоторых угленосных бассейнах к настоящему времени достаточно детально изучена метаморфическая зональность углей, сформулированы основные закономерности глубинной зональности метаморфизма [71, 140]. Однако при наличии детальных работ по отдельным, в основном палеозойским угленосным бассейнам общие закономерности проявления регионального метаморфизма ОВ в угленосных и нефтегазоносных бассейнах пока недостаточно ясны.

Концентрированная форма органического вещества в виде пластов углей составляет всего лишь незначительную часть от общей массы ОВ осадочных пород. Значительно чаще в осадках угленосных и нефтегазоносных бассейнов распространено рассеянное органическое вещество в виде мельчайших углистых включений, к изучению которого полностью применим углепетрографический метод [7, 9, 181, 183, 188, 194]. Это дает возможность изучать закономерности метаморфической преобразованности и глубинной зональности метаморфизма ОВ не только в районах промышленной угленосности, а почти во всех осадочных бассейнах.

При наличии работ, освещающих глубинную зональность метаморфизма углей и РОВ пород (по углистым включениям) в отдельных бассейнах, отсутствуют какие-либо детальные сопоставления метаморфической зональности в бассейнах различного типа и возраста. Примерно одинаковая глубинная зональность метаморфизма углей и органического вещества наблюдается лишь в немногих бассейнах сходного типа и возраста, например в Донбассе и Кузбассе, а в других — существенно различается [71, 99, 140, 144, 179 и др.]

Обоснованием для различной глубинной метаморфической зональности в бассейнах разного типа и возраста являются различия в геотер-

мических градиентах и напряженности современного геотермического режима.

В соответствии со значительными колебаниями температуры (главного фактора метаморфизма) на одинаковых уровнях глубин в разных бассейнах предполагается проявление различных стадий метаморфизма углей и ОВ пород. Признание рядом ученых [52, 140, 144, 145, 274, 282] существенного влияния времени на процессы метаморфизма углей и органического вещества пород еще больше осложнило картину. Согласно этой точке зрения, в зависимости от длительности термического воздействия на ОВ, его степень метаморфизма в сходных условиях может значительно колебаться — от буроугольной до газовой и даже тощей стадии, как следует из сопоставления отдельных работ [99, 144, 282 и др.]. Основой для таких взглядов послужили лишь отдельные наблюдения, которым к тому же может быть дана различная интерпретация. Поэтому для исследования глубинной зональности метаморфизма углей и органического вещества пород мы предпочли использовать не отдельные наблюдения, а огромный фактический материал по угленосным бассейнам, сведенный в многотомном издании по геологии месторождений углей (т. I, II), наиболее важные обобщающие работы по отдельным угленосным бассейнам [71, 140, 269 и др.], а также данные собственных исследований. Результаты обобщения этих материалов представлены на рис. 13.

Прежде чем перейти к рассмотрению проявляющихся закономерностей и анализу их причин, следует остановиться на используемых методах установления глубинной зональности метаморфизма углей и ОВ пород в отдельных бассейнах.

Для платформенных бассейнов, не испытавших инверсии, наблюдаемые глубины смены стадий метаморфизма углей в ОВ пород наиболее достоверны и почти соответствуют максимальным палеоглубинам. В этих случаях обычно вводятся лишь небольшие поправки на смытую мощность перекрывающих отложений. Немного больше трудностей возникает в бассейнах, испытавших складчатость, значительный и неравномерный подъем и размыв отложений после инверсии. Для таких бассейнов также может применяться метод реконструкции размытых мощностей отложений, что позволяет установить палеоглубинную зональность метаморфизма углей на момент максимального погружения осадков. Однако точность палео-

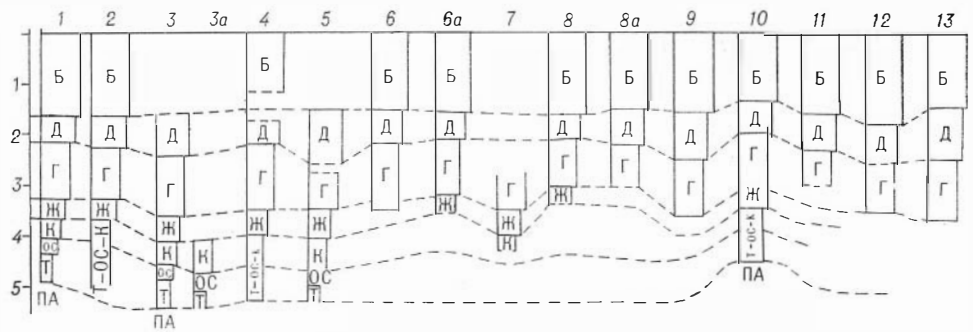


Рис. 13. Глубинная метаморфическая зональность углей и РОВ в бассейнах разного типа и возраста.

1 — Донбасс, карбон (по М. Л. Левенштейну, 1969); *2* — Русская платформа, карбон — девон (по данным Аммосова и Лопатина, 1967, 1969, 1970); *3* — Кузбасс, карбон (по данным кн. «Геология угольных месторождений», 1969, т. 7; *3а* — Северо-Восточный Кузбасс (по Юзвицкому, 1970); *4* — Карагандинский бассейн, карбон — мезозой (по данным Голицина, 1970); *5* — Печорский бассейн, пермь (по данным кн. «Геология угольных месторождений», 1965, т. 3; *6* —Западная Сибирь, мезозой (по данным Парпаровой, Конторовича и др., 1967—1970); *6а* —Западная Сибирь (по данным Аммосова и др., 1967); *7*—Предкавказье, мезозой (по данным Парпаровой, 1971); *8* — Мангышлак, мезозой (по данным Аммосова и др., 1967); *8а* —Мангышлак, мезозой (по данным Жуковой, 1970); *9* — Вилюйская впадина, мезозой (по данным Жуковой, 1970); *10* — Средняя Азия, юра (по данным кн. «Геология угольных месторождений», 1968, т. 6); *11* — Усть-Енисейский и Оленекский районы, мезозой (по данным Данюшевской, Войцеховской и др., 1968); *12* — Северный Кавказ, средний миоцен — плиоцен (по данным Парпаровой, 1962); *13* — Сахалин, неоген (по данным Уткиной, 1969).

тектонических построений в таких случаях уже значительно ниже, причем иногда возможна существенно различная интерпретация данных; в отдельных случаях восстановление первичных мощностей осадков и палеоглубин вообще невозможно. Палеотектонический метод — отнюдь не единственный для установления глубинной зональности метаморфизма. Хорошо известный угольщикам прием для решения этого вопроса был предложен В. И. Скоком [222]. Теоретически он вполне обоснован, но практически в этой работе основной график зависимости изменения выхода летучих веществ на 100 м разреза от степени метаморфизма углей был основан на незначительном количестве данных. Расчеты В. И. Скока [222] поэтому в настоящее время можно рассматривать лишь как весьма приближенные. При наличии систематических данных этот способ дает вполне удовлетворительные результаты [71, 269].

Простой, но очень эффективный метод определения палеоглубинной зональности метаморфизма углей недавно предложен М. Л. Левенштейном [172]. Он заключается в изучении и сопоставлении непрерывного ряда химических и углепетрографических показателей углей по разрезам глубоких скважин, вскрывающих несколько стадий метаморфизма. Сопоставление разрезов скважин дает непрерывные кривые изменения параметров углей; таким образом устанавливается мощность, приходящаяся на каждую отдельную стадию метаморфизма, а в итоге — общая мощность всего ряда метаморфизма углей. Когда же имеется полный ряд метаморфизма углей от начала буроугольной до антрацитовой стадии, от мощности отдельных зон метаморфизма легко перейти к шкале палеоглубин погружения углей разных марок, как это сделал М. Л. Левенштейн для карбона Донбасса с учетом данных по бурым углям Русской платформы (см. рис. 13, *1*) [172]. Были совмещены разрезы 120 скважин, охватившие все стадии метаморфизма углей в условиях пологого залегания пород и фонового геотермического градиента; для этой цели было изучено более 2000 проб углей, что дало непрерывные кривые изменения их химических и углепетрографических параметров до антрацитовой стадии включительно. В результате М. Л. Левенштейном создана, по нашему мнению, наиболее обоснованная и точная из всех, когда-либо предлагавшихся, схема глубинной зональности метаморфизма углей (см. рис. 13, *1*), принятая нами в качестве эталонной.

В принципе этим же методом, но менее точно мы воспользовались для установления палеоглубинной зональности метаморфизма углей по ряду других бассейнов, применив для этой цели богатый фактический материал по описанию разрезов из многотомного издания по геологии месторождений угля. Полному ряду метаморфизма карбоновых углей Донбасса до полуантрацитовой стадии, согласно М. Л. Левенштейну, соответствует погружение осадков на глубину не более 5 км (см. рис. 13, *1*). Переход бурых углей в длиннопламенные (с учетом данных по Русской платформе) происходит на глубине 1,7—1,8 км; длиннопламенных в газовые — 2,2—2,3 км, газовых в жирные — на глубине 3,3 км. Более высокие стадии метаморфизма (Ж — Т) сменяются по вертикали очень быстро; на суммарную мощность их зоны приходится не более 1,7 км (см. рис. 13, *1*). Очень сходна с донбасской схема глубинной зональности метаморфизма углей и органического вещества пород карбона и девона Русской платформы, составленная нами по данным ряда авторов [144, 188]. Глубинная зональность метаморфизма углей Кузбасса, по мнению М. Л. Левенштейна и Э. М. Паха [179], близка к установленной в Донбассе. Наши построения с учетом данных по отдельным месторождениям полностью подтверждают эту точку зрения (см. рис. 13, *3*) — заметных различий, как и ощутимой разницы в мощностях отдельных зон, нет вообще. Правильность наших построений подтверждается работой А. З. Юзвицкого [269]. По его материалам, суммарная мощность зоны

углей коксовых — тощих, определенная методом В. И. Скока, составляет около 1,5 км, а по нашим построениям — примерно 1,3 км (см. рис. 13, *3а*).

Глубинная зональность метаморфизма карбоновых углей в Карагандинском бассейне представляется М. В. Голицыным [71] существенно иначе. В отличие от рассмотренных бассейнов для образования полуантрацитов здесь требовалось, по его мнению, значительно большее погружение — на глубину более 9 км, а не на 5—5,5 км, как в Донбассе и Кузбассе. Для установления глубинной зональности метаморфизма был использован метод В. И. Скока. Было отмечено [71], что обоснованность фактическими данными глубинной зональности углей от газовых до коксовых была наибольшей, а в области отощенно-спекающихся углей базировалась на данных одной скважины. Наиболее аргументированная (по мнению автора) часть схемы глубинной зональности метаморфизма углей Карагандинского бассейна от длиннопламенных до коксовых взята нами полностью, без каких-либо изменений (см. рис. 13, *4*). Она полностью совпадает с данными по Донбассу, Русской платформе и Кузбассу. Мощность зоны углей от длиннопламенных до жирных включительно в Донбассе, по данным М. Л. Левенштейна, составляет 2—2,1 км, а в Карагандинском бассейне, по данным М. В. Голицына, практически столько же — 2,3 км. Общая мощность угленосных отложений карбона Караганды, содержащих угли от длиннопламенных до тощих включительно, составляет 3,0—3,4 км [71]. В Донбассе смена стадий метаморфизма углей от длиннопламенных до тощих происходит при росте глубины погружения примерно на ту же величину — 3,2 км (см. рис. 13, *1*). Следовательно, в Донбассе и Карагандинском бассейне полностью совпадают мощности отдельных зон не только ранних стадий метаморфизма (от длиннопламенной до жирной включительно), но и всего ряда метаморфизма углей (от длиннопламенных до тощих). Таким образом, глубинная зональность метаморфизма карбоновых углей в Карагандинском бассейне точно такая же, как и в других рассмотренных палеозойских бассейнах. Вся разница лишь в начальной точке отсчета глубин, в установлении уровня палеоглубины, на котором буроугольная стадия сменялась длиннопламенной. Поскольку почти идеально совпадают мощности всех стадий метаморфизма — от длиннопламенной до тощей, по нашему мнению, нет оснований думать, что для образования длиннопламенных углей в Карагандинском бассейне требовалось погружение не на ту же глубину (1,7—2 км), что и в других палеозойских бассейнах, а на несколько километров глубже. Смена бурых углей каменными происходит на глубине 1,5—2 км (см. рис. 13). Тот же процесс имел место, видимо, и в Карагандинском бассейне. По-видимому, методика, примененная М. В. Голицыным для восстановления мощности полностью размытых и отсутствующих в этом бассейне пермских отложений, дала завышенные результаты.

Для Печорского бассейна (см. рис. 13, *5*) схема глубинной зональности метаморфизма пермских углей полностью повторяет зональность метаморфизма, проявляющуюся во всех других палеозойских бассейнах. Таким образом, весь ряд метаморфизма углей (до полуантрацитов включительно) формировался в рассмотренных палеозойских бассейнах при погружении осадков на глубину примерно 5—5,5 км. Сходную точку зрения высказывают Кюйль и Патье [275], считая, что для образования антрацитов в карбоновых отложениях Нидерландов было достаточно погружения их на глубину порядка 4 км.

В мезозойских бассейнах (Западная Сибирь, Мангышлак, Вилюйская впадина, Усть-Енисейский район, см. рис. 13) глубинная зональность метаморфизма углей и ОВ пород устанавливается достаточно четко, причем здесь не возникает вопроса о каком-либо существенном отличии современных глубин от максимальных палеоглубин погружения. По За-

падной Сибири и Мангышлаку имеются независимо полученные данные И. И. Аммосова и др. [188] и наших исследований, дающие хорошую сходимость. Во всех этих мезозойских бассейнах глубинная зональность метаморфизма органического вещества пород и углей в принципе одинакова и почти не отличается (даже по мощности отдельных зон) от глубинной зональности углей в рассмотренных палеозойских бассейнах. Зона глубин более 3,5 км в мезозойских бассейнах еще слабо изучена; до глубины несколько более 4 км имеются данные только по мезозою Северного Кавказа и Предкавказья, где жирная стадия метаморфизма углей и ОВ пород фиксируется на глубине 3,5—4 км, имеет такую же мощность, как в разрезах угленосных бассейнов и глубже 4 км сменяется коксовой стадией.

В Средней Азии глубинная зональность метаморфизма мезозойских углей изучалась Ю. В. Станкевичем, использовавшим метод реконструкции мощности перекрывающих отложений (см. рис. 13, *10*). Установленная им метаморфическая зональность почти идеально совпадает с данными по другим мезозойским и палеозойским бассейнам. Для метаморфизации юрских углей до полуантрацитовой стадии, по мнению Ю. В. Станкевича, требовалось погружение осадков на глубину порядка 4,5 км, т. е. с учетом возможной неточности построений,— в принципе такое же погружение, как и в палеозойских угленосных бассейнах.

О глубинной зональности метаморфизма углей и ОВ пород в неогеновых отложениях можно судить на основе данных Г. М. Парпаровой [181] по Северному Кавказу (см. рис. 13) и А. И. Уткиной по Сахалину.

Глубинная метаморфическая зональность органического вещества неогеновых отложений в этих районах ничем не отличается от установленной в мезозойских и палеозойских бассейнах.

Поскольку из-за различий в составе исходного материала, степени восстановленности и т. д. к диагностике марок углей в различных районах подходят по-разному, весьма интересно проследить, как меняется в бассейнах разного типа и возраста такой наиболее универсальный показатель метаморфизма, как отражательная способность витринита (рис. 14, *а*). Отражательная способность витринита углей и органического вещества пород возрастает с ростом глубины погружения, в принципе она одинакова в различных бассейнах и в осадках разного возраста — от девона до неогена (см. рис. 14, *а*). На одноименных уровнях глубины погружения в палеозойских, мезозойских и неогеновых отложениях отражательная способность витринита характеризуется величинами одного порядка и одинаковой дисперсией, зависящей, видимо, как от различий в составе исходного органического материала, так и от небольших колебаний температуры в конкретных точках отложений. Данные по измерению отражательной способности, так же как и показателя преломления (см. рис. 14, *б*) витринита, полностью подтверждают вывод о единой глубинной зональности метаморфизма углей и ОВ пород во многих бассейнах разного типа и возраста.

Таким образом, во многих угленосных и нефтегазоносных бассейнах, несмотря на заметные различия в величинах современных геотермических градиентов и температур и существенные различия в длительности термического воздействия на ОВ, наблюдается одинаковая глубинная зональность метаморфизма углей и органического вещества пород.

В чем же причина столь сходной глубинной зональности метаморфизма ОВ? Так как главным фактором регионального метаморфизма общепризнанно считается температура, сходную глубинную зональность метаморфизма углей и органического вещества пород в бассейнах различного типа и возраста можно объяснить только их сходным геотермическим режимом во время метаморфизма ОВ, несмотря на то, что величины современных геотермических градиентов и температур в этих бассейнах сильно отличаются. Максимальные геотермические градиенты и наибольшие температуры наблюдаются в молодых бассейнах, не испытавших инверсии,

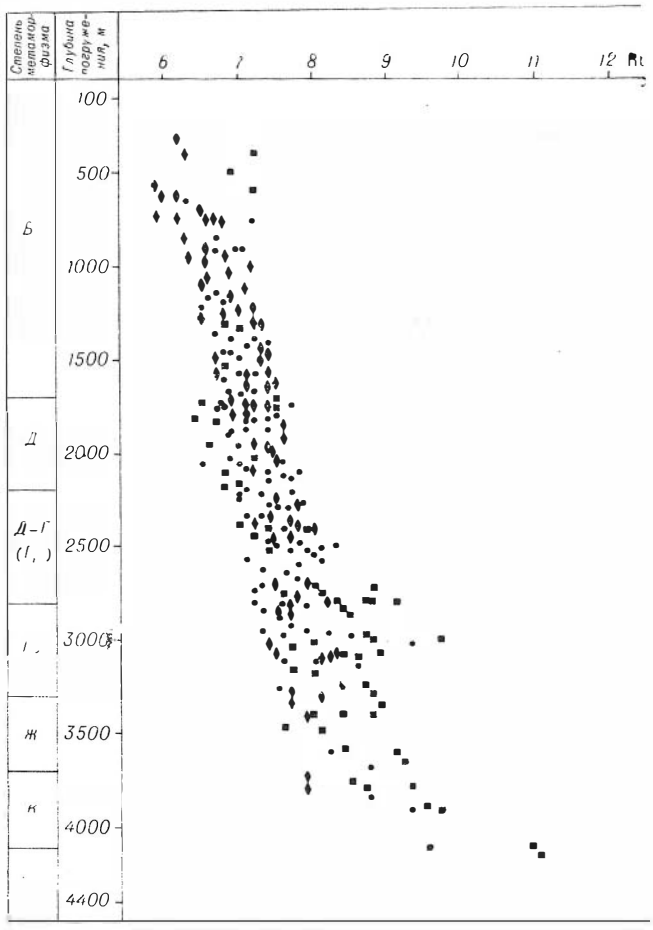
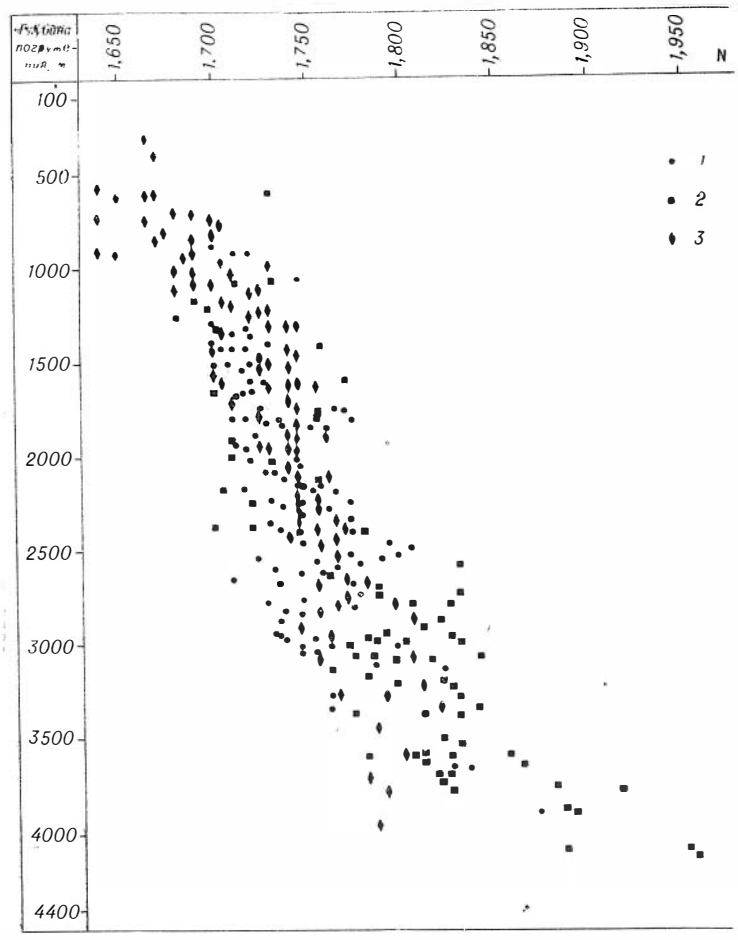


Рис. 14. Зависимость отражательной способности (*а*), по разновозрастных отложений от
1 — мезозой, *2* — палеозой

с недавно закончившимся или продолжающимся в настоящее время погружением [231]. Древние бассейны обладают менее напряженным геотермическим режимом и значительно меньшими температурами на одноименных уровнях глубин, чем бассейны более молодого заложения. Например, если в Предкавказье максимальная температура на глубине 1 км составляет 80°С, то в Западной Сибири — 60, в Днепрово-Донецкой впадине — 49, во впадинах Волго-Уральской области не превышает 30°С, а на Сибирской платформе с еще древним осадочным покровом — 10—25°С.

Исходя из теоретических расчетов, основанных на постепенном сокращении содержания радиоактивных элементов, предполагается снижение температур в литосфере. По расчетам В. С. Вышемирского [48], плотность теплового потока в начале палеозоя должна была превышать современную в среднем на 8—10, а в конце палеозоя — на 2—4%. Следовательно, хотя современные температуры в бассейнах с палеозойским осадочным чехлом значительно ниже, чем в молодых, в палеозойское время в одинаковых условиях глубин при сходном литологическом разрезе осадков температура в этих бассейнах была такой же, как сейчас в молодых, или даже несколько бóльшей. Одинаковая или близкая метаморфизованность органического вещества на тех же глубинах при сходном литологическом разрезе осадков в палеозойских и мезокайнозойских бассейнах (см. рис. 13, 14) — хорошее тому подтверждение.



казателя преломления (*б*) витринита углей и РОВ пород палеоглубины их погружения.
озой, *3* — неоген.

Иная глубинная зональность метаморфизма углей может возникать, по-видимому, лишь в бассейнах с аномальным геотермическим режимом, разрез осадков которых значительно отличается от других по теплопроводности. Наличие в разрезе мощных толщ пород с высокой теплопроводностью может обусловливать ощутимое отклонение в геотермическом режиме недр, а в соответствии с этим и отличающуюся от нормальной глубинную зональность метаморфизма.

О причинах развития максимальной температуры во время погружения бассейна судить сложно. Однако, вполне вероятно, прав В. С. Вышемирский [48], считая, что наиболее интенсивный геотермический режим развивается при погружении осадков вследствие их гравитационного и тектонического уплотнения, сопровождающегося выделением тепла. Возможно, конечно, что основным источником теплового потока являются не осадки, а подкоровые недра и происходящие в них процессы. Однако для целей нашей работы выяснение источников тепла не главное, это область специальных проблем геотермики. Для нас важно, что наибольшая температура развивалась в каждом бассейне, в том числе и древнего заложения, по-видимому, на стадии его максимального погружения, когда любой древний бассейн был еще «молодым». Именно за этот относительно кратковременный период «молодости» бассейна, исчисляющийся обычно в 10—30 млн. лет, происходит, видимо, основной метаморфизм

углей и РОВ пород, достигая почти того же уровня, который фиксируется в настоящее время. Только в результате этого может наблюдаться такая весьма сходная глубинная метаморфическая зональность углей и ОВ пород в различных бассейнах, характеризующихся в настоящее время значительными различиями в геотермическом режиме.

Существенно иную глубинную зональность метаморфизма углей можно ожидать, например, в бассейнах, значительная часть разреза осадков которых сложена чистыми солями, обладающими теплопроводностью в несколько раз бо́льшей, чем у терригенных и карбонатных пород. Такое строение разреза при наличии многочисленных солянокупольных структур могло обусловливать постоянную интенсивную тепловую разгрузку недр и значительно более низкие температуры, а соответственно — стадии метаморфизма ОВ на сравнимых глубинах, чем в других бассейнах. Так, в Прикаспийской впадине, где мощность солей 2—3 км и осадки интенсивно нарушены соляной тектоникой, современная температура на глубине 6 км не превышает 100°С. Ненамного выше она была, видимо, и на стадии максимального погружения, поскольку степень метаморфизма ОВ на этой глубине, определенная по витриниту, не превышает жирной стадии.

Значительно более напряженный палеогеотермический режим может вызывать (и действительно вызывает в ряде случаев) отклонение обычной метаморфической зональности в другую сторону, приводя ОВ к достижению более высоких, чем обычно, стадий метаморфизма на меньших глубинах.

Установленная на большом фактическом материале сходная глубинная зональность метаморфизма углей и ОВ пород во многих бассейнах разного возраста свидетельствует о том, что существенно различная длительность пребывания углей и органического вещества в условиях одинаковых глубин и свойственных им температур заметно не влияет на степень их метаморфизма. Иначе говоря, геологическое время не играет особой роли в метаморфизме ОВ. В неогеновых осадках на глубине 3 км угли и органическое вещество пород достигли газовой стадии метаморфизма максимум за 5—10, а в палеозойских за 200—270 млн. лет. Таким образом, даже 20—40-кратная разница в длительности процесса не создает ощутимых различий в результирующем итоге метаморфизма. Обобщение данных по многим угленосным и нефтегазоносным бассейнам не подтверждает точки зрения ряда ученых [52, 144, 145] о существенном влиянии геологического времени на метаморфизм ОВ. Однако эти авторы приводят отдельные примеры, которые, по их мнению, явно свидетельствуют о решающей роли геологического времени на метаморфизм органического вещества. М. Тайхмюллер [282] указывает на наличие в среднем миоцене Галф-Коста (США) угля в скважине на глубине 5540 м, который при температуре 141°С имеет выход летучих веществ 37% и за короткий промежуток времени (16 млн. лет) достиг только газовой стадии углефикации. В сходных условиях, по указанию этого автора, на глубине 5100 м при температуре 147°С в карбоне Нижне-Эльбского прогиба за 270 млн. лет образовались тощие угли с выходом летучих 16%. Пример как будто убедительный, но при внимательном рассмотрении недостаточно ясный. Как следует из другой работы М. Тайхмюллер, где описывается тот же случай, никакого угля в скважине не было: изучались лишь гумусовые включения в аргиллитах со средним значением отражательной способности в масле 0,95%, что (с точки зрения М. Тайхмюллер) эквивалентно газовым углям с выходом летучих 35—40%. Это заключение было бы справедливо для чистого витринита. Однако каких-либо конкретных указаний о микрокомпонентном составе углистых включений ею не приводится, так что вопрос о стадии метаморфизма ОВ недостаточно ясен.

Пример, приведенный М. Тайхмюллер, не является веским доказательством существенного влияния геологического времени на метамор-

физм ОВ и в том случае, если принять сделанное определение стадии метаморфизма абсолютно точным. Галф-Кост и Прикаспийская впадина обладают многими чертами сходства. Поэтому вполне возможно, что они характеризуются и сходной глубинной зональностью метаморфизма ОВ, значительно отличающейся от зональности в других бассейнах. На глубине 5 км в Галф-Косте, по данным М. Тайхмюллер, фиксируется газовая стадия метаморфизма ОВ в среднем миоцене, а в Прикаспийской впадине, по данным Г. М. Парпаровой, на той же глубине — газовая стадия в значительно более древних кунгурско-артинских отложениях. Поэтому нет оснований связывать аномально низкий уровень метаморфизма ОВ в Галф-Косте с недостатком геологического времени. В этом повинен прежде всего, вероятно, специфический палеогеотермический режим, обусловленный особенностями геологического строения и истории.

В той же работе М. Тайхмюллер приводит сведения о наличии суббитуминозных (бурых) углей в нижнем эоцене Венесуэлы в скважинах на глубине 3,4 км. В этом случае, по ее мнению, геологического времени также оказалось недостаточно, чтобы при температуре 125° за 10—20 млн. лет уголь смог метаморфизоваться выше буроугольной стадии.

Анализ этого угля приводится в работе Кюйль и Патье [275], которые называют его лигнитом (табл. 5).

Несколько повышенный выход летучих веществ авторы объясняют присутствием в угле микрокомпонентов группы экзинита в количестве свыше 8%. Последнее вполне резонно, так как содержание водорода и летучих веществ в углях увеличивается с повышением в составе ОВ доли липоидных микрокомпонентов.

При меньшем содержании экзинита данный образец угля характеризовался бы меньшим содержанием водорода и летучих веществ. Однако даже при таком микрокомпонентном составе по результатам химического анализа уголь, который Кюйль и Патье называют лигнитом, а М. Тайхмюллер — суббитоминозным — вполне может быть отнесен к газовым [216]. Таким образом, за короткий геологический период (10—20 млн. лет) нижнеэоценовый уголь на глубине 3,4 км при температуре 125° оказался метаморфизованным до газовой стадии, аналогично палеозойским углям, 270—300 млн. лет находившихся в сходных геологических условиях.

М. Л. Левенштейн [140] указывает, что среднекарбоновый уголь Шебелинского газового месторождения на глубине около 3 км 270 млн. лет подвергался воздействию температуры 100—120° и метаморфизован до газово-жирной стадии, а нижнемеловой уголь в Озек-Суате, погрузившийся в зону температур порядка 140° только в неогене (5—15 млн. лет), остался на буроугольно-длиннопламенной стадии углефикации.

К сожалению, М. Л. Левенштейн не ссылается на источник сведений по Озек-Суату. Угли в этом районе встречаются не в меловых, а только в юрских отложениях. Еще в 1963 г. Г. М. Парпаровой был изучен обра-

Таблица 5

Характеристика эоценового угля Венесуэлы

Паспорт образца	Элементарный состав					V^r	Влага	Зола	Петрографический состав, %			
	C	H	O	N	S				витринит	экзинит	фюзинит	M
Скважина Зулия 36-Е-2, глубина 3427 м, нижний эоцен	79,8	5,5	12,5	1,8	0,2	46,9	5,5	1,9	68,3	8,6	20,4	2,7

Таблица 6

Характеристика обугленных растительных остатков и прослоев угля из нижнеюрских отложений Нефтекумской разведочной площади Предкавказья

Место взятия образца	Скважина, глубина, м	Палеоглубина погружения	Возраст	Микрокомпонентный состав углистого материала (в углистом аргиллите и угле)	R, %				N	Химический состав угля по данным технического и элементарного анализов на ОВ, %				Степень метаморфизма углистого материала
					в углистом аргиллите		в угле			У	С	Н	$\frac{N+S}{O}$	
					$R^a_{ср}$	$R^o_{ср}$	$R^a_{ср}$	$R^o_{ср}$						
Предкавказье, Нефтекумская разведочная площадь	Скв 6, гл. 3655—3665	Аналогичная современной	J_1 (нижний или средний лейас)	Микрокомпоненты группы витринита и фюзинита	9,3	1,3	8,9	1,2	1,858	36,1	87,9	5,2	6,9	Жирная

Примечание. R — отражательная способность витринита, N — показатель преломления.

зец угля из юрских отложений Озек-Суатской площади с глубины 3453 — 3456 м (коллекция Н. Б. Вассоевича). По петрографическим признакам — поляризации микрокомпонентов, показателю преломления и отражательной способности витринита ($N_в$ — 1,767—1,780; $R^a_в$— 8%) — было сделано заключение о длиннопламенно-газовой стадии метаморфизма угля. Кроме того, нами недавно проведено повторное изучение юрского угля из скв. 6 соседней Нефтекумской площади с гл. 3655—3665 м (табл. 6). Судя по отражательной способности витринита в прослоях угля ($R^a_{ср}$ — 8,9%, $R^0_{ср}$ — 1,2%) и углистого аргиллита ($R^a_{ср}$—9%; $R^0_{ср}$—1,3%), показателю преломления ($N_в$ — 1,858) и характеру поляризации, органический материал в данном образце метаморфизовандо жирной стадии углефикации (см. табл. 6).

Таким образом, воздействия температуры в 140°С в течение 5 — 15 млн. лет оказалось вполне достаточно, чтобы этот уголь достиг такой же стадии метаморфизма, что и среднекарбоновый, пребывавший в сходных условиях 270 млн. лет (рис. 15, *а*).

Еще один пример низкого метаморфизма «молодых» углей вскользь упоминается Г. А. Ивановым [99]. Он указывает, что в неогеновых отложениях Сахалина бурые угли переходят в каменные на глубине 4—5 км. Однако изучение отражательной способности углей и углистого детрита, проведенное А. И. Уткиной по глубоким скважинам в неогеновых отложениях Сахалина, этого явно не подтверждает. На глубине 3,4 км при температуре 100°С угли в средневерхнемиоценовых отложениях площади Комулан уже достигли газовой стадии метаморфизма (R^a — 8,1—8,4%) максимум за 5—10 млн. лет.

Решающее влияние времени на метаморфизм органического вещества показано Н. В. Лопатиным [144] и Н. Б. Вассоевичем [52] на примерах изучения палеозоя Русской платформы. Последний считает наиболее показательными два крайних случая. В первом воронежский горизонт верхнего девона на Линевской структуре залегает на глубине 3,7 км и характеризуется отражательной способностью витринитовых включений 8,3%; длительность пребывания ОВ при температуре более 100°С —20 млн. лет. Во втором случае воробьевский горизонт среднего

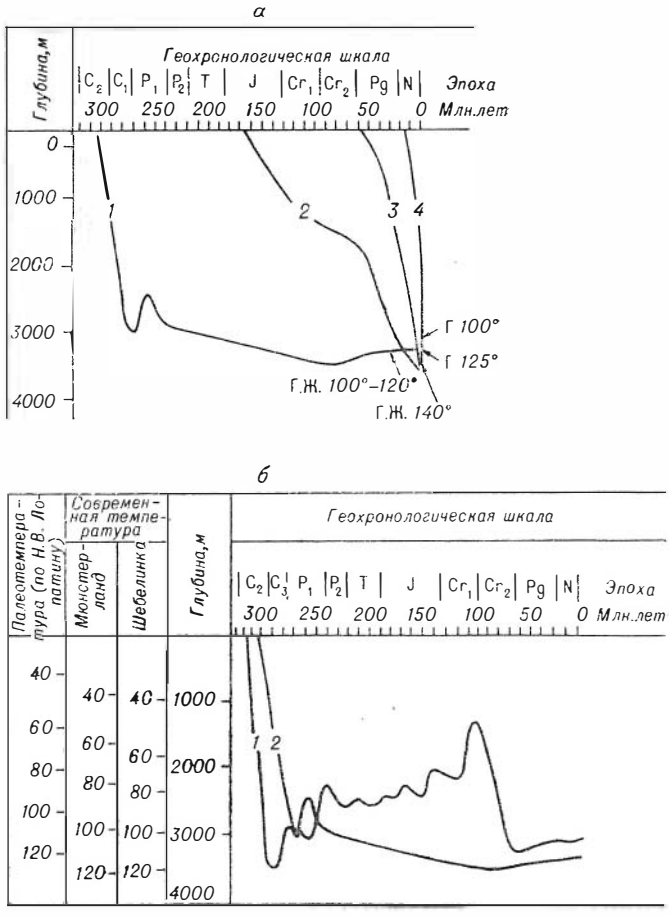


Рис. 15. Графики погружения разновозрастных углей (*а*) и углей среднего карбона (*б*) в ходе геологической истории.
а) *1* — средний карбон Шебелинского месторождения, *2* — юра Озек-Суатского р-на, *3* — нижний эоцен, Венесуэла, *4* — средний — верхний миоцен о. Сахалин; *б*) *1* — пласт «Хауптфлец» — 1 скв. Мюнстерланд (Лопатин, 1971), *2* — пласт Шебелинского месторождения (Левенштейн, 1969).

девона Верхнедобринской площади на глубине 4770 м содержит углистые включения с отражательной способностью витринита 11%; время пребывания в зоне с температурой более 100°С 200 млн. лет. Н. В. Лопатин и Н. Б. Вассоевич наблюдаемые различия относят за счет существенно разной длительности пребывания этих отложений в зоне высоких температур.

Авторы, вероятно, правы, но отсюда еще не следует, что именно это обстоятельство является причиной разного метаморфизма ОВ. В карбоне Донбасса, Днепрово-Донецкой впадины, в мезозое Западной Сибири и Кавказа, в неогене Сахалина на глубине около 3,7 км отражательная способность витринита в воздухе составляет 8—9%, как на Линевской площади, вне зависимости от того, пребывало ли органическое вещество в этих условиях 200 млн. лет, как в карбоне Днепрово-Донецкой впадины, или же всего 5—10 млн. лет, как в неогене Сахалина. Соответственно этому на глубине около 4,8 км отражательная способность витринита обычно составляет 11—12% как в карбоне Донбасса, так и в девоне на Верхнедобринской площади, хотя время пребывания в этой зоне у них явно разное. Таким образом, в указанных случаях Н. В. Лопатиным и Н. Б. Вассоевичем наблюдается нормальный для этих глубин метамор-

физм органического вещества, вне зависимости от длительности геологического времени.

В другой работе [145] Н. В. Лопатин как доказательство существенного влияния времени на метаморфизм углей приводит уголь из пласта «Хауптфлец-1» среднекарбонового возраста из скв. Мюнстерланд. Этот пласт, по мнению автора, никогда не погружался глубже 3 км, но вследствие длительного пребывания в зоне высоких температур метаморфизовался до антрацитовой стадии. По данным этого автора, современная температура пласта около 110°, максимальная температура не превышала 120°; согласно построениям Н. В. Лопатина, суммарное время пребывания угля в зоне с температурой 100—120° составляет 130 млн. лет, что и явилось причиной столь высокого метаморфизма.

По данным М. Л. Левенштейна [140], шебелинский уголь в пермское время опустился на глубину 3 км и в последующие 260 млн. лет находился в зоне температур 100—120° (рис. 15, *б*). Несмотря на то, что в зоне температур 100—120°С Шебелинский пласт угля среднего карбона находился в 2 раза дольше, чем среднекарбоновый пласт угля «Хауптфлец-1» (260 и 130 млн. лет соответственно), он оказался метаморфизованным не до антрацитовой, а всего до газово-жирной стадии, что свойственно данной зоне глубин. Следовательно, высокую степень метаморфизма угля «Хауптфлец-1» можно пытаться объяснять какими угодно причинами, но только не длительностью процесса метаморфизма в зоне температур порядка 100—120°. По Н. В. Лопатину [144], органическое вещество девона Верхнедобринской площади 200 млн. лет пребывало в зоне температур более 100° и метаморфизовалось до тощей стадии. Уголь пласта «Хауптфлец-1» находился при той же температуре на 70 млн. лет меньше, но почему-то метаморфизовался более сильно — до антрацитовой стадии.

Таким образом, все эти примеры, как и систематические данные по зональности метаморфизма в бассейнах разного возраста, явно не подтверждают выводов о важной роли геологического времени в метаморфизме углей и рассеянного органического вещества пород. Напротив, они со всей очевидностью говорят о том, что даже 20—40-кратная разница в длительности процесса при примерно одинаковых геологических условиях не дает ощутимого различия в метаморфизме ОВ.

В чем же причины заблуждений о существенном влиянии геологического времени на метаморфизм органического вещества? Одной из основных причин служат недоразумения, связанные с недостаточно достоверным определением стадий метаморфизма углей или РОВ. Так, в среднем миоцене Галф-Коста на глубине 5 км [282] степень метаморфизма органических включений в аргиллитах не бесспорно газовая; углей же там, как оказалось, нет не только газовых с выходом летучих 37%, а нет вообще. Угли в эоцене Венесуэлы на глубине 3,4 км при температуре 125°, судя по их параметрам, являются не бурыми [275, 282], а газовыми с повышенным содержанием липоидных компонентов. В юрских отложениях Озек-Суата на глубине 3,5 км при температуре 140° стадия метаморфизма углей бесспорно газово-жирная, а не буроугольно-длиннопламенная, как считалось ранее. В неогеновых отложениях Сахалина бурые угли сменяются каменными не на глубине 4—5 км [99], а на глубине менее 2 км, как о том свидетельствуют систематические данные по разрезам глубоких скважин (Уткина).

В других случаях, как, например, в скважине Мюнстерланд, правильно определена стадия метаморфизма углей — антрацитовая на глубине 3 км при температуре 110°, но вызывает большие сомнения реконструкция палеогеологических условий. В этой скважине на размытой поверхности карбона залегает верхний мел.

Восстановление мощностей отсутствующих отложений, палеоглубин и палеотемператур во времени может допускать различную трактовку, тем более, что вывод о достижении антрацитовой стадии метаморфизма ОВ

на глубине 3 км при температуре 100—120° за 130 млн. лет явно неприемлем и полностью противоречит другим более достоверным и многочисленным данным об условиях образования антрацитов.

Таким образом, не существует даже единичных вполне убедительных материалов, однозначно подтверждающих большое влияние геологического времени на метаморфизм углей и ОВ пород. Поэтому, очевидно, гипотеза о значительной роли геологического времени в процессах метаморфизма органического вещества фактической основы не имеет. Теоретической основой этой точки зрения являются представления о том, что метаморфическое преобразование ОВ в природных условиях происходит в полном соответствии с положениями классической термодинамики и кинетики химических реакций. Распространяя эти положения на процессы преобразования органического вещества, авторы применяют крайне упрощенную модель как его строения, так и химических реакций, уподобляя их гомогенным химическим реакциям первого рода [145].

Согласно химико-кинетическим расчетам, метаморфическое изменение ОВ для элементарного отрезка времени определяется как произведение скорости реакции на длительность пребывания органического вещества при данной температуре.

При определении суммарного метаморфизма учитывается длительность каждого этапа времени, характеризующегося определенной температурой и в соответствии с ней — определенной скоростью реакций. По мнению Н. В. Лопатина [145], применительно к процессам метаморфизма ОВ скорость реакции при повышении температуры на 10° возрастает в 2 раза. В соответствии с этим в молодых (неогеновых) осадках, для которых продолжительность процесса метаморфизма всегда в 20—40 раз меньше, чем для палеозойских, при равных температурах следовало бы ожидать проявления значительно более низких стадий метаморфизма ОВ по сравнению с палеозойскими отложениями. Однако это полностью противоречит фактам. Причины такого противоречия могут быть разными. Прежде всего, применимость химико-кинетических расчетов к процессам метаморфизма ОВ никем не доказана, а только постулируется.

Применимы ли они вообще к такой сложной системе, как ОВ, характеризующейся изменением реакций и состава образующихся продуктов на разных стадиях метаморфизма? Если применимы, то какими величинами температурных коэффициентов необходимо пользоваться? Наконец, если бы даже были известны эти коэффициенты, то кто в состоянии определить с достаточной точностью динамику изменения температуры за прошедшие 300 млн. лет? Реальных прямых методов для определения палеотемператур нет, а надо учитывать, что ошибка в определении температуры всего на 10° (для интервала температур выше 100° С), помноженная на время, может дать принципиальную разницу в смысловых результатах расчета.

Учитывая все это, пока нельзя всерьез принимать результаты теоретических расчетов метаморфизма углей и ОВ пород, тем более, что они противоречат всей сумме фактических данных. Если принять, что скорость реакций метаморфизма при повышении температуры на 10°С возрастает в среднем в 3 раза (у Вант-Гоффа в 2—4 раза), а также разделяемую В. С. Вышемирским [48] и нами точку зрения о развитии максимальной температуры во время погружения осадков при дальнейшем быстром снижении ее во времени, то наблюдаемую глубинную зональность метаморфизма можно объяснить с учетом времени и изменения скорости реакций. Так, если пласт угля испытал в палеозое погружение на 3—3,5 км при росте температуры до 150°С за 10 млн. лет, затем 2 млн. лет находился при максимальной температуре 150°С, в течение следующих 3 млн. лет остыл до 100°С и еще 200 млн. лет находился при 100°С, то степень его метаморфизма будет отличаться от угля, испытавшего аналогичное погру-

жение в течение последних 15 млн. лет геологической истории, менее, чем на 20%, т. е. в пределах одной стадии.

Хотя такой вариант расчета соответствует наблюдаемым фактам, на истинности его настаивать, конечно, тоже нельзя, ибо все необходимые параметры были взяты совершенно условно, впрочем, как и другими авторами.

Главное, конечно, не в абсолютных расчетах по произвольно принятым параметрам, а в реальных геологических фактах. Суммируя известные факты, видим, что во многих угленосных и нефтегазоносных бассейнах разного типа и возраста, вне зависимости от величины современных геотермических градиентов, температур и длительности геологического времени, наблюдается весьма сходная глубинная зональность метаморфизма углей и ОВ пород. Поскольку главный фактор метаморфизма — температура, можно заключить, что бассейны со сходной глубинной зональностью метаморфизма углей и органического вещества пород на стадиях их формирования пережили похожую геотермическую историю. Современные температуры наиболее высоки и близки к истинным максимальным только в молодых бассейнах, не испытавших инверсии, где погружение закончилось недавно или еще продолжается. Зная соответствие этих температур определенным стадиям метаморфизма, можно приближенно реконструировать максимальные палеотемпературы в других бассейнах.

Так как глубинная зональность метаморфизма углей и ОВ пород в молодых бассейнах с неогеновыми осадками в принципе такая же, что и в древних, влиянием геологического времени на результаты метаморфизма в первом приближении можно вообще пренебречь. Для достижения на определенных уровнях глубин свойственных им стадий метаморфизма органическому веществу при нормальном геотермическом режиме недр было достаточно максимум 5—10 млн. лет.

Основные закономерности катагенетических преобразований углей и РОВ пород. 1. Во многих осадочных бассейнах разного типа и геологического возраста наблюдается примерно одинаковая палеоглубинная зональность стадийности метаморфизма углей и рассеянного органического вещества пород. Это, видимо, объясняется сходными палеогеотермическими условиями, существовавшими в период формирования стадий метаморфизма органического вещества. 2. Геологическое время не имеет принципиального значения в процессах метаморфизма углей и РОВ пород. Все это говорит о хорошей корреляции стадии метаморфизма ОВ с максимальными палеоглубинами погружения, но не с современными температурами. Поэтому максимальная глубина погружения пород — хотя и грубый, но все же более правильный показатель возможной метаморфической преобразованности органического вещества, чем современная температура или неточно определенная палеотемпература, подсчитанная, исходя из глубины погружения отложений и современного геотермического градиента.

Подобная точка зрения высказывается И. И. Аммосовым, И. В. Ереминым [10] и В. И. Горшковым [74]. Основываясь на температурах образования витринитов жирной стадии метаморфизма в юрских отложениях Восточного Предкавказья, где современные температуры наиболее близки к палеотемпературам, И. И. Аммосов рекомендует использовать отражательную способность витринита как наиболее надежный палеотермометр. Развивая эти взгляды, В. И. Горшков указывает на весьма малое влияние фактора времени на метаморфизм ОВ. Анализируя большой фактический материал по отражательной способности витринита, одинаковой в разновозрастных бассейнах с существенно разными современными температурами, он делает вывод о существовании в ряде палеозойских бессейнов в прошлом значительно более напряженной геотермии по сравнению с современными температурами.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МИКРОКОМПОНЕНТОВ САПРОПЛАНКТОНИТОВОГО РОВ И ДИАГНОСТИКА СТАДИЙ ЕГО МЕТАМОРФИЗМА

Возможность достоверного определения стадий катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ пород — важнейший момент для правильного понимания процесса генерации углеводородов и прогноза нефтегазоносности. Разработка критериев диагностики стадий катагенеза (метаморфизма) сапропланктонитового РОВ поэтому — задача первостепенной важности. Степень метаморфизма сапропланктонитового рассеянного органического вещества иногда может быть установлена абсолютно надежно по косвенным данным — пластам углей в тех же или смежных по стратиграфическому разрезу отложениях. Однако использование углей для этих целей может производиться в весьма ограниченных масштабах, поскольку они в перспективных для поисков нефти и газа морских отложениях встречаются сравнительно редко. Значительно шире в разрезах осадочных толщ распространены рассеянные мелкие обугленные растительные остатки, которые дают столь же надежные определения стадий метаморфизма ОВ по витриниту, как и угли. Более широкое распространение мелких рассеянных включений гумусового органического вещества в осадках позволяет их чаще использовать для установления стадий метаморфизма сапропланктонитового РОВ в тех же разрезах. Однако, хотя рассеянные углистые включения значительно чаще встречаются в нефтеносных отложениях, чем угли, все же они наиболее характерны для континентальных и прибрежно-морских фаций. В типично морских отложениях они встречаются сравнительно редко и потому неудовлетворительны для массовой диагностики метаморфизма рассеянного органического вещества. В древних додевонских отложениях в связи с отсутствием высшей наземной растительности витринитовых включений нет вообще. Поэтому возникла серьезная необходимость определить стадии метаморфизма РОВ по сапропланктонитовым и бентоситовым микрокомпонентам.

Для этой цели нами использовалась коллекция из 331 обогащенного концентрата из разновозрастных отложений Советского Союза, причем наибольшее количество образцов (144) было из допалеозойских и нижнепалеозойских отложений (PtCm, Cm, O, S), а также из мезозойских (93 обр., T, J, Cr). Из глинистых пород было изучено 250 образцов, из карбонатных — 81. Преобладающую часть коллекции (146 образцов) представляли концентраты ОВ из пород с $C_{орг}$ от 0,6 до 10% и $C_{орг} < 0{,}6\%$ (113 обр.).

Исследования нерастворимого ОВ проводились обычными углепетрографическими методами [184] в проходящем, отраженном и ультрафиолетовом свете. Кроме того, для каждого образца в иммерсионных жидкостях определялись показатели преломления основных микрокомпонентов. Впервые для этих целей был использован набор высокопреломляющих иммерсионных жидкостей (ВИЖ) с показателями преломления 1,74—2,10, позволяющими определять степень метаморфизма РОВ вплоть до антрацитовой.

Главные положения, способствующие решению поставленной нами задачи. 1. Во многих бассейнах разного типа и возраста наблюдается весьма сходная палеоглубинная зональность метаморфизма углей и рассеянного органического вещества пород. 2. Стадии метаморфизма хорошо коррелируются с максимальными палеоглубинами погружения пород, но не с современными температурами. 3. Максимальная глубина погружения пород — хотя и грубый, но достаточно надежный показатель возможной метаморфической преобразованности ОВ. 4. Геологическое время не оказывает ощутимого влияния на степень метаморфизма органического вещества.

Таким образом, для углей и гумусового РОВ во многих бассейнах, где нет оснований предполагать в геологическом прошлом значительных отклонений от нормального геотермического режима, хорошо известна смена стадий метаморфизма по зонам палеоглубин; разработана шкала изменения петрографических и химических показателей микрокомпонентов углей по стадиям метаморфизма, а следовательно, и по соответствующим им палеоглубинам. Для пород с сапропланктонитовым РОВ, где до сих пор подобная шкала отсутствовала, известны палеоглубины погружения, замерены оптические показатели основных микрокомпонентов и изучен химический состав рассеянного органического вещества. При этом для меньшей части образцов пород с сапропланктонитовым РОВ (мезозойские отложения Западной Сибири, третичные Кавказа и др.) по наличию углей и углистых включений в тех же разрезах косвенно, но вполне надежно определены стадии метаморфизма. Для другой их части степень метаморфизма РОВ достоверно не известна, о ней можно судить лишь предположительно и ориентировочно по общей палеоглубинной зональности, справедливой для многих бассейнов. Отсутствие существенного влияния геологического времени на метаморфизм органического вещества (даже при 20—40-кратном различии в длительности процессов) позволило вполне обоснованно использовать в обобщении разновозрастный материал по образцам с сапропланктонитовым РОВ пород.

Таким образом, «общим знаменателем», позволяющим сопоставить закономерности изменения углепетрографических и химических показателей микрокомпонентов углей и сапропланктонитового РОВ явилась шкала палеоглубин.

На этой основе проводилась разработка петрографических показателей метаморфизма сапропланктонитового рассеянного органического вещества и оценка изменений химического состава его микрокомпонентов при катагенезе.

Закономерности изменения петрографических показателей микрокомпонентов сапропланктонитового РОВ и диагностика стадий его метаморфизма. Диагностика сапропланктонитового рассеянного органического вещества проводилась под микроскопом в проходящем, отраженном и ультрафиолетовом свете и по показателям преломления вещества микрокомпонентов.

В составе сапропланктонитового РОВ принимают участие две группы микрокомпонентов — структурные и бесструктурные.

К микрокомпонентам с сохранившейся растительной структурой относятся талломоальгинит, одноклеточные колониальные водоросли, большей частью неясной систематической принадлежности, хитинит, остатки скелетов зооорганизмов, в частности граптолитов и *Chitinozoa*, а также псевдовитринит, псевдофюзинит и псевдолейптинит. Последние представляют остатки донной флоры, образовавшиеся из морских трав и водорослей. По современным данным, они имеют лигнино-целлюлозное строение, хотя, в отличие от высшей растительности, не дифференцируются на стебель, листья и корень. Содержание структурных микрокомпонентов в сапропланктонитах обычно не превышает 25%. Изменение их оптических показателей при метаморфизме приводится в табл. 7—9.

Незначительное содержание в РОВ, относительно слабые изменения в катагенезе (талломоальгинит, псевдолейптинит, псевдофюзинит), не всегда четко выраженные отличия от витринита, фюзинита и лейптинита придают структурным микрокомпонентам сапропланктонитового и бентоситового ОВ (за исключением псевдовитринита) второстепенное значение при определении метаморфизма.

Значительно важнее для этих целей бесструктурные сапропланктонитовые микрокомпоненты: а) коллоальгинит и хитинито-коллоальгинит, образованные, по-видимому, преимущественно из продуктов разложения планктонных растительных остатков и содержащие повышенное коли-

Таблица 7

Характеристика оптических свойств псевдовитринита РОВ пород на разных стадиях метаморфизма

Стадия метаморфизма РОВ	Цвет		Показатель преломления			Распространение
			псевдовитринита (N_{PVt})		витринита углей (N_{Vt})	
	в проходящем свете	в отраженном свете	пределы	среднее		
Б и Б—Д	Коричневато-красный, красновато-оранжевый, желтовато-оранжевый	Серый	1,680—1,720 1,690—1,760	1,700 1,725	1,70—1,72	Украина (Ново-Дмитриевское месторождение, горючие сланцы) N; Средняя Азия (Байсун, Урта-Булак) Pg; Украина (Болтышка) Pg; Северный Кавказ (Пшиш) Pg; Западная Сибирь (Игрим) Cr_1v_1; Усть-Юрт (Байчагир) Cr_2sn; Таймыр, Cr, J_3; Ухта (р. Домашк) D_3fr
Д			1,690—1,760 1,700—1,770	1,725 1,735	1,72—1,78	Западная Сибирь (Нарыкары, Горелый Яр, Нагорнинская) J_3; Волго-Уральская область (Западная Башкирия) D_3dom; западный склон Южного Урала, D_3^1dom
Д—Г ($Г_1$)			1,700—1,770 1,710—1,790	1,735 1,750	1,76—1,83	Северный Кавказ (Георгиевская, Калужская пл.) Pg_2; Западная Сибирь (Большеречье, Казым, Большой камень) J_3—Cr_1v; Албания (Фтерра) J_3ox; Мангышлак (Тасбулат) J_2; Восточная Башкирия (Тавтиманово) D_3^1 dom
Г ($Г_2$)			1,710—1,790 1,740—1,820	1,750 1,780		
Ж			1,740—1,820 1,770—1,850	1,780 1,810	1,81—1,90	Северный Кавказ (Галюгаевская, Бакинская пл.) Pg_3—N_1 — майкоп; Шпицберген, T — норийский ярус
К	Красновато-коричневый	Серовато-белый	1,770—1,850 1,810—1,900	1,810 1,855	1,87—1,95	Шпицберген, T — ладинский, анизийский ярусы; Колыма (Сарканья) J_3 km
●С	(?)		1,810—1,900 1,840—1,930	1,855 1,885	1,93—1,97	
Т		(?)	1,840—1,930 1,875—1,945	1,885 1,910	1,96—2,00	Украина (Коллонтаево) D_3; Норильск (Гремяка) Cm_2 m; Якутия (Юдома) Cm_{1-2}
ПА			1,875—1,945 1,940—1,985	1,910 1,963	1,99—2,06	Колыма (Зырянка) J_3; Северный Кавказ S, D; Новая Земля D_2^1
А	Непрозрачен	Белый (с высоким рельефом)	1,940—1,985	1,963		

Примечания: 1. Показатель преломления витринита углей (N_{Vt}) определялся по данным Н. М. Крыловой, Л. И. Сарбеевой (1968). 2. Псевдовитринит в проходящем и падающем ультрафиолетовом свете большей частью не люминесцирует.

Таблица 8

Характеристика оптических свойств талломоальгинита РОВ пород на разных стадиях метаморфизма

Степень метаморфизма	Цвет		Показатель преломления	Распространение
	в проходящем свете	в отраженном свете		
Б	Преимущественно светло-желтый и желтый	Темно-серый (рельеф низкий)	1,553—1,554	Украина (Болтышка) Pg; Эстония (Кохтла-Ярве) O_2—куккерсит
Д				Таджикистан (Шаамбары) Pg_2
Г				Северный Кавказ (Отказненская) $Pg_3 — N_1$ — майкоп
Ж				—
К				Колыма (Сарканья) J_3, Иркутский амфитеатр (Атовка) $Pt — Cm_1 — Cm^1$
ОС				Прибайкалье (Коркино) $Pt—Cm—Cm_1$
Т				Прибайкалье (реки Б. и М. Голоустная) $Pt—Cm$(Т—ПА), Ахины $Pt—Cm—Cm_1$
ПА—А				Колыма (Зырянка) J_3; Северный Кавказ S, D; Новая Земля D_2^1

Примечание. Свечение талломоальгинита в проходящем и падающем ультрафиолетовом свете отчетливое желтое и зеленовато-желтое.

чество липидов; б) коллохитинит и коллоальгинитохитинит, образованные, очевидно, преимущественно из продуктов разложения планктонных животных организмов и содержащие повышенное количество меланоидинов; в) оксисорбоколлоальгинит-оксисорбоколлохитинит — продукты интенсивного анаэробного окислительного преобразования коллоальгинита и коллохитинита в породах с низкими концентрациями ОВ ($C_{орг} < 0{,}6$).

Эти микрокомпоненты обычно встречаются в количестве 75—100% в РОВ и определяют специфику изменения его химических свойств на разных стадиях метаморфизма.

При микроскопических наблюдениях изменение их оптических свойств при метаморфизме выражается в постепенном «потемнении» их в проходящем свете, «осветлении» в отраженном и утрате люминесценции в ультрафиолетовом (табл. 10—12). Однако для коллоальгинита сохранение желтого цвета в проходящем свете характерно до коксовой стадии, коллохитинит уже на длиннопламенной и длиннопламенногазовой приобретает коричневатые тона, а оксисорбоколлоальгинит — оксисорбоколлохитинит коричневатые — на самых ранних стадиях углефикации (см. табл. 12). Эти различия в оптических свойствах микрокомпонентов, вероятно, обусловлены особенностями их исходного материала и степенью его диагенетической переработки.

Липидный материал, являющийся основой коллоальгинита и хитинито-коллоальгинита, по-видимому, при метаморфизме и деструкции значительно дольше сохраняет свое алифатическое начало, изменения которого ощутимо не сказываются при визуальных наблюдениях микрокомпонентов. В случае метаморфизма и деструкции коллохитинита и коллоальгинитохитинита, вероятно, раньше уходит меньшая по количеству

Таблица 9

Некоторые оптические свойства хитинита (предположительно граптолитового состава) РОВ пород на разных стадиях метаморфизма

Стадия метаморфизма РОВ	Цвет		Показатель преломления (N_x)	Распространение
	в проходящем свете	в отраженном свете		
Б и Б—Д	Красновато-коричневые	Серые	$\frac{1{,}779—1{,}809}{1{,}823}$	Ордовикские и силурийские отложения Прибалтики
Д и К	Черные	Белые с высоким рельефом	~ от 1,880 до 1,985 (Nср. х—1,960)	Граптолитовые сланцы Норильского района (S_1Ln^2)
ОС				

Примечания: 1. Показатель преломления N_x ~от 1,880 до 1,985 дан по расчетным данным. 2. Хитинит в падающем и проходящем ультрафиолетовом свете не люминесцирует. 3. Данные по стадиям Г, Ж, Т, ПА, А метаморфизма РОВ пород отсутствуют.

их липидная составляющая, после чего остающаяся более прочная меланоидиновая основа на более ранних стадиях углефикации сообщает РОВ гумусовоподобные свойства. Оксисорбоколлоальгинит—оксисорбоколлохитинит, видимо, вследствие анаэробного диагенетического окисления уже на буроугольной стадии метаморфизма имеет коричневатый цвет и комковатое строение (см. табл. 12).

Следует отметить специфику оптических свойств сапропланктонитовых микрокомпонентов на высоких стадиях метаморфизма—тощей, полуантрацитовой и антрацитовой (табл. 13). Для характеристики этих микрокомпонентов на столь высоких стадиях метаморфизма образцы отбирались из наиболее погруженных частей разрезов типично морских отложений в точках, значительно удаленных от источников терригенного сноса (см. табл. 13).

В результате этих исследований было установлено сохранение талломоальгинитом таких же оптических свойств (цвет, люминесценция) как на ранних стадиях углефикации, а коллоальгинитом — коллохитинитом, недифференцируемых в столь измененных разностях, — значительная утрата прозрачности и приобретение в основном серого и коричневатого цветов.

Значительно более четко метаморфические изменения оптических свойств сапропланктонитовых микрокомпонентов прослеживаются по их показателям преломления, особенно при сравнении их с показателями преломления различных микрокомпонентов углей (рис. 16, *а*). Последние приводятся по материалам Л. И. Сарбеевой [216], при этом значения отражательной способности микрокомпонентов углей переведены в соответствующие значения их показателя преломления.

Если для углей стадии метаморфизма известны совершенно достоверно, то для РОВ в одноименных палеоглубинных зонах проявление аналогичных стадий можно только предполагать, учитывая выявленные закономерности его глубинной зональности. Динамика изменения показателей преломления микрокомпонентов сапропланктонитового РОВ по профилю палеоглубинных зон весьма сходна с динамикой изменения показателей преломления микрокомпонентов углей, для которых стадии метаморфизма установлены совершенно достоверно (см. рис.

Таблица 10

Характеристика оптических свойств коллоальгинита и хитинито-коллоальгинита РОВ пород на разных стадиях метаморфизма

Стадия метаморфизма	Цвет		Свечение в проходящем ультрафиолетовом свете	Показатель преломления коллоальгинита и хитинито-коллоальгинита		Распространение
	в проходящем свете	в отраженном свете		пределы	среднее	
1	2	3	4	5	6	7
Б—Д	Светло-желтый, серовато-желтый и желтый	Темно-серый, рельеф очень низкий	Слабое, преимущественно желтовато-серое и серое, реже желтоватое	1,600—1,650 1,630—1,690	1,625—1,660	Украина (Ново-Дмитриевское месторождение) N; Средняя Азия (Байсун, Урта-Булак) Pg; Украина (Болтышка) Pg; Усть-Юрт (Байчагир) Cr_2s_1; Поволжье (Кашпир) J_3; Западная Грузия, J_3ox—km; Белоруссия (Припятские сланцы) D_3; Вилюйская синеклиза (Кенкиме) Cm_2; Якутия (Синск) Cm_1; Западная Украина, Pg_3 — менил. свита; Западная Сибирь (Игрим, Покровская) Cr_1v_1
Д				1,630—1,690 1,640—1,700	1,660—1,670	Фергана Pg;Таджикистан (Шаамбары)Pg_2; Западная Сибирь (Викулово, Нарыкары, Горелый Яр, Нагорнинская) J_3, J_3—Cr_1v_1; 2-е Баку (Игровская) D_3
Д—Г ($Г_1$)				1,640—1,700 1,670—1,720	1,670—1,695	Северный Кавказ (Отказненская) Pg_3—N_1 — майкоп; Северный Кавказ (Калужская, Георгиевская) Pg_2; Западная Сибирь (Большой Камень, Казым, Назино, Саргат, Колпашево, Ларьяк, Татарская, Моисеевская, Мегион, Омская, Ново-Логиново, Усть-Балык, Бочкаревская, Туйская, Александровская, Фроловская) J_3—Cr_1v; Западный Узбекистан (Зекры) J_3; Мангышлак (Тасбулат), J_2; южный склон Анабарской антеклизы Cm_{1-2} — куонамская свита

$Г_2$	»	»	»	1,670—1,720 1,700—1,770	1,695—1,735	Албания (Фтерра) J_3; Западный Узбекистан (Кемачи) J_3; Мангышлак (Тасбулат) J_2; Якутия (Мархинская пл.) Pt_3—Cm_1
Ж	Аналогичный, иногда с коричневатым оттенком	Серый, рельеф низкий	Очень слабое, преимущественно серое	1,700—1,770 1,740—1,830	1,735—1,785	Северный Кавказ (Галюгаевская, Бакинская пл.) Pg_3—N_1 — майкоп; Шпицберген, Т — норийский ярус
К				1,740—1,830 1,800—1,890	1,785—1,845	Шпицберген, Т — ладинский, анизийский ярус; Колыма (Сарканья) J_3km(К—ОС).
ОС	Буровато-коричневый, серовато-коричневый, серый (вещество слабо прозрачное)			1,800—1,890 1,850—1,930	1,845—1,890	Забайкалье (р. Ушаковка) Pt (ОС—Т)
Т			Отсутствует	1,850—1,930 1,900—1,940	1,890—1,920	Украина (Коллоптаево) D_3; Якутия (Юдома) Cm_{1-2}
ПА		Серовато-белый с несколько более высоким рельефом		1,900—1,940	~1,920	Колыма (Зырянка) J_3; Северный Кавказ S_1D; Новая Земля D_2^1; Прибайкалье (реки Б и М. Голоустная) Pt (Т—ПА)
А						

Таблица 11

Характеристика оптических свойств коллохитинита и коллоальгинито-хитинита РОВ пород на разных стадиях метаморфизма

Стадия метаморфизма	Цвет		Свечение в проходящем ультрафиолетовом свете	Показатель преломления коллохитинита и коллоальгинито-хитинита		Распространение
	в проходящем свете	в отраженном свете		пределы	среднее	
1	2	3	4	5	6	7
Б и Б—Д	Преимущественно желтый	Темно-серый, рельеф низкий	Слабое, преобладает желтовато-серое, реже желтовато-коричневое	1,640—1,700 1,690—1,760	1,670—1,725	Северный Кавказ (Калаусская) N_1 — сармат; Северный Кавказ (Дивненская) Pg_3—N_1 — майкоп; Северный Кавказ (Пшиш) Pg_2; Эмба (Джонгызчагыл) Pg_2; Таймыр, Cr_1; Ухта (р. Доманик, ст. Пионерлагерь) D_3fr; Латвия (Блидене, Адзе) O_1, O_3; Таймыр (Пакса) Cr_1, J_3; Северная Башкирия (Месягутово) C_3; Прибалтика (Гусевская) S_1ln
Д	Желтый и желтовато-коричневый		Очень слабое, преимущественно желтовато-серое	1,690—1,760 1,700—1,770	1,725—1,735	Восточные Карпаты (Долина) Pg_3; Западная Сибирь (Шеркалы, Викулово, Назино, Мшистый, Барабинская) J_3—Cr_1v, J_3; Западная Башкирия (Мустафино) D_3^1 dom; западный склон Южного Урала D_3^1 dom; 2-е Баку (Акташ, Елабуга) D_3^1 dom; Литва (Горгждай) O_2on S_1ln
Д—Г($Г_1$)				1,700—1,770 1,720—1,780	1,735—1,750	Северный Кавказ (Галюгаевская) Pg_3—N (майкоп); Западная Сибирь (Омская, Большеречье, Каменная, Татарская, Ивановская) J_3, J_3—Cr_1v_1; Средний Урал (Губаха) D_3^2; Восточная Башкирия D_3
Г($Г_2$)				1,720—1,780 1,760—1,800	1,750—1,780	Шпицберген T, волжский ярус; Зеравшан S
Ж	То же			1,760—1,800 1,820—1,880	1,780—1,850	Северный Кавказ (Краснодарская) Pg_3—N_1 — майкоп; Северный Кавказ (Митрофановская) Cr_2; 2-е Баку (Ореховская) D_3

К	Коричневый, серовато-коричневый, серый (вещество слабо прозрачное)	В основном отсутствует	1,820—1,880 1,890—1,940	1,850—1,915	Северный Кавказ (Краснодарская) Pg_3—N_1 — майкоп; Норильский район (р. Убойная) S_1n^2— граптолитовые сланцы
К/ОС			1,890—1,940	1,920	
Т			Данные отсутствуют	1,920	xxxxx
ПА—А	—————— Серовато-белый с несколько более высоким рельефом		То же	1,920	

Примечание. На отощенно-спекающейся, тощей, полуантрацитовой и антрацитовой стадиях метаморфизма коллоальгинит практически неотличим от коллохитинита (см. табл. 10).

16, *а*). При росте глубин до 3—3,5 км, что соответствует буроугольной, длиннопламенной и газовой стадиям метаморфизма углей, наблюдается постепенный рост значений показателей преломления их витринитовых и липоидных микрокомпонентов. Также возрастают значения показателя преломления талломоальгинита углей и горючих сланцев, коллоальгинита горючих сланцев и коллоальгинита, коллохитинита и псевдовитринита рассеянного органического вещества пород. Значения показателей преломления семифюзинита углей и оксисорбоколлоальгинита—оксисорбоколлохитинита РОВ (в данном случае недифференцированных) остаются примерно одинаковыми.

На этапе, соответствующем жирной коксовой и отощенно-спекающейся стадиям метаморфизма углей, в зоне глубин от 3—3,5 км до 4,5 км происходит резкое увеличение показателей преломления всех микрокомпонентов углей и рассеянного органического вещества пород. На глубине более 4,5 км (тощая стадия метаморфизма углей) значения показателей преломления всех микрокомпонентов углей и РОВ достигают максимальной величины, стабилизируются и почти не изменяются при дальнейшем росте глубин, соответствующих полуантрацитовой и антрацитовой стадиям метаморфизма углей.

Одинаковая направленность и стадийность в изменении показателей преломления сходных по природе микрокомпонентов углей и сапропелевого рассеянного органического вещества позволяет уверенно идентифицировать их стадии метаморфизма и подтверждает правильность нашего исходного положения о близкой глубинной зональности метаморфизма углей и РОВ во многих бассейнах разного типа и возраста, в том числе и в морских отложениях с сапропланктонитовым РОВ без обычных «витринитовых» показателей метаморфизма. Из обобщенной схемы изменения углепетрографических показателей микрокомпонентов рассеянного органического вещества по стадиям метаморфизма и палеоглубинным зонам в бассейнах с нормальным

Таблица 12

Характеристика оптических свойств оксисорбоколлоальгинита — оксисорбоколлохитинита РОВ докембрийских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра на разных стадиях метаморфизма (для глинисто-карбонатных и карбонатных пород с $C_{орг} < 0{,}6\%$)

Стадия метаморфизма	Цвет		Показатель преломления ($N_{ОСКА}$)	
	в проходящем свете	в отраженном свете	пределы	среднее
Б, Б—Д	Преимущественно желтовато-коричневый, реже буровато-коричневый	Темно-серый, серый с низким рельефом	1,760—1,790	1,775
Д			1,760—1,790	1,775
Д—Г ($Г_1$)			1,760—1,810	1,775—1,785
$Г_2$			1,760—1,810 1,770—1,870	1,785—1,820
Ж	Преобладает коричневато-черный и серовато-черный		1,770—1,870 1,790—1,930	1,820—1,860
К			1,790—1,930 1,850—1,960	1,860—1,905
ОС			1,850—1,960 1,890—данные отсутствуют	1,905
Т			Данные отсут.	Данные отсут.
ПА			»	»

Примечание. Свечение оксисорбоколлоальгинита — оксисорбоколлохитинита РОВ — в ультрафиолетовом проходящем свете отсутствует.

геотермическим режимом мы получаем возможность определять стадийность метаморфизма по углепетрографическим показателям РОВ без учета палеоглубины, когда, например, из-за специфики геотермических условий могут проявляться значительные отклонения от обычной вертикальной зональности метаморфизма.

В начале буроугольной стадии метаморфизма наиболее близки значения показателя преломления коллоальгинита горючих сланцев (1,550—1,600), лейптинита углей (1,600—1,610) и коллоальгинита РОВ пород (1,600—1650), что объясняется преимущественно жировой (липидной и липоидной) природой этих микрокомпонентов (см. рис. 16,*а*). Близкими величинами показателей преломления характеризуется витринит (1,650—1,700), псевдовитринит (1,680—1720) и коллохитинит (1,640—1,700), сложенные гумусовым лигнино-целлюлозным (витринит), целлюлозным или лигнино-целлюлозным (псевдовитринит) и «гумоидным» меланоидиновым (коллохитинит) материалом.

Оксисорбоколлоальгинит или оксисорбоколлохитинит имеют показатели преломления (1,760—1,790), по значениям наиболее близкие к семифюзиниту углей (1,810—1850), что связано с природой этих микрокомпонентов, образующихся при интенсивном анаэробном диагенетическом окислении сапропелевого материала [173]. На середине газовой стадии ($Г_2$) значения показателей преломления у лейптинита возрастают от 1,650 до 1,670, у коллоальгинита РОВ пород — от 1,670 до 1,730, у коллохитинита — от 1,730 до 1,780, у витринита — от 1,750 до 1,820, у псевдовитринита — от 1,720 до 1,800 (см. рис. 16, *а*). У оксисорбоколлоальгинита — оксисорбоколлохитинита и семифюзинита значения показателя преломления 1,760—1,830, а у семифюзинита углей по сравнению с буроугольной стадией метаморфизма на газовой стадии почти не меняются и остаются в пределах значений 1,820—1,860. По единичным данным, воз-

растает показатель преломления у талломоальгинита углей и горючих сланцев, увеличиваясь от 1,550 до 1,620 *. Однако наиболее резкий перелом значений показателей преломления для большей части микрокомпонентов углей и РОВ пород происходит на жирно-коксовой стадии метаморфизма, вследствие чего величины показателей преломления большей части микрокомпонентов сближаются.

Так, у лейптинита и коллоальгинита, близких по химической природе слагающих их липоидных и липидных компонентов, значения показателя преломления соответствуют 1,800—1,820 и 1,740—1,830. У другой группы сходных микрокомпонентов — витринита и коллохитинита, обогащенных лигнино-целлюлозным и меланоидиновым материалом, величины показателей преломления 1,820—1,890, а у псевдовитринита — 1,770—1,850. У семифюзинита и оксисорбоколлоальгинита — оксисорбоколлохитинита их значения 1,830—1,920 и 1,790—1,930 (см. рис. 16, *а*). У талломоальгинита на коксовой стадии метаморфизма значение показателя преломления 1,860.

Этот этап, соответствующий коренному перелому в значениях показателей преломления микрокомпонентов углей и РОВ пород, выделен в литературе под названием «углефикационного скачка» [198]. Интересно, что на этом этапе катагенных преобразований рассеянного органического вещества коллоальгинит по значениям показателя преломления отстает от лейптинита, коллохитинит и псевдовитринит — от витринита. Это, вероятно, объясняется более жировой природой коллоальгинита по сравнению с лейптинитом, характеризующегося большим содержанием водорода и, соответственно, меньшими значениями показателя преломления.

В группе витринита, псевдовитринита и коллохитинита витринит, вероятно, имеет наиболее ароматическую структуру и наименьшее количество липоидного материала, вследствие чего значительно обеднен водородом, что выражается в повышенных значениях его показателя преломления. Начиная с тощей и на более высоких стадиях метаморфизма показатели преломления микрокомпонентов почти не меняются. У коллоальгинита и коллохитинита его значения колеблются от 1,850 до 1,940, у оксисорбоколлоальгинита — от 1,890 до 1,960, у микрокомпонентов гумусовых углей приближаются к 2,0 (см. рис. 16, *а*). Таким образом, судя по динамике изменения показателей преломления различных микрокомпонентов углей и РОВ пород, в процессе их катагенных преобразований выделяется три этапа: а) от буроугольной до газовой стадии метаморфизма, сопровождающийся постепенным возрастанием значений показателей преломления микрокомпонентов; б) от газовой до тощей стадии метаморфизма, сопровождающийся резким изменением показателей преломления; в) соответствующий тощей и антрацитовой стадиям метаморфизма и характеризующийся стабилизацией значений показателей преломления микрокомпонентов РОВ пород**.

Из приведенного анализа конкретного материала наблюдается общность изменения показателей преломления микрокомпонентов углей и РОВ пород на одинаковых уровнях палеоглубин, соответствующих определенным стадиям метаморфизма органического вещества. Это подчеркивает принципиальную правильность выделенной ранее зональности метаморфизма углей и рассеянного органического вещества пород в бассейнах с нормальным геотермическим режимом и может рассматриваться

---

* Частично это может быть связано с видовым различием водорослей.

** Какие-то различия в показателях преломления микрокомпонентов углей и РОВ пород, безусловно, имеют место и на этих стадиях метаморфизма. Однако они плохо улавливаемы в связи с трудностями измерений показателей преломления столь мало прозрачных объектов, поэтому в ряде случаев необходимо использовать расчетные величины этого параметра, соответствующие определенным экспериментально значениям отражательной способности.

Характеристика дебитуминизированного высокометаморфизованного сапро

№ п.п.	Место взятия образца	Порода	Возраст, свита	Скважина или обнажение	Максимальная глубина погружения отложений, км	Сорг. анал., %	Содержание ОВ в породе, %	Химичес данным	
								$W^{л}$	$A^{сух}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Колыма, левый приток Колымы, р. Зырянка	Аргиллит	J_3 — волжский ярус, бастахская свита — верхнебастахская подсвита	Обн.	7—8	0,91	0,99	3,6	9,06
2	Колыма, р. Сарканья	»	J —кимериджм	»	4	0,67	0,78	3,0	3,0
3	Северный Кавказ, р. Андрючиха	Глинистые сланцы	Девон	»	6—8	0,57	0,62	3,7	20,57
4	То же	То же	»	»	6—8	0,05	0,057	2,0	43,9
5	Новая Земля, п-ов Кабаний	Известняк	D_2^1	»	8—9	3,59	4,24	1,2	2,70
6	То же	»	»	»	8—9	0,22	0,28	1,1	9,10
7	Юг Новой Земли, зал. Саханского	Коралловый известняк	»	»	8	0,36	0,41	0,5	1,0
8	То же	Слоистый известняк	»	»	8	0,26	0,34	1,0	13,65
9	Юг Новой Земли, зал. Кальвина	Глинистый известняк	D_2^1	Обн.	8—9	0,25	0,32	1,4	25,22
10	Норильский р-н, р. Убойная	Граптолитовый сланец	S_1ln^2	Скв. 24-у, гл. 352 м	4	8,32	9,65	2,1	15,01
11	Северный Кавказ, р. Хасаут, 25 км к югу от Кисловодска	Глинистый слаиец	S	Обн.	6—8	0,58	0,69	1,3	41,34
12	Северный Кавказ, с. Архыз, р. Б. Зеленчук	»	»	Обн.	6—8	0,41	0,48	1,9	29,96
13	Норильский р-н, р. Гремяка	Мергель	Cm_2m	Г-13, гл. 130—140 м	4,5—4,7	0,16	0,21	0,6	44,22
14	Забайкалье, р. Ушаковка на 6 км выше пос. Горячий Ключ	Сланцы	Pt (венд) ушаковская свита	Обн.	4,1—4,3	3,01	3,79	0,36	1,76
15	Прибайкалье, 10 км от р. М. Голоустной в сторону Байкала	Сланцы	Pt — улунтуйская свита	Обн.	5(6?)	3,62	4,34	4,16	4,59

Таблица 13

планктонитового РОВ по данным химико-углепетрографических исследований

Элементный состав дебитуминизированного керогена по данным технического и элементарного анализов, %							Показатель преломления коллоальгинита—коллохитинита (N)	R^a—отражательная способность псевдовитринита (PVt), обломков граптолитов и других органических остатков, %	Стадия метаморфизма РОВ
$S^{сух}_{пир}$	$C^г$	$H^г$	$N^г$	$S^г$	$O^г$	$V^г$			
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1,24	91,34	2,09	1,09	3,40	2,08	11,80	1,907	11,0—12,3 ($R^a_{ср}$—11,5)—PVt	ПА—А
0,41	86,35	1,07	N+O 2,26	10,52	—	16,81	1,894	8,5—10,5 — PVt	К—ОС
2,19	91,47	1,74	0,98	2,06	3,75	17,76	1,907	12,5—13,0 — PVt	ПА—А
5,93	87,73	1,69	N+O 6,07	4,51	—	—	1,922	—	»
0,39	84,93	2,49	0,96	7,17	4,45	11,59	1,915	11,2—11,8 ($R^a_{ср}$—11,5)—PVt	ПА?—А
4,60	78,37	3,25	1,16	7,44	9,78	—	1,915	—	»
0,43	87,11	3,59	0,52	5,45	3,33	—	1,915	R^a_{max}—13,3; R^a_{min}—5,6; ΔR — 7,7 — сильное двуотражение (обломки карапла?)	А
3,91	76,36	3,54	N+O 6,48	13,62	—	—	—	—	А
12,62	78,57	2,29	2,06	7,77	9,31	—	1,900	12,3 (единичные обломки PVt)	А
10,50	86,48	2,76	1,66	3,56	5,54	20,02	1,957	От 9,5 до 11,8 / $R^a_{ср}$—10,9 (обломки граптолитов)	К—ОС
28,69	83,17	0,84	N+O 1,64	14,35	—	—	1,866	—	ПА—А
16,30	84,40	1,02	N+O 2,30	12,28	—	—	1,895	От 10,3 до 13 / $R^a_{ср}$—11,3 PVt	ПА—А
30,70	77,47	2,93	1,79	10,31	7,50	—	1,937	10,5 (единичные обломки PVt)	Т
0,17	79,03	3,84	N+O 13,12	4,01	—	—	1,908	От 10,1 до 10,3 (единичные обломки PVt)	ОС—Т
Отс.	83,13	3,04	1,64	4,02	8,17	—	1,923	10—10,5 (единичные обломки PVt)	Т—ПА

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16	Иркутский амфитеатр, р. Б. Голоустная	Сланцы	Pt — улунтуйская и улунтуйско-кочергатская свиты	»	5	0,18	0,21	4,90	4,80
17	Иркутский амфитеатр, р. М. Голоустная	»	То же	»	»	3,70	4,25	3,60	5,60
18	Иркутский амфитеатр, Ольхонский тракт	Сланцы	Pt — улунтуйская и улунтуйско-кочергатская свиты	Обн.	5	0,46	0,56	4,45	4,48
19	Иркутский амфитеатр, мыс. Кадильный	»	То же	»	»	0,22	0,27	4,56	8,36
20	Иркутский амфитеатр, р. Улунтуй	Перекристаллизованный известняк	»	Обн.	5	1,18	1,25	0,32	2,09

Примечания: 1. Стадия метаморфизма РОВ устанавливалась преимущественно по отра
2. Пробы были взяты из коллекций З. Е. Барановой (1, 2), С. Г. Неручева (3, 4, 11, 12), (16), Б. М. Фролова (17), Ю. А. Притулы (18, 19).

в качестве достаточного основания для идентификации их стадий метаморфизма. Учитывая это, мы предлагаем использовать некоторые микрокомпоненты РОВ в качестве новых показателей метаморфизма (табл. 14).

Закономерности изменения химических показателей микрокомпонентов углей и сапропланктонитового РОВ. Показатели химического состава микрокомпонентов углей и сапропланктонитового рассеянного органического вещества пород (см. рис. 16, *б*) для диагностики стадий метаморфизма РОВ дают несравненно меньше, чем углепетрографические, хотя до недавнего времени считались чуть ли не главными, особенно по содержанию углерода в РОВ. Катагенетическая картина изменения этого показателя химического состава РОВ весьма сложна и в различных глубинных метаморфических зонах имеет разную направленность. В связи с этим и значительной дисперсией данных сапропланктонитовое РОВ с содержанием углерода, например порядка 76—78%, может находиться на любой стадии метаморфизма — от буроугольной до антрацитовой (см. рис. 16, *б*).

Здесь ярко выступают принципиальные различия в ходе катагенетического изменения состава типичных микрокомпонентов гумусового ОВ (витринита и фюзинита) и обогащенных липидным и липоидным материалом микрокомпонентов — коллоальгинита РОВ и лейптинита углей *. Эти различия — отражение существенных отличий в их молекулярной структуре.

В структуре гумусового ОВ, особенно чистого витринита, преобладают ароматические углеродные кольца, относительно отягощенные на начальной стадии катагенеза боковыми цепями — в основном различными кислородными функциональными группами. Содержание углерода в витрините на начальной стадии катагенеза 68—72%, водорода примерно 4—5%; на гетероэлементы, в основном кислород, приходится 23—28%.

* Данные по углям из опубликованных [65 — 67, 69, 112, 165 и др.] и других работ.

Окончание табл. 13

11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0,81	87,30	0,75	11,95			—	1,943	12,8 (единичные обломки (PVt)	Т—ПА
0,37	87,08	1,83	1,29	0,98	8,82	—	1,915	—	»
0,43	82,05	3,47	1,64	0,90	11,94	—	1,950	$\frac{10,7—11,8}{R^a_{ср}\ —11,2}$	
								Органические остатки неясного происхождения	Т—ПА
5,31	80,26	3,30	1,25	2,96	12,23	—	—	—	»
0,18	93,82	0,37	0,23	1,79	3,79	—	1,965	—	Т—ПА

жательной способности псевдовитринита с учетом максимальной глубины погружения отложений. Д. К. Патрунова (5—10), Т. К. Баженовой (13), Г. М. Парпаровой (14, 15), З. А. Кондратьева

В ходе катагенеза интенсивно уплотняется ароматическая углеродная структура гумусового вещества, теряются функциональные группы, идущие па образование таких летучих продуктов метаморфизма как CO_2, H_2O и NH_3, CH_4. Содержание углерода в витрините вследствие этого быстро нарастает до тощей стадии почти по линейному закону, достигая 90—93%.

Содержание водорода уменьшается незначительно, составляя 3,5—5%. На сумму гетероэлементов приходится уже всего 2—6,5%. Выход летучих уменьшается примерно в 2 раза — от 50 до 25%. По существу, это уже почти чистая ароматическая углеродная структура с незначительными «вкраплениями» гетероэлементов и водорода. При дальнейшем метаморфизме (ПА — А стадии) темп обуглероживания витринита значительно ослабевает (см. рис. 16, *б*).

Данные, характеризующие липоидные микрокомпоненты углей, имеются только от буроугольной до газовой стадии. В начале катагенеза липоидный материал содержит значительно больше углерода, чем витринит: если в витрините его 68—72, то в лейптините — 72—81%; значительно выше (5,5—10,5%) содержание водорода, зато на гетероатомы приходится всего 8,5—22,5%. В связи с иной молекулярной структурой и меньшим содержанием гетероэлементов, участвующих в строении легко теряющихся при метаморфизме функциональных групп, скорость метаморфического обуглероживания лейптинита значительно меньше, чем у витринита. При этом рост углерода в составе липоидных микрокомпонентов идет, по существу, только до конца длиннопламенной стадии, а на газовой вообще прекращается. Видимо, сохраняющиеся на газовой стадии в составе ОВ гетероатомы принадлежат уже не легко теряющимся функциональным группам, а каким-то более прочным, вероятно, гетероциклическим структурам. В итоге, если на буроугольной стадии углерода было больше в лейптините, то на газовой стадии его становится меньше,

чем для витринита: в лейптините 77—85, а в витрините — 82 — 87 % (см. рис. 16, *б*).

Происходит «углеродная инверсия». Содержание водорода в лейптините почти не меняется, а гетероэлементов — снижается до 4—17%. Таким образом, уже на примере изучения микрокомпонентов гумусовых углей с достоверно определенными стадиями метаморфизма заметно, что для липоидного материала диагностика этих стадий по принципу «равный метаморфизм при сходном уровне обуглероженности вещества» совершенно неприемлема.

Подобно липоидному, но значительно сложнее протекает при метаморфизме изменение состава обогащенного липидами сапропланктонитового РОВ пород. В начале катагенеза содержание углерода в сапропланктонитовом РОВ классов F_1 и F_2 составляет 65—80%, т. е. в части образцов, по-видимому, заметно обогащенных гумоидным материалом, оно того же порядка, что и в витрините (68—72%) а в другой — значительно выше такого же порядка, как в лейптините углей (72—80%). С ростом глубины погружения примерно до 2 км и при возрастании показателя преломления коллоальгинита РОВ от 1,600—1,650 до 1,630 — 1,700 (Д-стадия метаморфизма) содержание углерода в сапропланктонитовом РОВ повышается до 68—87%. Содержание водорода почти не изменяется, составляя 6,0—9,5%; количество гетероэлементов, в основном кислорода, понижается. Таким образом, на этом этапе прослеживаются такой же направленности катагенетические изменения состава сапропланктонитового РОВ, как у витринита и лейптинита углей, но на своем, характерном для РОВ, уровне. Происходит обычное для катагенетического процесса обуглероживание РОВ, сопровождающееся потерей гетероэлементов. При дальнейшем росте метаморфизма (ДГ—Г стадии) и глубин погружения пород (до 2,5—3,3 км) в лейптините углей прекращает расти содержание углерода, а в сапропланктонитовом РОВ происходит даже заметное его снижение — до 65—80%, т. е. до уровня, который был характерен в начале катагенетического процесса. Показатель преломления лейптинита и коллоальгинита РОВ при этом продолжает расти, как и положено при росте метаморфизма ОВ (см. рис. 16,*а*).

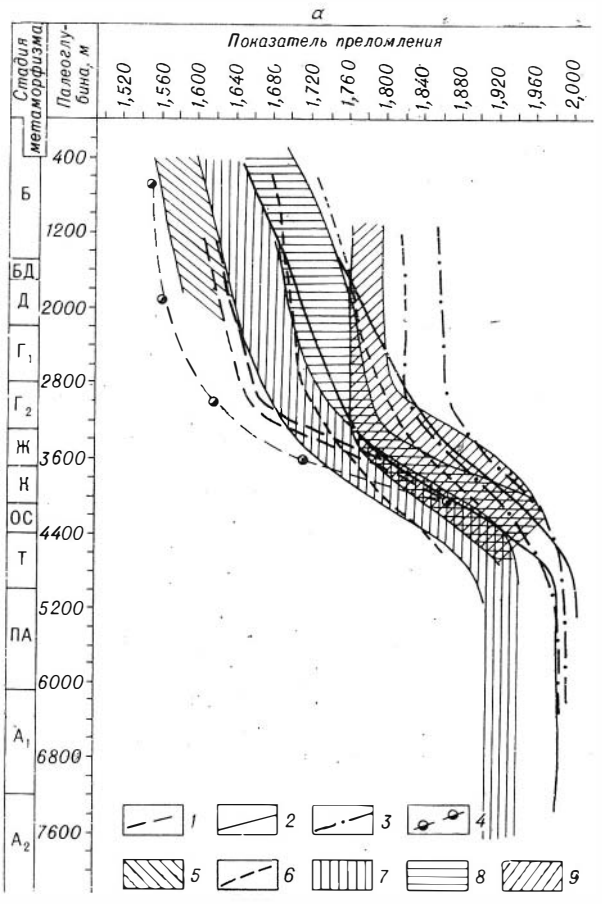
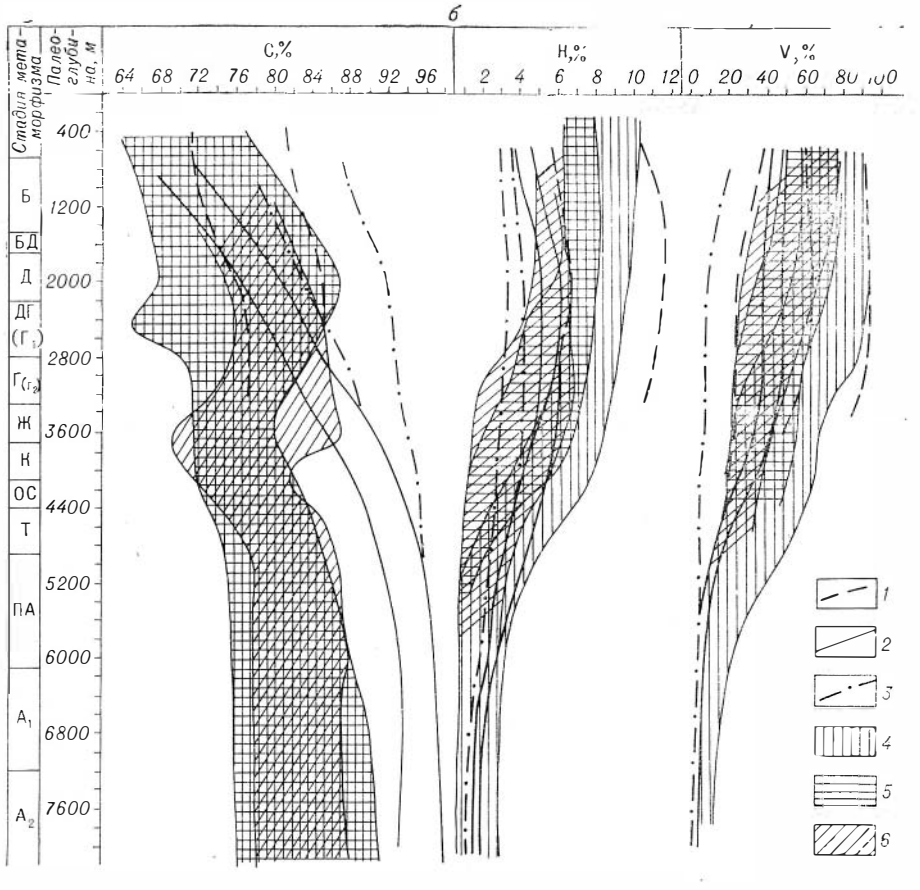


Рис. 16. Изменение показателей преломления (*а*) на разных стадиях

а) угли: *1* — лейптинит, *2* — витринит, *3* — семифюзинит, *6* — псевдовитринит, *7* — коллоальгинит, *8* — коллохитинит, *2* —витринит, *3* — фюзинит; РОВ: *4* — коллоальгинит,

Содержание водорода в сапропланктонитовом РОВ снижается при этом до 3—8,5%, а гетероэлементов — возрастает до 12—33%, как в на-



и химического состава (*б*) некоторых микрокомпонентов углей и РОВ пород метаморфизма

4 — водоросли углей и горючих сланцев, *5* — коллоальгинит горючих сланцев; РОВ: нит, *9* — оксисорбоколлоальгинит — оксисорбоколлохитинит; *б*) угли; *1* — лейптинит, *5* — коллохитинит, *6* — оксисорбоколлоальгинит-оксисорбоколлохитинит.

чале катагенетического процесса. Это явление, вызываемое деструкцией полимерлипидных компонентов, расходующихся на образование углеводородов, и относительным накоплением богатых гетероэлементами гумоидных веществ, отмечалось нами уже ранее (Неручев, 1970).

В итоге, к концу газовой стадии сапропланктонитовое РОВ содержит всего 72—80% углерода, тогда как в витрините оно достигает уже 84—89% (см. рис. 16, *б*).

Большая потеря липидного материала приводит к тому, что содержание водорода в сапропланктонитовом РОВ в ряде случаев становится таким же и даже ниже, чем в витрините, т. е. ниже 5—6%, иногда до 3%. На всем остальном пути катагенеза, вплоть до ПА—А стадий метаморфизма и глубин 7—8 км прослеживается медленное обуглероживание сапропланктонитового РОВ, сопровождающееся дальнейшей потерей водорода, летучих веществ и гетероэлементов. Из-за отставания в степени обуглероженности на стадии деструкции липидного материала, сапропланктонитовое РОВ даже на антрацитовой стадии содержит обычно не более 76—88% углерода (иногда до 91%) (см. табл. 13), в то время как в витрините его не менее 93—97%. По содержанию водорода и летучих сапропланктонитовое РОВ и витринит на антрацитовой стадии значительно сближаются, однако если в витрините водорода не более 2%, то в первом его может быть от <1 до 3,5%.

Таблица 14

Изменение показателей преломления некоторых микрокомпонентов углей и РОВ пород на разных стадиях метаморфизма

Стадии метаморфизма	Максимальная глубина погружения, м	Показатель преломления различных микрокомпонентов РОВ								Показатель преломления витринита углей
		псевдовитринит (PVt)		коллоальгинит (КА)		коллохитинит (КХ)		оксисорбоколлоальгинит-оксисорбоколлохитинит (ОСКА-ОСКХ)		
		пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее	
Б и Б—Д	До 1700	1,680—1,700 1,690—1,760	1,720 —1,725	1,600—1,650 1,630—1,690	1,625 —1,660	1,640—1,700 1,690—1,760	1,670 —1,725	1,760—1,790	1,775	1,70—1,72
Д	1700—2200	1,690—1,760 1,700—1,770	1,725 —1,735	1,630—1,690 1,640—1,700	1,660 —1,670	1,690—1,760 1,700—1,770	—1,725 —1,735	1,760—1,790	1,775	1,72—1,78
Д—Г ($Г_1$)	2200—2800	1,700—1,770 1,710—1,790	1,735 —1,750	1,640—1,700 1,679—1,720	1,670 —1,695	1,700—1,770 1,720—1,780	1,735 —1,750	1,760—1,790 1,760—1,810	1,775 —1,785	1,76—1,83
Г ($Г_2$)	2800—3300	1,710—1,790 1,749—1,820	1,750 —1,780	1,670—1,720 1,700—1,770	1,695 —1,735	1,720—1,780 1,760—1,890	1,750 —1,780	1,760—1,810 1,770—1,870	1,785 —1,820	
Ж	3300—3700	1,740—1,820 1,770—1,850	1,780 —1,810	1,700—1,770 1,740—1,830	1,735 —1,785	1,760—1,800 1,820—1,880	1,780 —1,850	1,770—1,870 1,790—1,930	1,820 —1,860	1,81—1,90
К	3700—4100	1,770—1,850 1,810—1,900	1,810 —1,855	1,740—1,830 1,800—1,890	1,785 —1,845	1,820—1,880 1,890—1,960	1,850 —1,925	1,790—1,930 1,850—1,960	1,860 —1,905	1,87—1,95
ОС	4100—4400	1,810—1,900 1,840 — данные отсут.	>1,855	1,800—1,890 1,850—1,930	1,845 —1,890	1,890—1,960	>1,925	1,850—1,960 1,890 — данные отсут.	>1,905	1,93—1,97
Т	4400—4900	Данные отсут	Данные отсут.	1,850—1,34 1,900—1,90	1,890 —1,920	Данные отсут.	Данные отсут.	Данные отсут.	Данные отсут.	1,96—2,00
ПА	>4900	»	»	1,900—1,940	~1,920	»	»	»	»	1,99—2,06

Примечание. Усредненные значения—по данным И. М. Крыловой и Л. И. Сарбеевой (1968).

В принципе также изменяется в ходе катагенеза и оксисорбосапропланктонитовое РОВ (см. рис. 16,*б*). От буроугольной до газовой жирной стадии происходит его обуглероживание, причем содержание углерода в оксисорбосапропланктонитовом РОВ и в лейптините углей на этом этапе почти одинаково. В конце буроугольной стадии в лейптините C^r составляет 74—83%, а в оксисорбосапропланктоните — 73—81%; к началу газовой стадии соответственно 77—83 в лейптините и 75—86% в оксисорбосапропланктоните. На Г — Ж — К стадиях происходит деструкция липидного материала, в результате чего содержание углерода в оксисорбосапропланктоните снижается до 69—81%, т. е. становится значительно ниже, чем в витрините.

Дальнейший метаморфизм РОВ, вплоть до антрацитовой стадии, повышает содержание углерода в нем не выше 79—88%, тогда как витринит характеризуется C^r порядка 93—97%.

Сравнение параметров химического состава микрокомпонентов углей, сапропланктонитового РОВ и направленности их изменения в ходе катагенеза показывает, что элементарный химический состав РОВ, без сведений о величине показателей преломления его микрокомпонентов или глубины погружения осадков, не может быть использован для диагностики стадий метаморфизма РОВ. Действительно, содержание углерода в сапропланктонитовом РОВ порядка 66—80% при величине показателя преломления коллоальгинита 1,600—1,670 означает буроугольную стадию; однако та же величина содержания углерода (65—80%) при показателе преломления коллоальгинита 1,650—1,760 означает уже ДГ — Г стадии метаморфизма; содержание углерода 80% при величине показателя преломления 1,900—1,940 соответствует антрацитовой стадии. То же можно сказать и о других параметрах химического состава. Поэтому они могут привлекаться при диагностике стадий метаморфизма РОВ лишь как дополнительные полезные, но далеко не решающие данные.

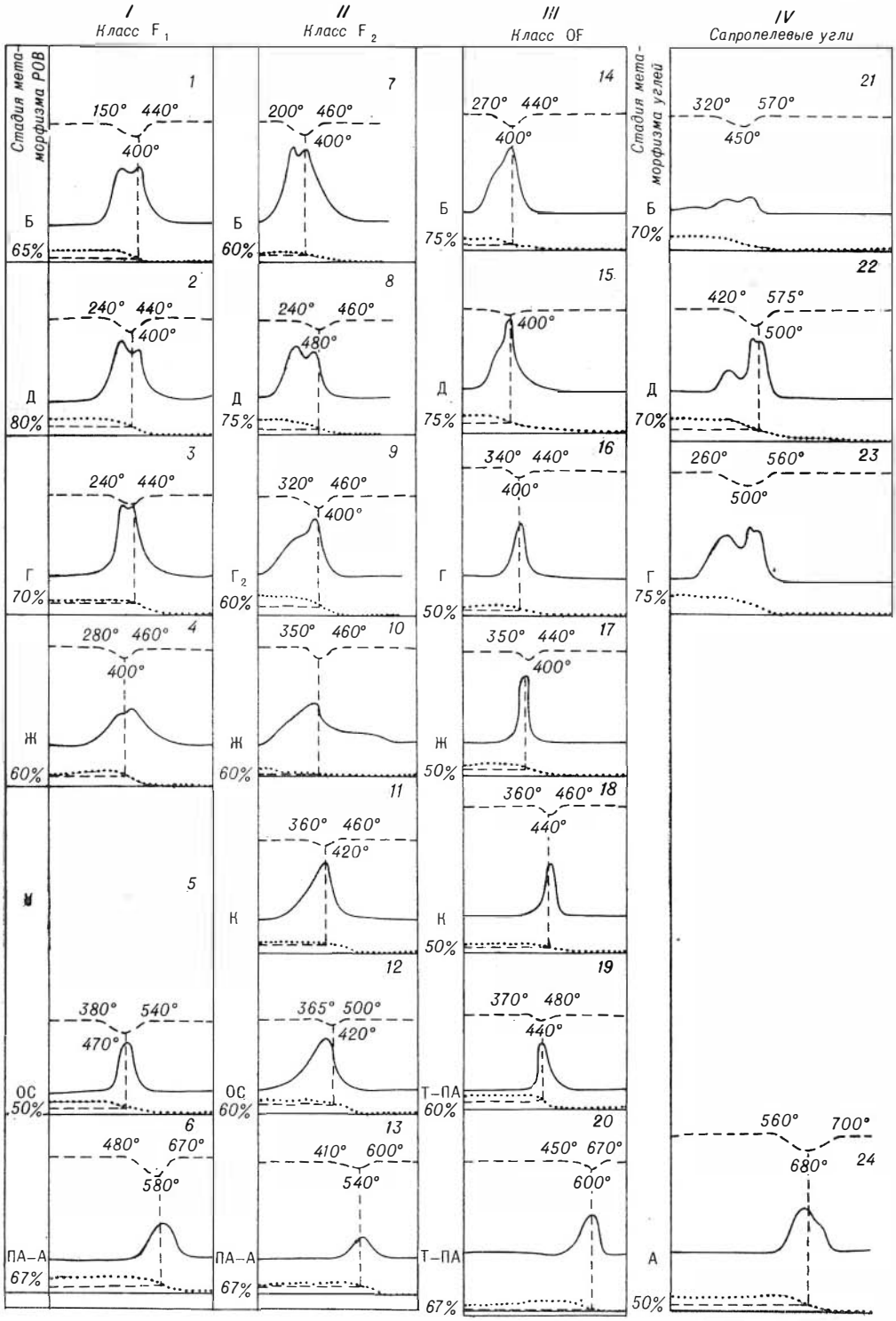
ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НЕБИТУМИНОЗНОЙ ЧАСТИ САПРОПЛАНКТОНИТОВОГО РОВ НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ МЕТАМОРФИЗМА

Классы F_1 и F_2. Большой экспериментальный материал по характеристике концентратов позволяет детально рассмотреть эволюцию химического состава и основные черты дебитуминизированного сапропланктонитового РОВ пород классов F_1 и F_2 на всем этапе катагенетических изменений от глубин погружения 0,2—0,4 км (буроугольная стадия) до глубин 7—8 км (антрацитовая стадия).

Наиболее отчетливые различия между сапропланктонитовыми классами F_1 и F_2 выступают на начальном этапе катагенеза в ряде параметров химического состава и по инфракрасным спектрам (рис. 17). На начальном этапе катагенеза ОВ классов F_1 и F_2, судя по кривым нагревания, имеют сложный состав. Его 1%-ные смеси в свежепрокаленном Al_2O_3 на кривых ДТА, выполненных на дериватографе Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдеи, имеют два экзотермических эффекта с максимумами при 320—330 и 380—400°С. Соответствующая потеря веса от начала экзотермического эффекта до его минимума на кривой ДТГ (400°С) зависит от элементарного состава и выхода летучих (табл. 15).

Основные различия между этими классами сапропланктонитового РОВ проявляются в большей площади экзотермических эффектов кривой ДТА и в более высоком содержании водорода в преимущественно сапрофитопланктонитовом РОВ (F_1), чем в сапрозоопланктонитовом (F_2). Для класса F_1 в начале катагенеза характерно содержание водорода порядка 7—9%, а для класса F_2 — 6—8%. Соответственно этому класс F_1 харак-

теризуется обычно несколько более высокими значениями выхода летучих (до 80—95%) и потерей веса до 400°С, составляющей 70—80%, в отличие от класса F_2, где выход летучих не превышает 70—80%, а потеря веса до 400°С — 60—80%. Достаточно четкие различия выступают между классами сапропланктонитового РОВ и по содержанию азота; для клас-



са F_1 характерно сравнительно низкое его содержание (0,3—2%), а F_2 — более высокое (2—3,5%) (рис. 18). Причиной указанных различий в химическом составе является характерное для класса F_2 меньшее содержание липидов, но заметно более высокое содержание гумоидного, меланоидинового материала, иногда явно зоопланктонитового происхождения, что и фиксируется в меньшей площади экзотермического эффекта на кривой ДТА, в меньшем размере потерь ОВ до 400°С, в повышенном количестве азота и более низком — водорода. Это подтверждается данными инфракрасной спектрометрии. На буроугольной стадии метаморфизма (рис. 19) класс F_1 характеризуется более высоким содержанием структур с CH_2 и CH_3 группами (область валентных колебаний СН связей 2960, 1930, 2860 $см^{-1}$), класс F_2 — более низким их количеством, в нижнем пределе достигающем уровня, характерного для сапропланктонитового гумусового РОВ.

Для молекулярной структуры сапропланктонитового РОВ обоих классов на буроугольной стадии характерна, кроме того, обедненность ароматическими структурами (3030 $см^{-1}$), в том числе замещенными ароматическими структурами (полосы поглощения в области 900—750 $см^{-1}$ и длинными парафиновыми цепями 720 $см^{-1}$). Для них типична, кроме того, обогащенность кислородными структурами с карбонильной C=O-группой (1710 — 1700 $см^{-1}$) в карбоновых (также жирного ряда) кислотах, кетонах, альдегидах и ароматических сложных эфирах и, возможно, хиноидного типа форме; гидроксильной OH-группой (3450 $см^{-1}$) и кислородных структур с С — О-связями (область 1300 — 1100 $см^{-1}$). В последней области поглощаются также гетероэлементы.

На начальном этапе катагенетических преобразований сапропланктонитовое РОВ испытывает обычные изменения состава (см. рис. 18, табл. 16). При погружении на глубину примерно до 2 км содержание углерода растет от 64—76 до 68 — 87%, заметно снижается от 16— 33 до 4 — 26% содержание гетероэлементов, в основном кислорода и незначительно серы; содержание азота почти не меняется. Нет заметных изменений в содержании водорода, выхода летучих веществ, в температуре и соотношении высоты экзотермических максимумов на кривой

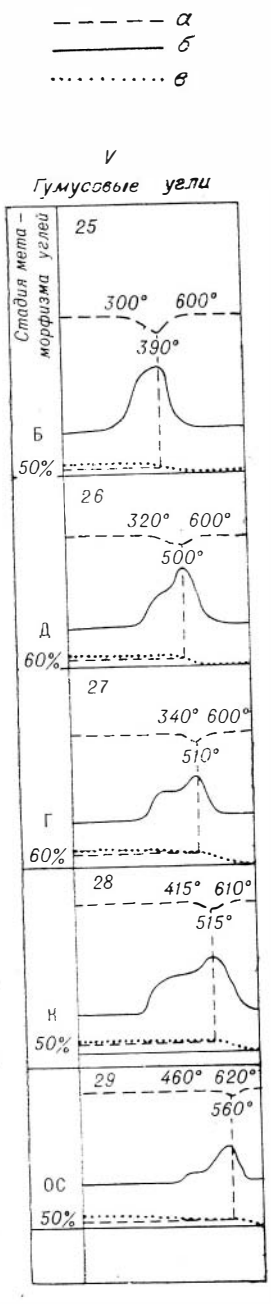


Рис. 17. Термовесовая характеристика дебитуминизированных концентратов РОВ и углей классов F_1 и F_2 (1% в Al_2O_3).

I. *1* — Б, Северный Кавказ (Гусевская пл.), S; *2* — Д, Северный Кавказ (Клаусская пл., скв. 125); *3* — Г, Албания; *4* — Ж, Северный Кавказ, Pg_3 — N; *5* — ОС, Норильск. обн. S. *6* — ПА — А, Колыма, обр. 529, J_3;

II. *7* — Б, Ухта, обр. 19/17, D_3, доманик, *8* — Д, Покосный, обн. D_3; *9* — Г, Шпицберген, J, *10* — Ж, Северный Кавказ (Краснодарская пл.), Pg_3 — N, *11* — К — Северный Кавказ (Краснодарская пл.), Pg_3—N, *12*—ОС, Сев. Кавказ (Краснодарская пл.), Pg_3 — N, *13* — ПА-А, Хасаут, S_1;

III. *14* — Б, Иркутский амф., пл. Зима, *15* — Д, Иркутский амф. (Касьяновская пл.), *16* — Г, Иркутский амф. (Почет. пл), *17* — Ж, Иркутский амф. (Почет. пл.), *18* — К, Иркутский амф,, (Почет. пл.), *19* — Т — ПА, Иркутский амф,, 20 — Т — ПА, Иркутский амф,;

IV, *21* — Б, Черемховский бассейн, *22* — Д, Оленевский богхед; *23* — Оленевский богхед после нагревания до 300°С; *24* — А, Донбасс, шахта 66;

V. *25* — Б, Канско-Ачинский р-он, Назаровский угольный разрез; *26* — Д. Кузбасс, Р; *27* — Г, Кузбасс, Р; *28* — К, Караганда, С, карагандинская св., пл. $К_{10}$, скв. 9527; 29 — ОС, Караганда, С, карагандинская св., пл. $К_{10}$, скв. 9035.

а — кривая ДТГ; *б* — ДТА, *в* — ТГ.

Таблица 15

Термовесовая характеристика концентратов РОВ класса F_1 *и* F_2 (1% *в* Al_2O_3).

Стадия метаморфизма	Класс	Максимальная глубина погружения, м	Температура экзотермического разложения РОВ			Эндотермический эффект	Потеря веса на кривой ТГ от начала эффекта до 400°С	Состав, % на ОВ					Летучие, %	Sпир.
			интервал	1-й эффект	-й эффект			C	H	N	S	O		
Б	F	1500	160—490	330	400	360	60	74,23	7,69	0,73	6,70	10,00	79,4	2,82
Б	F	1000	170—470	310	380	350	67	75,32	7,15	2,57	0,58	14,38	63,2	3,19
Б	F_2	1000	200—490	330	400	350	70	72,83	6,68	3,71	1,78	15,00	60,95	7,28
Б	F_2	1100—1200	200—460	320	380	350	60*	75,06	7,07	2,46	3,77	1,64	52,4	0,69
Б	F_1	1600	160—480	320	400	350	70	75,59	6,31	2,55	3,10	12,45	58,51	7,55
Б	F_1	1000	200—480	320	400	350	75	72,82	6,64	2,33	0,49	17,72	47,29	10,99
Д	F_1		160—440	300	390	340	80							
Д—Г($Г_1$)	F_2	2550	200—480	340	420	370	70	76,37	5,89	2,3	7,31	8,13	36,12	6,5
Г			180—440	330	400	370	70							
$Г_2$	F	3000—3200	140—440 150—430	300 (300)	370** 370**	340 (330)	60 67	75,27	7,71		17,02		73,3	12,97
Ж	F_2	3504—3510	200—500	—	420*	(380)	67	59,43	6,08	2,34	17,26	14,89	88,61	27,5

* Потеря веса до 380°С.
** Потеря веса до 370—420°С.

Таблица 16

Изменения на разных стадиях метаморфизма химического состава и показателей преломления коллоальгинита и коллохитинита РОВ классов F_1 и F_2

Стадии метаморфизма РОВ	Показатель преломления		Палеоглубина погружения отложений, м	Элементарный состав и выход летучих веществ в дебитуминизированном керогене (% на ОВ)							
				C		H		N		N+S+O		V	
	коллоальгинита	коллохитинита		коллоальгинит	коллохитинит	коллоальгинит	коллохитинит	коллоальгинит	коллохитинит	коллоальгинит	коллохитинит	коллоальгинит	коллохитинит
1	2	3	4	5		6	7	8	9	10	11	12	
Б	1,600—1,650	1,640—1,709	До 1500	61—75,5 67—86		6,8—10,3 6,5—9,8	4,9—8,1 4,8—8,0	0,3—2 0,65—2	2—3,4 2—3,75	31,9—12,2 25,85—2,2	32,1—13,0 26,2—2,25	48—91 45—92	
Б—Д	1,630—1,699	1,690—1,760	1500 1700	67—86 68—87		6,5—9,8 6,5—9,8	4,8—8,0 4,8—8,1	0,65—2,9 0,9—2,0	2—3,75 2,0—3,70	25,85—2,2 24,6—1,2	26,2—2,25 25,2—1,2	45—92 44—92	
Д	1,630—1,699 1,640—1,700	1,690—1,760 1,700—1,770	1700 2200	68—87 65,5—87,5		6,5—9,8 6,3—9,6	4,8—8,1 4,5—7,9	0,9—3,0 1,25—2,2	2,0—3,70 2,1—3,6	24,6—1,2 26,95—0,7	25,2—1,2 27,9—1,0	44—92 34—91	
Д—Г($Г_1$)	1,640—1,700 1,670—1,720	1,700—1,770 1,720—1,780	2200 2800	65,5—87,5 71,0—85,0		6,3—9,6 6,0—9,2	4,5—7,9 4,2—7,8	1,25—2,2 1,0—2,0	2,1—3,6 2,0—3,4	26,95—0,7 22,0—3,8	27,9—1,0 22,8—3,8	34—91 23—90	
$Г_2$	1,670—1,720 1,700—1,770	1,720—1,780 1,760—1,800	2800 3300	71,0—85,0 73,0—81,0		6,0—9,2 5,5—8,7	4,2—7,8 3,8—7,2	1,0—3,0 0,8—1,9	2,0—3,4 1,9—3,0	22,0—3,8 20,7—8,4	22,8—3,8 21,3—8,8	23—90 19—87	
Ж	1,700—1,770 1,740—1,830	1,760—1,800 1,820—1,880	3300 3700	73,0—81,0 73,0—81,0		5,5—8,7 4,7—8,2	3,8—7,2 2,5—6,7	0,8—1,9 0,6—1,75	1,9—3,0 1,75—2,75	20,7—8,4 21,7—9,05	21,3—8,8 22,75—9,55	19—87 17—78	
К	1,740—1,830 1,800—1,890	1,820—1,880 1,890—1,940	3700 4100	73,0—81,0 73,0—83,0		4,7—8,2 3,3—7,6	2,5—6,7 1,2—5,6	0,6—1,75 0,5—1,6	1,75—2,75 1,6—2,4	21,7—9,05 23,2—7,8	22,75—9,55 24,2—9,0	17—78 16—69	
ОС	1,800—1,890 1,850—1,930	1,890—1,940 Данные отсут.	4100 4400	73,0—83,0 73,5—84,0		3,3—7,6 2,5—6,7	1,2—5,6 1,0—4,2	0,5—1,6 0,6—1,5	1,6—2,4 1,5—2,1	23,2—7,8 23,4—7,8	24,2—9,0 24,0—9,7	16—69 16—64	
Т	1,850—1,930 1,900—1,940	Данные отсут. ($N_{ср.}$)	4400 4900	73,5—84,0 75,0—87,0		2,5—6,7 1,4—3,9	1,0—4,2 0,8—2,0	0,6—1,5 0,5—1,45	1,5—2,1 1,45—1,9	23,4—7,8 23,1—7,65	24,0—9,7 22,75—9,1	16—64 15—58	
ПА	1,900—1,940	~1,920	4900 6100	75,0—87,0 77,0—90,0		1,4—3,9	0,8—2,0	0,5—1,45	1,45—1,9	23,1—7,65	22,75—9,1	15—58 15—50	
						0,9—3,3		0,5—1,75		21,6—4,95			
А	Данные отсут.	Данные отсут.	>6100	77—90,0 78—92,0		0,9—3,3		0,5—1,75		21,6—4,95		15—50	

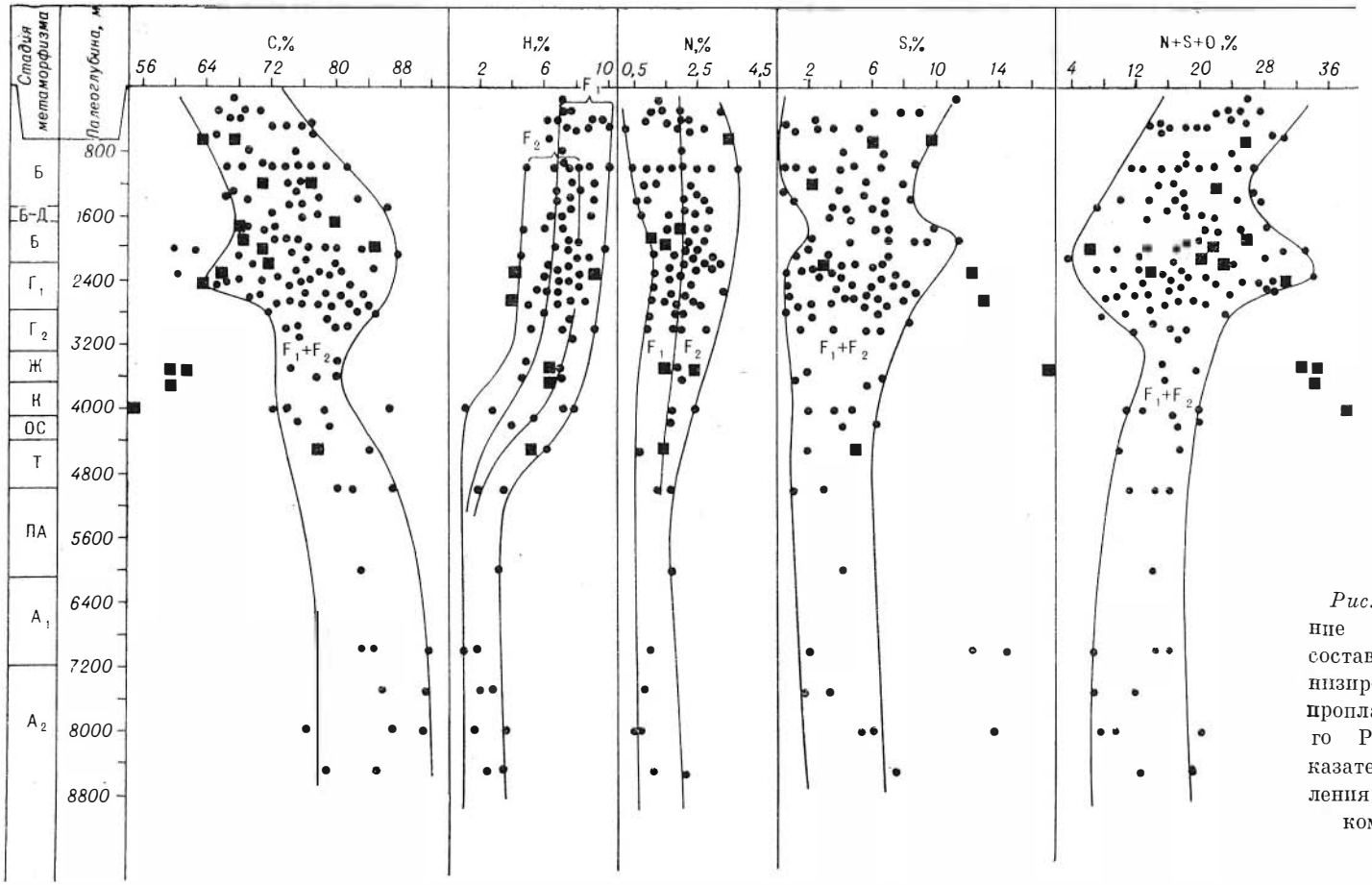
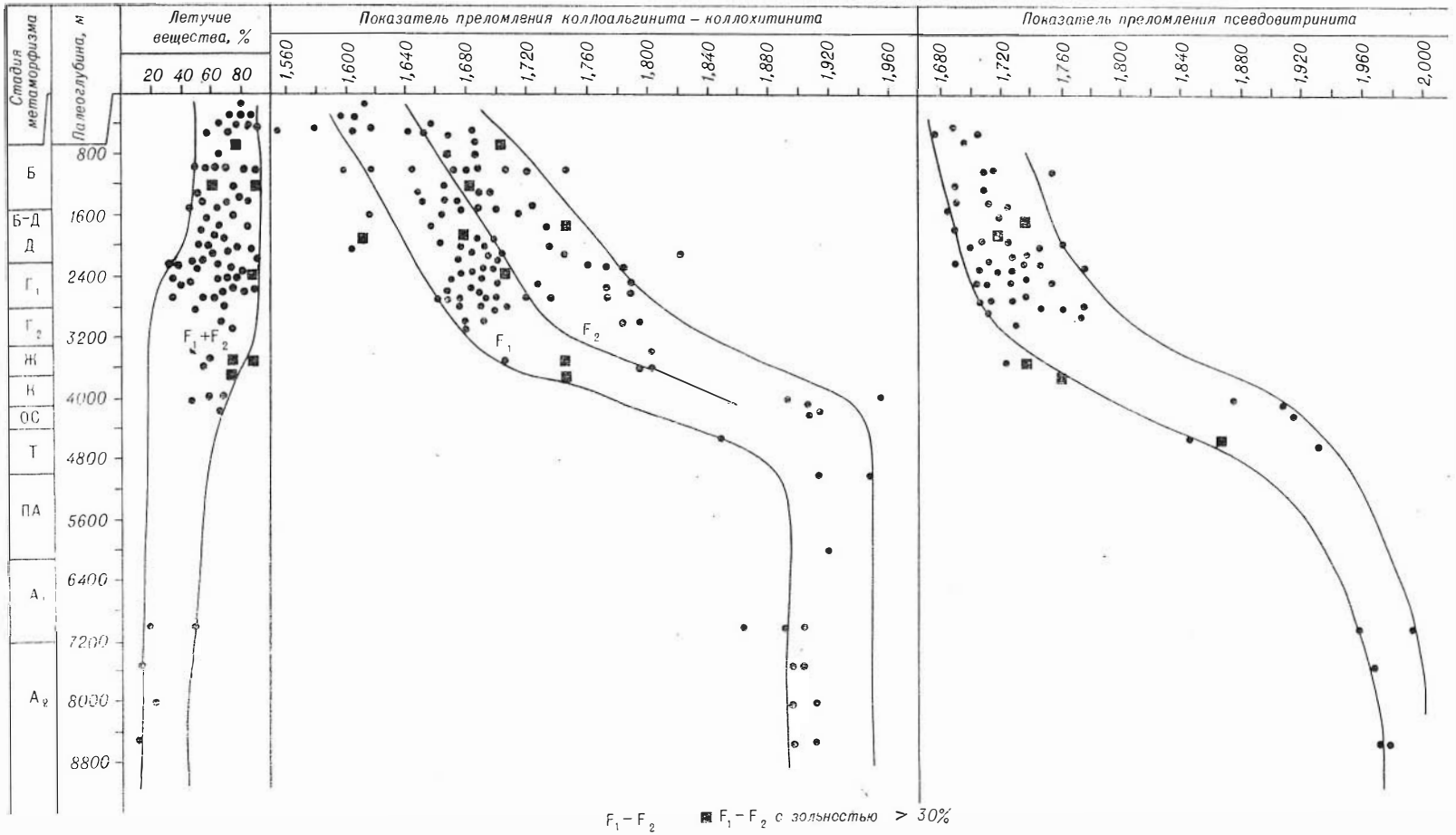
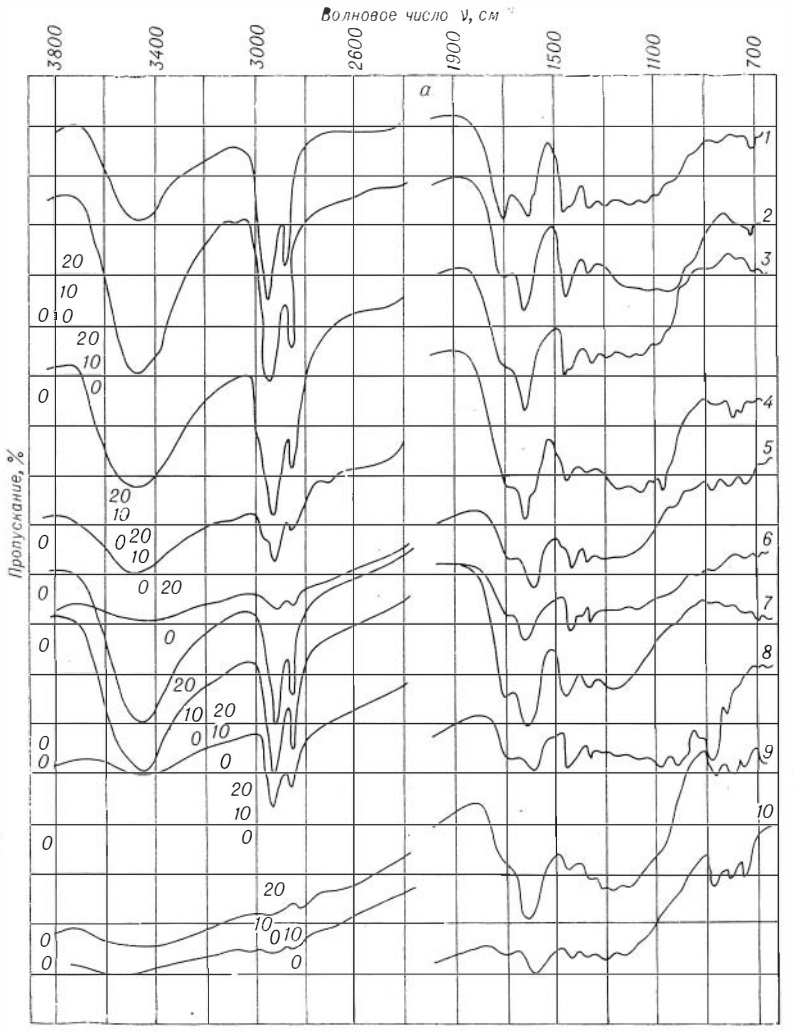


Рис. 18. Изменение химического состава дебитуминизированного сапропланктонитового РОВ и показателей преломления его микрокомпонентов.


Стадия метаморфизма
Палеоглубина, м
Летучие вещества, %
20 40 60 80
Показатель преломления коллоальгинита – коллохитинита
1,560 1,600 1,640 1,680 1,720 1,760 1,800 1,840 1,880 1,920 1,960
Показатель преломления псевдовитринита
1,680 1,720 1,760 1,800 1,840 1,880 1,920 1,960 2,000
Б
Б-Д
Д
Г1
Г2
Ж
К
ОС
Т
ПА
А1
А2
800
1600
2400
3200
4000
4800
5600
6400
7200
8000
8800
F1+F2
F1
F2
F1 – F2
F1 – F2 с зольностью > 30%



ДТА, а также в размере потерь до минимума на кривой ДТГ (400°С). Между тем, происходит уменьшение общей площади экзотермического эффекта. Основная причина фиксирующихся изменений в составе РОВ,— видимо, потеря боковых кислородных функциональных групп, расходующихся на образование CO_2 и H_2O. Резкое преобладание на этом этапе в составе газовой фазы РОВ именно углекислоты подтверждает эту точку зрения. Основные элементы молекулярной структуры РОВ — полимерлипиды и меланоидины — существенных изменений, по-видимому, не испытывают.

По данным ИКС молекулярная структура сапропланктонитового РОВ на этом этапе изменяется незначительно (см. рис. 19). В РОВ несколько уменьшается роль насыщенных структур с CH_2 и CH_3 группами, понижается количество кислородсодержащих структур и постепенно снижается роль гетероэлементов в целом (поглощение в области 1300 — 1100 $см^{-1}$).

Следующий, второй этап катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ, является переломным и приводит к существенным изменениям химического состава и молекулярной структуры. Он охватывает Д — Г, Г и Ж стадии метаморфизма и происходит при погружении осадков через глубинную зону 2—3,5 км (см. рис. 18). При росте глубины

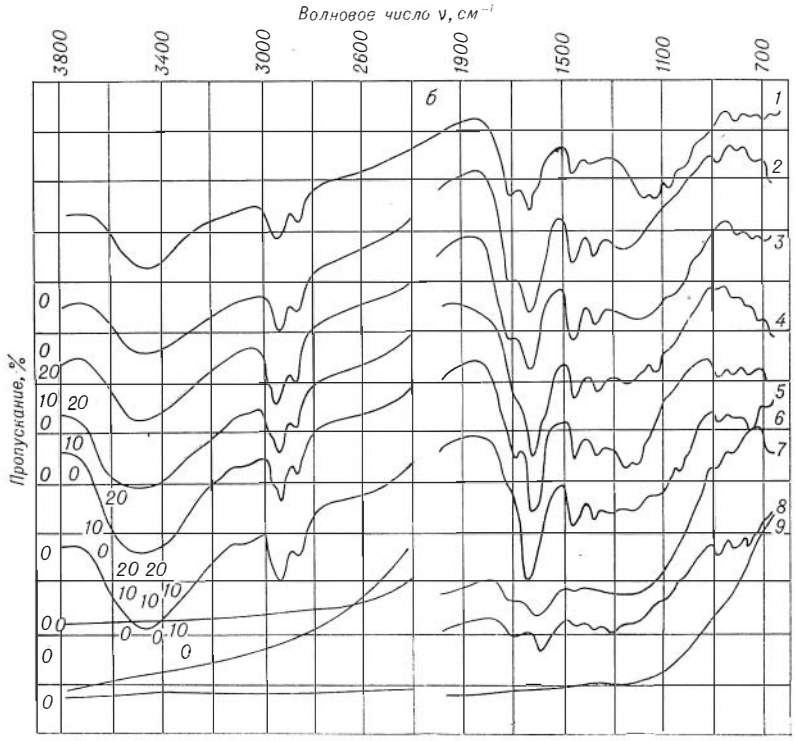


Рис. 19. Характеристика химической структуры нерастворимого ОВ сапропланктонитов класса F_1 (*а*) и F_2(*б*) в зоне катагенеза (по данным инфракрасной спектрометрии).

а) *1* — $Б_3$, Эстония, Кохтла-Ярве, O_2; *2* — Б— Д, левобережье Лены, Cm; *3*—Д, Забайкалье, пл. Баргой; *4* — Д — Г — ($Г_1$), Западная Сибирь, пл. Татарская, J_2; *5* — Д — ($Г_1$), Западная Сибирь, М. Атлым, J_{1-2}; *6* — $Г_2$, Мангышлак, пл. Тасбулат, Т; *7* —Ж, Шпицберген, о. Вильгельма, Т; *8* — К, Шпицберген, о. Баренца, Т; *9* — ПА—А, Новая Земля, п-ов Кабаний, Д; *10* — А. юг Новой Земли, залив Саханского, $Д_2$.

б) *1* — $Б_3$, Второе Баку, Зубова Поляна $Д_3$; *2*—Б — Д, Калинингр. обл., пл. Гусевская, S_1ln; *3* — Д, Западный склон Южного Урала, Покосный, $Д_3$; *4* — ДГ ($Г_1$), Восточная Башкирия, пл. Тавтимановская; *5* — $Г_2$, Западный Шпицберген, мыс Дуффферин, J; *6* — Ж, Второе Баку, пл. Ореховская, $Д_3$; *7* — К — ОС, Норильский р-он, S_1ln; *8* — ПА — А, Новая Земля, $Д_2$; *9* — ПА — А, Колыма, левый приток Колымы, р. Зырянка, J_3.

погружения осадков и дальнейшем возрастании показателей преломления микрокомпонентов, сопровождающемся увеличением температуры экзотермического разложения РОВ (см. рис. 17, *а*), т. е. при явном дальнейшем возрастании степени катагенетической (метаморфической) измененности в РОВ происходит не увеличение, а заметное снижение содержания углерода до 64—80% и накопление гетероэлементов — до 14—34%. Содержание азота при этом возрастает слабо. Следовательно, в составе гетероэлементов в основном увеличивается роль серы (см. рис. 18, табл. 16). Содержание водорода в РОВ снижается в классе F_1 до 5—8, в F_2 — до 3—7%. Соответственно этому падает выход летучих и размер потерь до 400°С. Если в начале катагенеза выход летучих составлял 50—95%, то к концу второго этапа снижается до 20—85%. Размер потерь до 400°С убывает на этом этапе с 80 до 60%. Существенные изменения происходят в характере экзотермического эффекта. Помимо уменьшения площади экзотермического эффекта на кривой ДТА до 50% одновременно меняется его форма. Происходит постепенное исчезновение низкотемпературного эффекта, который в РОВ стадии Ж практически не проявляется.

По данным ИКС, как и следовало ожидать, в структуре РОВ отмечается резкое уменьшение роли CH_2 и CH_3 групп. Нижний уровень опти-

ческой плотности полосы CH_2 групп падает до величины, характерной для гумусового РОВ (до 0,23).

На относительное накопление сложных гетероциклических структур в РОВ указывает резкое усиление поглощения в области 1300—1100 $см^{-1}$ (см. рис. 19).

Таким образом, все имеющиеся данные свидетельствуют, что на втором этапе катагенеза в глубинной зоне 2—3,5 км при температуре до 130—140°С происходят принципиальные изменения состава и молекулярной структуры сапропланктонитового РОВ, обратные тем, которые считались и многими считаются и сейчас «нормальными».

О. А. Радченко [198] показала, что массовое образование углеводородов во время проявления главной фазы нефтеобразования обусловлено разложением полимерлипидных компонентов сапропелевого РОВ, вследствие чего оно должно терять свой первоначальный облик и сближаться по своим свойствам с гумусовым ОВ. На основе этого нами было предположено, что деструкция и потеря полимерлипидных компонентов, богатых углеродом и водородом, должна приводить к остаточному накоплению в сапропланктонитовом РОВ наиболее стойких гумоидных, меланоидиновых веществ, характеризующихся более низким содержанием углерода и водорода и более высоким — гетероэлементов. Первое подтверждение реальности этого явления было получено нами в 1970 г. [164] на сравнительно небольшом материале. Как видим, весьма обширный экспериментальный материал по сапропланктонитовому РОВ (см. рис. 18) находится в полном соответствии с этой точкой зрения.

В остаточном сапропланктонитовом РОВ, пережившем главную фазу нефтеобразования, соответствующую описываемому этапу катагенеза, наблюдается значительное повышение содержания гетероэлементов и снижение содержания углерода при увеличении степени метаморфизма РОВ — своеобразный «парадокс с углеродом», противоречащий обычным представлениям об обязательной прогрессирующей карбонизации ОВ при его метаморфизме. О том, что данный этап существенных катагенетических изменений состава и структуры сапропланктонитового РОВ отвечает главной фазе нефтеобразования, свидетельствуют многочисленные данные об одновременном и резком возрастании количества битумоидных компонентов и углеводородных газов в составе РОВ.

«Парадокс с углеродом», вызываемый деструкцией и потерей липидного материала, подтверждается данными не только по сапропелевому РОВ, но и по сапропелевым углям. На газовой стадии метаморфизма, по материалам А. И. Гинзбург, содержание углерода в них 76—84%. Вместе с тем, по данным Л. Е. Штеренберга, К. Т. Мазанкина и В. И. Касаточкина (1959), вместе с гумусовым углем коксовой стадии метаморфизма ($C^г$ — 88,9, $V^г$ — 26,4%) залегает споровый дюрен, характеризующийся значительно более низким содержанием углерода — 79,8%. По данным Л. Е. Штеренберга (1957), гумусовый антрацит 10 группы метаморфизма ($C^г$ — 92,25) $V^г$ — 5,8%) сопровождается сапропелитом, содержащим всего 78,2% углерода и 12,5% летучих веществ. В другом случае при еще более высоком метаморфизме гумусовых углей (14 группа, $C^г$ — 94%) сапропелевый уголь содержит всего 75,67% углерода, т. е. меньше, чем на газовой стадии.

Таким образом, резкое изменение состава сапропелевого ОВ со снижением в нем содержания углерода и водорода во время проявления главной фазы нефтеобразования следует считать объективно установленным явлением, хотя оно и противоречит привычным представлениям о карбонизации ОВ в процессе метаморфизма. Эти представления возникли при изучении гумусовых углей, только для гумусового ОВ они и справедливы в полной мере.

Остаточное сапропелевое РОВ после деструкции и потери полимерлипидных компонентов на газовой стадии метаморфизма в крайних раз-

ностях иногда характеризуется совершенно аномальным и, на первый взгляд, невероятным составом: С — 60—66; Н — 5,8—7,5; О+N+S — 24—33,9%.

Если учесть, что это должны быть почти в чистом виде «гумоидные», меланоидиновые компоненты ОВ, то такой состав вполне понятен. Так, по данным С. М. Манской и Т. В. Дроздовой [149], лабораторные препараты меланоидинов содержат: С — 52,5—60,0%, Н — 4,9—6,0, N+О — 34,6—42,5%. В их молекулярной структуре выявлены пиразиновые, пиррольные и ароматические кольца; предполагается, что в основе молекулы лежит пуриновое кольцо.

Молекулярная структура остаточных разностей сапропелевого РОВ, по данным Е. М. Файзуллиной, характеризуется резко пониженной ролью насыщенных и значительной — ароматических и гетероциклических структур, как в меланоидинах.

Такое изменение состава сапропелевого РОВ показывает, что во время проявления главной фазы нефтеобразования значительная масса липидного материала расходуется на образование жидких и газообразных углеводородов. Подтверждается это одновременным с изменением состава быстрым возрастанием количества битумоида и углеводородных газов в составе ОВ.

Потерявшее на втором этапе катагенеза значительную часть липидного материала сапропланктонитовое РОВ значительно отстает в степени обуглероженности от гумусового. Если к концу жирной стадии метаморфизма содержание углерода в сапропланктонитовом РОВ не превышает 80% (см. рис. 18), то в гумусовом ОВ углей (см. рис. 16, *б*), оно уже не менее 86—91%. На кривых нагревания экзотермический эффект ОВ стадий от Б до Ж для сапропланктонитового РОВ смещается незначительно (20—40°С), для ОВ сапропелевых углей достаточно ощутимо (40—80°С), а для гумусовых углей вполне отчетливо (80—160°С).

Третий этап катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ охватывает его изменения от конца жирной до начала полуантрацитовой стадии и соответствует погружению осадков примерно в диапазоне глубин 3,5—5 км (см. рис. 18). На этом этапе происходит довольно заметное обуглероживание РОВ. Положение максимума экзотермического эффекта на кривой ДТА смещается от 420 до 590°С. Содержание углерода в нем к концу тощей стадии метаморфизма снова повышается до 74—86%, хотя и значительно отстает от содержания в гумусовом ОВ. Заметно и даже более резко, чем на предыдущем этапе, снижается содержание водорода в РОВ класса F_1 — до 2—3,8%, а в классе F_2 — ниже 2%. Выход летучих уменьшается до 15—60%. Происходит выполаживание низкотемпературного плеча экзотермического эффекта (см. рис. 17) на кривой ДТА с одновременным уменьшением размера потерь до 400°С до 50% и более (табл. 17). Постепенно снижается содержание суммы гетероэлементов до 9—19%, в том числе азота и серы (см. рис. 18). К концу тощей стадии содержание азота даже в РОВ класса F_2 ниже 2%, а серы не превышает 6%. Ощутимые различия в составе РОВ (заметное его обуглероживание при потере водорода, выход летучих, размер потерь до 400°С, сглаживание низкотемпературного плеча экзотермического эффекта на кривой ДТА и количества гетероэлементов) указывают на дальнейшее упорядочение углеродной молекулярной структуры, что подтверждается интенсивным ростом его показателей преломления и температуры максимума экзотермического разложения РОВ на кривой ДТА (см. рис. 17).

На четвертом этапе катагенеза в интервале глубин 5—9 км на ПА—А и А стадиях метаморфизма направленность изменений сапропланктонитового РОВ сохраняется прежней. Существенно повышается температура полного разложения РОВ на кривой ДТА (см. рис. 17), достигая 610—670°С. Доля потерь (до минимума на кривой ДТГ) заметно снижается, однако в составе РОВ это проявляется слабо. Содержание углерода повы-

Таблица 17

Термовесовая характеристика концентратов РОВ (в Al_2O_3) стадии К—А

Местонахождение	Максимальная глубина погружения, м	Температура экзотермического эффекта		Потеря веса от начала экзотермич. эффекта до макс. на кривой ДТГ, %	Элементарный состав, % на ОВ					Летучие, %
		интервал	максимум		C	H	N	S	O	
Норильск . . .	4,5—4,7	320—510	440	70	77,47	2,93	1,79	10,31	7,50	—
Норильск . .	4	310—570	450	50	86,48	2,76	1,66	3,56	5,56	20,02
Иркутск . . .		300—480	420	67						
р. Хасаут . .	6—8	400—610	540	50	83,17	0,84	—	9,84	1,64	14,34
Колыма . .	4	480—670	580	50	86,35	1,97	—	10,32	2,26	16,81
Иркутск . .	5	450—650	590	67	93,82	0,37	0,23	1,79	3,79	—

шается незначительно, не превышая на стадии А 77—91%. Характерен один экзотермический эффект на кривой ДТА, размер и форма которого изменяются в зависимости от степени катагенетического преобразования. Соответственно меняется и размер потерь до 400°С. Однако положение максимума на кривой ДТА практически не меняется.

В катагенетической эволюции оксисорбопланктонитового РОВ выделяются те же основные этапы, что и для сапропланктонитового РОВ (рис. 20). Однако, видимо, из-за интенсивного диагенетического окисления, приведшего к понижению количества липидного материала в РОВ и более сильной его окисленности, эти этапы несколько смещены по ста-

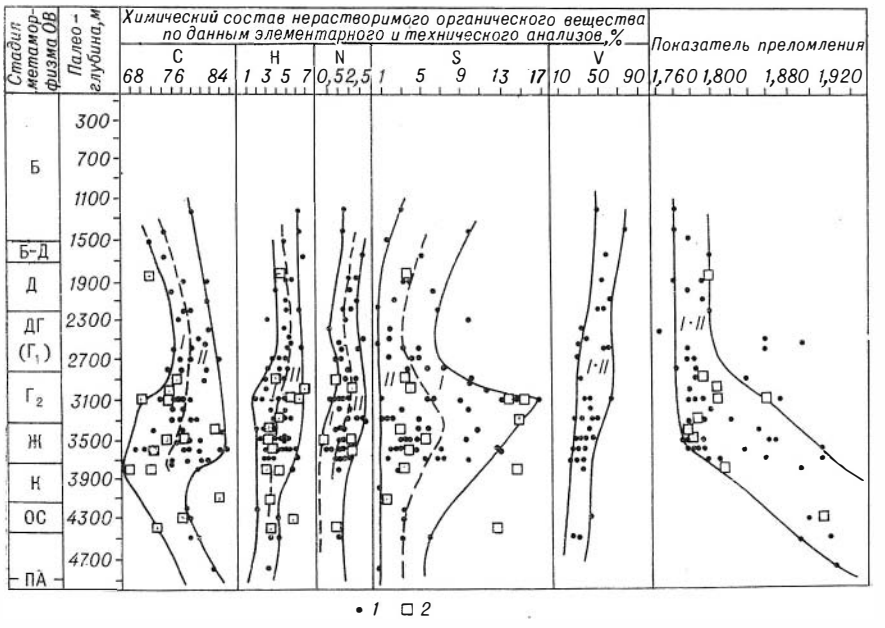


Рис. 20. Катагенные изменения химических параметров и показателей преломления оксисорбоколлоальгинита докембрийских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра.

1 — зольность < 30%, *2* — зольность > 30%; I — сильно и II — слабо окисленные разности РОВ в анаэробную фазу диагенеза.

Таблица 18

Изменения на разных стадиях метаморфизма химического состава и показателей преломления оксисорбоколлоальгинита РОВ класса OF *позднедокембрийских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра*

Стадия метаморфизма РОВ	Показатель преломления оксисорбоколлоальгинита (*N*)	Палеоглубина погружения отложений, м	Элементарный состав и выход летучих веществ в дебитуминизированном керогене (% на ОВ)								
			C		H		S		N		V
			I*	II**	I	II	I	II	I	II	I+II
Б	1,760—1,790	До 1500	72—75	75—81	3,5—4,5	4,5—6	4,5—9	1,5—4,5	1,25—2,0	2—2,5	45—75
Б—Д	1,760—1,790	От 1500 До 1700	72—75 71—76	75—81 76—82	3,5—4,5 3,5—5,0	4,5—6 5,0—6,5	4,5—9,5 4,5—8,0	1,5—4,5 1,0—4,5	1,25—2,0 1,25—2,0	2—2,5 2—2,5	45—75 40—70
Д	1,760—1,790	От 1700 до 2200	71—76 76—79	76—82 79—84	3,5—5,0 3,5—5,0	5,0—6,5 5,0—6,5	4,5—8,0 3,0—6,0	1,0—4,5 0,5—3,5	1,25—2,0 1,0—1,5	2,0—2,5 1,5—2,25	40—70 35—60
Д—Г ($Г_1$)	1,760—1,790 1,760—1,810	От 2200 до 2800	76—79 76—80	79—84 80—86	3,5—5,0 3,0—4,5	5,0—6,5 4,5—6,5	3,0—6,0 3,5—7,0	0,5—3,5 0,25—3,5	1,0—1,5 1,25—2,0	1,5—2,25 2,0—2,5	35—60 25—60
Г ($Г_2$)	1,760—1,810 1,770—1,870	От 2800 до 3300	76—80 70—78	80—86 78—87	3,0—4,5 1,5—4,0	4,5—6,5 4,0—6,0	3,5—7,0 6,5—16,0	0,25—3,5 0,5—6,5	1,25—2,0 0,75—1,5	2,0—2,5 1,5—2,5	25—60 20—50
Ж	1,770—1,870 1,790—1,930	От 3300 до 3700	70—78 67—77	78—87 77—84	1,5—4,0 2,0—3,5	4,0—6,0 3,5—6,0	6,5—16,0 5,5—12,0	0,5—6,5 0,5—5,5	0,75—1,5 0,25 — 1,75	1,5—2,5	20—50 20—40
К	1,790—1,930 1,850—1,960	От 3700 до 4100	67—77 70—80	77—84	2,0—3,5 2,0—3,5	3,5—6,0 3,5—4,5	5,5—12,0 4,0—11,0	0,5—5,5 0,5—4,0	0,25—1,75 0,25—1,5		20—40
ОС	1,850—1,960 1,890 — Данные отсут.	От 4100 до 4400	70—80 73—81		2,0—3,5 2—4,5	3,5—4,5	4,0—11,0 >3	0,5—4,0 0,5—3,0	0,25—1,5 0,25—1,25		20—40 15—35
Т, ПА и А	Данные отсут.	От 4400 до 4900	73—81 78—87		2—4,5 2—4		>3 0,5	0,5—3,0 5	0,25—1,25 Данные отсут.		15—35 Данные отсут.

* Сернистые разности РОВ-I.
** Малосернистые разности РОВ-II.

диям метаморфизма и глубинным зонам и как бы запаздывают по сравнению с сапропланктонитовым РОВ. Для проявления аналогичных катагенетических изменений в химическом составе и молекулярной структуре оксисорбопланктонитового РОВ требуются бо́льшие глубины погружения осадков, соответственно бо́льшие температуры и достижение более высоких стадий метаморфизма РОВ.

Первый этап катагенетических преобразований оксисорбопланктонитового РОВ развивается при погружении осадков на глубину почти 3 км, вплоть до начала газовой стадии метаморфизма РОВ (см. рис. 20, табл. 18). Он характеризуется обуглероживанием РОВ и потерей гетероэлементов. На кривой нагревания сапропланктонитовое РОВ имеет один асимметричный экзотермический эффект (табл. 19, см. рис. 17). При переходе от стадии Б до начала Г происходит сглаживание асимметрии низкотемпературного плеча экзотермического эффекта с одновременно высоким размером потерь до 400°С (до 75%). Содержание углерода в РОВ повышается от 71—81% в конце буроугольной стадии до 76—85% в начале газовой (см. рис. 20). Содержание водорода и азота меняется незначительно, от 3—10 до 0,5—6% падает содержание серы; снижается количество кислорода.

Выход летучих веществ понижается до 30—65%. Основным генерирующим летучим продуктом на этом этапе является, по-видимому, углекислота, чем и обусловлен, вероятно, необычайно высокий размер потерь до 400° С на этом этапе. Углекислота почти во всех случаях резко преобладает в составе газовой фазы РОВ.

Второй этап катагенетических превращений, начинающийся на газовой и заканчивающийся на коксовой стадии метаморфизма при погружении осадков на глубину примерно от 3 до 4 км, характеризуется небольшим повышением температуры экзотермического разложения РОВ (температура максимума смещается от 400 до 420°С). Одновременно происходит уменьшение площади экзотермического эффекта преимущественно за счет сглаживания его низкотемпературного плеча. Экзотермический эффект на кривой ДТА сапропланктонитового РОВ стадии К приобретает симметричную форму. Потеря веса от начала экзотермического эффекта до 400°С (минимум на кривой ДТГ) от стадии Б до Д возрастает с 60 до 70%. Потом, начиная с жирной до антрацитовой стадии, потеря веса снижается.

Это определяется деструкцией полимерлипидных компонентов оксисорбопланктонитового РОВ и активной генерацией углеводородов. Битуминологические данные свидетельствуют об этом с полной определен-

Таблица 19

Термовесовая характеристика РОВ концентратов класса OF_1 (1% *смеси в* Al_2O_3)

Стадия метаморфизма РОВ	Максимальная глубина погружения, м	Температура экзотермического разложения РОВ					Состав, % на ОВ					Летучие, %
		интервал	1-й эффект	2-й эффект	эндоэффект	потери веса до 400°С	C	H	S	N	O	
Б—Д	1600—1700	270—420	—	400	330	75	74,89	6,45	4,70	2,44	11,59	54,6
Д—Г	2500—2600	280—480	—	400	—	75	83,27	5,25	0,36	1,04	10,18	27,7
Д—Г	2600	240—460	—	400	—	75	80,08	6,36	8,25	2,22		55,5
Г	3100	300—480	—	400	—	50	70,18	5,07	13,6	1,01	0,46	—
Ж	3300	330—460	—	400	—	33	78,66	3,41	4,46	1,38	12,09	—
К	3800	360—460	—	440	—	75						

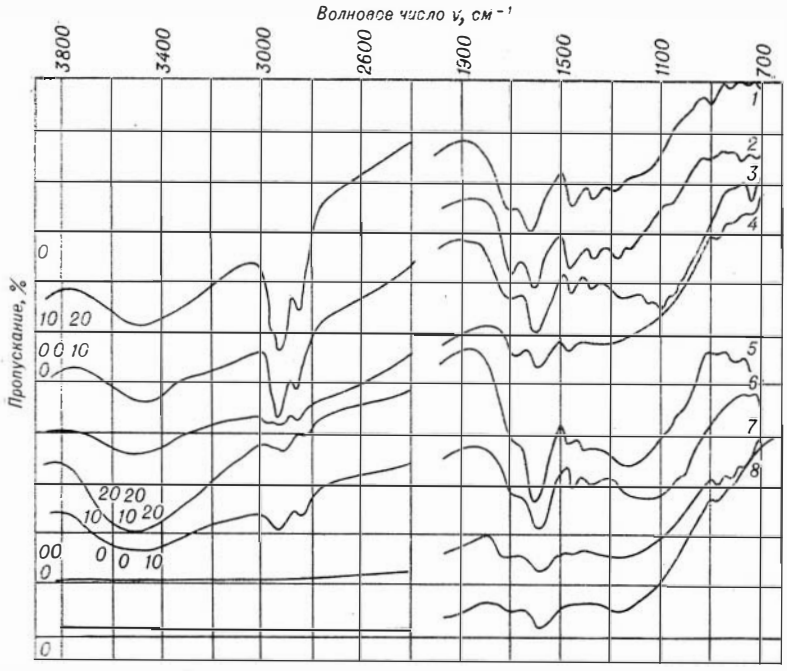


Рис. 21. Характеристика химической структуры нерастворимого ОВ оксисорбосапропланктонитов вендских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра.

Стадии метаморфизма РОВ: *1* — Б; *2* — Б — Д; *3* — Д; *4* — Д — Г, ($Г_1$); *5* — $Г_2$; *6* — К; *7* — ОС — Т; *8* — Т — ПА.

постью. В составе оксисорбопланктонитового РОВ потеря разлагающихся липидов приводит к снижению содержания углерода до 68—78%, к падению содержания водорода до 2—6% и к остаточному накоплению гетероэлементов, в частности к чуть заметному повышению содержания азота и весьма значительному, максимум до 15—16%, серы (см. рис. 20). Повышается также и содержание кислорода. Как и в сапропланктонитовом РОВ, таким образом, потеря богатых углеродом и водородом липидов приводит к накоплению «гумоидных», меланоидиновых веществ.

Направленность фиксирующихся катагенетических изменений химического состава оксисорбопланктонитового РОВ подтверждается данными ИКС (рис. 21). На этом этапе происходит заметное обеднение молекулярной структуры вещества насыщенными CH_2 и CH_3 структурами при обогащении его гетероэлементами. В разностях оксисорбопланктонитового РОВ, изначально очень бедного насыщенными структурами, эти изменения проявляются, конечно, весьма слабо. Потери липидов и относительное обогащение РОВ гумоидными компонентами приводят к интенсивному росту показателя преломления.

Начиная от коксовой до тощей стадии метаморфизма оксисорбопланктонитовое РОВ вступает в третий этап катагенетических преобразований (см. рис. 20), характеризующийся обуглероживанием обогащенного гумоидными материалами РОВ, потерей водорода и гетероэлементов. Температура экзотермического разложения РОВ повышается с 420 до 590°С. Происходит уменьшение размера экзотермического эффекта с одновременным уменьшением размера потерь до максимума на кривой ДТГ, который в данном случае смещается с 400 до 590°С (табл. 19).

Содержание углерода в РОВ снова возрастает к концу тощей стадии до 80—88%, содержание водорода значительно снижается — до 0,8—3,5%, т. е. более интенсивно, чем на предыдущем этапе. Заметно падает

до 1,5% содержание азота и еще более резко содержание серы, не превышая в конце этого этапа 6%.

Значительные изменения элементарного состава оксисорбосапропланктонитового РОВ при снижении выхода летучих до 15—40% свидетельствуют, видимо, что на третьем этапе катагенетического преобразования ОВ выделяет значительное количество газообразных летучих продуктов. В составе их (судя по значительному снижению содержания водорода и серы) заметную роль должны играть, очевидно, метан и сероводород. В начале катагенетического процесса оксисорбосапропланктонитовое РОВ по составу довольно существенно отличается от сапропланктонитового РОВ классов F_1 и F_2 вследствие более интенсивного окисления на стадии диагенеза. Потеряв максимально возможное количество разнообразных летучих продуктов метаморфизма, в том числе жидких и газообразных углеводородов, сапропланктонитовое и оксисорбосапропланктонитовое РОВ к началу ПА стадии по химическому составу и молекулярной структуре сближаются, различия в их элементарном составе перестают ощущаться. Так, содержание углерода к началу ПА стадии в сапропланктонитовом РОВ составляет 76—86%, а в оксисорбосапропланктонитовом примерно 78—88%; содержание водорода в том и другом случаях— не выше 3,5%, серы — не выше 5%. Катагенетические и метаморфические преобразования приводят в итоге все классы сапропланктонитового РОВ к единому, наиболее стабильному состоянию высокометаморфизованных, в основе гумоидных, меланоидиновых веществ, отличающихся от собственно гумусового ОВ на этой стадии значительно более низким уровнем углерода и большей ролью сложных и очень прочных гетероциклических структур. Полное обуглероживание этой системы, графитизация сапропланктонитового РОВ наступает, видимо, только на весьма значительных глубинах погружения осадков.

Глава 4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОСТАВА И ГЕНЕРАЦИИ БИТУМИНОЗНЫХ ВЕЩЕСТВ, ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА СТАДИИ КАТАГЕНЕЗА

Преобразование сапропланктонитового рассеянного органического вещества на стадии катагенеза сопровождается образованием сложного ряда битуминозных веществ. Характер последних зависит не только от степени воздействия катагенных факторов, но частично предопределяется также и составом исходного ОВ и диагенетической историей его преобразования.

В отличие от небитуминозной части РОВ исследовать закономерности состава его битуминозных компонентов намного сложнее, поскольку они на любом этапе преобразования органического вещества, за исключением, пожалуй, начала раннего катагенеза, являются результатом прошедших процессов генерации и эмиграции.

В связи с этим перед исследователями стоит ответственная задача разграничения в составе миграционноспособной части ОВ категорий собственно сингенетичных компонентов или умения распознать возможные эпигенетичные загрязнения. В противном случае может иметь место не отвечающая истине геохимическая интерпретация экспериментальных данных.

Важное значение в этом плане приобретает методика исследования, не только в смысле техники извлечения из породы битуминозных компонентов, но и в подборе необходимого комплекса геохимических исследований, на фоне которых закономерности поведения изучаемых компонентов выступают наиболее четко.

Миграционные процессы сказываются и на количественной стороне — извлекаемые из породы битуминозные компоненты являются только частью генерированных ОВ. Степень их сохранности зависит от интенсивности проходивших процессов эмиграции и особенностей поровой системы пород. Для низкокипящих, газовых и части битуминозных компонентов степень сохранности обеспечивается особенностями структуры поровой системы пород. С системой закрытых, или изолированных, пор полностью связаны изучаемые газовые и низкокипящие компоненты, теряющиеся при обычных методах экстракции.

Проведенные комплексные исследования сапропланктонитового РОВ показали, что все основные этапы преобразования небитуминозной его части находят отражение в характере генерирующихся продуктов. Сохранившиеся в породе битуминозные компоненты отчетливо отражают качественную сторону процесса преобразования ОВ и дают некоторые представления об интенсивности процессов генерации и эмиграции.

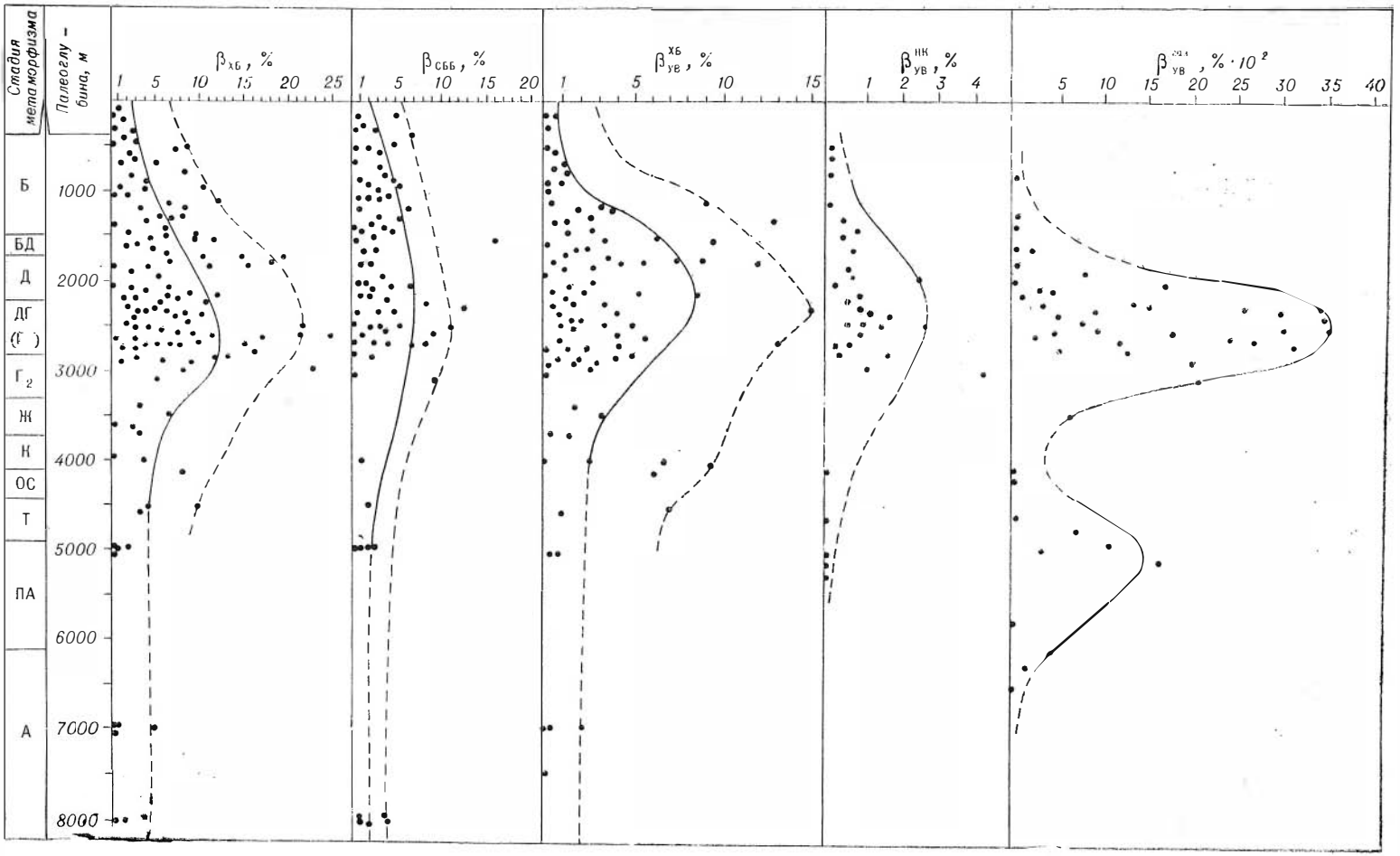
Сравнительно высококонцентрированные разности РОВ с содержанием $C_{орг}$ более 0,6%, объединяемые в генетические классы F_1 и F_2, претерпевают диагенетическое окисление в условиях «восстановительных» геохимических фаций. Поэтому различия в составе битумоидов сапропланктонитового РОВ этих классов к началу стадии катагенеза определяются главным образом своеобразием исходного органического материала. Диагенетические изменения, как правило, не оказывают существенного влияния на состав продуктов генерации РОВ этих генетических категорий.

Вследствие повышенного содержания в исходном составе РОВ класса F_1 полимерлипидов его синбитумоид характеризуется относительно повышенным содержанием углеводородов ~25—30% (против 15—20% в классе F_2) преимущественно алифатического строения. В составе ароматической фракции моноциклические структуры преобладают над конденсированными (соответственно 29,2 и 25,6% на сумму УВ), а отношение содержания моноциклической ароматики к сумме би- и полициклической (коэффициент K_1^{ap}) — 1,15. Значительное присутствие гумоидных веществ в исходном ОВ класса F_2 сказывается в более высокой цикличности углеводородного состава, где содержание конденсированной ароматики возрастает по сравнению с классом F_1 почти до 35%, а коэффициент K_1^{ap} — не выше 0,5. Доля высокомолекулярных асфальтеновых компонентов в групповом составе ХБ РОВ класса F_2 приближается в среднем к 23%, снижаясь в классе F_1 до 16,5% (при общем содержании асфальтенов в битумоиде сапропланктонитового РОВ 15—30% на начало стадии катагенеза).

Различия исходного ОВ классов F_1 и F_2 менее отчетливо прослеживаются в составе метано-нафтеновой фракции УВ битумоидов и не фиксируются в составе низкокипящих и газовых компонентов.

КАТАГЕНЕТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БИТУМИНОЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ САПРОПЛАНКТОНИТОВОГО РОВ

Первый этап катагенеза сапропланктонитового РОВ отвечает погружению осадков на глубину до ~ 2 км и повышению палеотемпературы не более, чем до 80°С в пределах буроугольной — длиннопламенной стадий


Стадия метаморфизма
Палеоглу - бина, м
Б
БД
Д
ДГ (Г)
Г2
Ж
К
ОС
Т
ПА
А
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
βхб, %
1 5 10 15 20 25
βсбб, %
1 5 10 15 20
βхб ув, %
1 5 10 15
βнк ув, %
1 2 3 4
βэта ув, % · 10²
5 10 15 20 25 30 35 40

метаморфизма ОВ. Интервал глубин ~ 0,1—2,0 км приблизительно соответствует зоне раннего или протокатагенеза [39,40].

На этом этапе в составе небитуминозной части сапропланктонитового РОВ возрастает содержание углерода, сопровождающееся потерей гетероэлементов, главным образом за счет кислорода и, в меньшей степени, серы. Молекулярная структура ОВ сапропланктонитов по данным ИКС существенно не меняется: уменьшается доля насыщенных структур с CH_2 и CH_3 группами, понижается общее количество кислородсодержащих соединений.

Основные изменения в битумоидной части РОВ на первом этапе сводятся к повышению содержания битумоида в органическом веществе и углеводородной фракции в битумоиде, сопровождающемуся отсевом асфальтово-смолистых компонентов.

Содержание в РОВ хлороформенного и спиртобензольного битумоидов (СББ) возрастает по максимальным значениям в пределах 3—8 ($\beta_{ХБ}$) и 2—6% ($\beta_{СББ}$). Значительно повышается доля углеводородов (УВ) в расчете на РОВ ($\beta_{УВ}$) (рис. 22, 23).

Отношение ХБ/СББ резко увеличивается от 1,0—1,5 до 7,0—7,5, что наряду с относительно более интенсивным ростом величины $\beta_{ХБ}$ говорит о преобладании роли нейтральных компонентов в битумоиде и отражает усиление алифатического начала с глубиной (см. рис. 23).

Различия в составе и характере изменений синбитумоидов позволили выделить два подэтапа в пределах первого этапа катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ.

Первый (начальный) подэтап раннего катагенеза соответствует интервалу глубин до 1,0 км, где метаморфизм ОВ не превышает поздней буроугольной стадии.

Потеря массы рассеянного органического вещества, идущая в основном на образование неуглеводородных продуктов катагенеза, на этом подэтапе обусловливает относительное накопление битумоидной части РОВ, не оказывая существенного влияния на ее состав. В элементарном составе ХБ наблюдается все же некоторое возрастание содержания углерода (от 73—82 до 75—85%) и водорода (рис. 24). В СББ также заметно повышается содержание углерода от 66—73,5 до 68—76% (рис. 25). В групповом составе ХБ эти изменения фиксируются повышением доли углеводородов приблизительно от 25 до 35% с соответствующим снижением содержания асфальтово-смолистых компонентов (рис. 26).

По экспериментальным данным, основным процессом преобразования битумоидной части РОВ на начальном подэтапе раннего катагенеза является восстановление унаследованного от стадии диагенеза битумоида. Новообразование УВ, как и первично-миграционные явления, если и происходит, то исключительно слабо, не влияя на количество и состав битумоида.

Второй, конечный подэтап раннего катагенеза развивается при погружении осадков на глубину ~ 1—2 км; метаморфизм ОВ охватывает Б — Д и большую часть Д стадии. Восстановление унаследованного битумоида по-прежнему является преобладающим, однако уже с глубины 1 км ощущается совокупное влияние процессов новообразования и миграции углеводородных и других битумоидных компонентов. Это хорошо согласуется с данными Н. Б. Вассоевича [39], отметившего начальные проявления не вполне «созревшей» микронефти из материнских пород уже на позднебуроугольной стадии метаморфизма ОВ. Более ощутимыми процессы становятся в

Рис. 22. Изменение относительного содержания в сапропланктонитовом РОВ хлороформенного, спиртобензольного битумоидов ($\beta_{ХБ}$, $\beta_{СББ}$) и углеводородов ($\beta^{ХБ}_{УВ}$, $\beta^{НК}_{УВ}$, $\beta^{газ}_{УВ}$) с увеличением глубины погружения осадков.

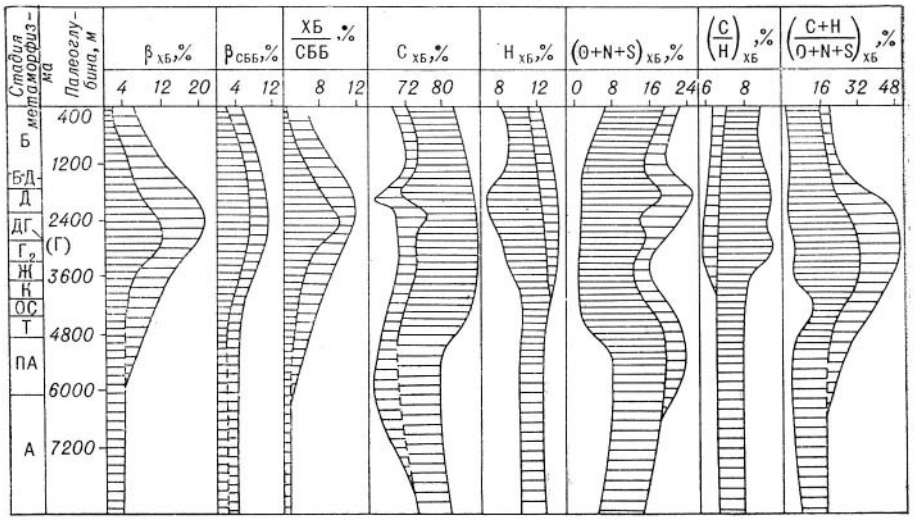
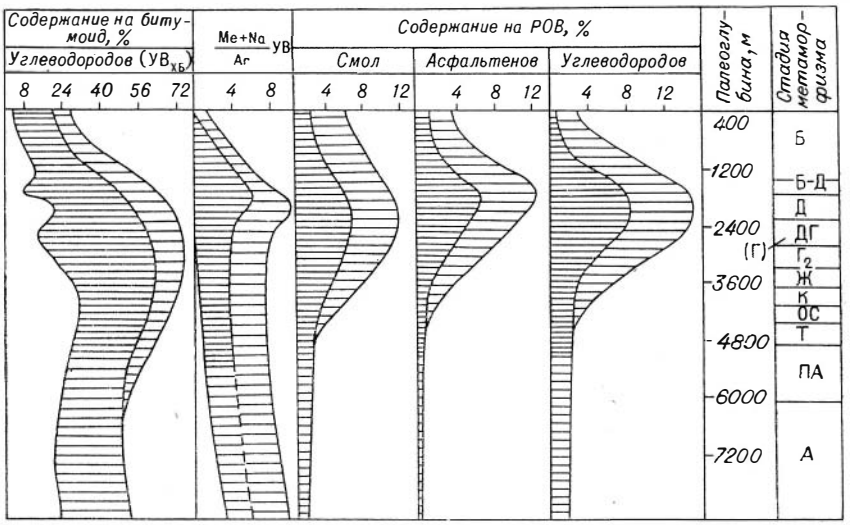


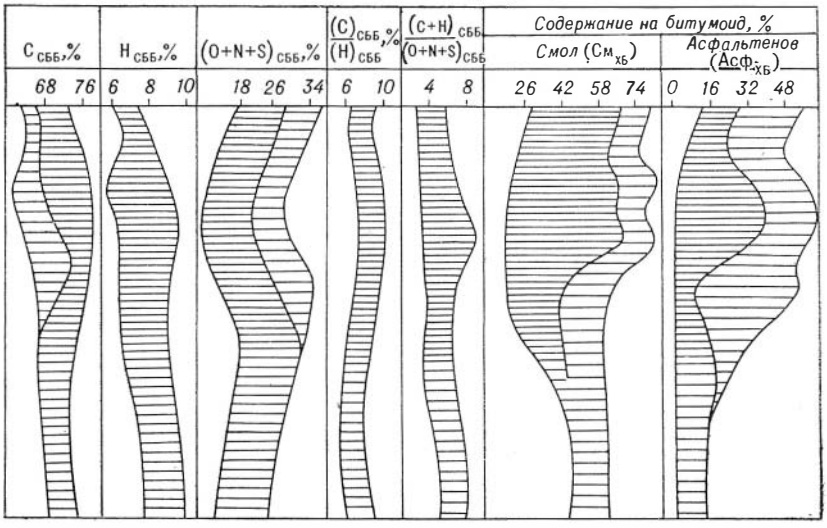
Рис. 23. Изменение состава хлороформенного и спиртобензольного битумоидов ($\beta_{СББ}$) в зависимости от глубины
1 — поле, характеризуемое основным количеством аналитических

Окончание рис. 23



интервале глубин ~ 1,5—2 км (см. рис. 23, 26). И как результат этого, в ряде случаев наблюдается в породах остаточный битумоид, характеризующийся более низким содержанием углерода в элементарном составе ХБ (71—79, реже до 65—68%) и СББ (65—67, в отдельных случаях 64,5—61,5%). Понижение содержания углерода в элементарном составе спиртобензольного битумоида дает основание предполагать участие наиболее легких его фракций в процессах первичной миграции.

Содержание углеводородной фракции в битумоиде на глубинах 1—2 км возрастает по максимальным значениям приблизительно от 35 до 55%, по минимальным — колеблется от 10 до 20%. В среднем доля углеводородов в битумоиде возрастает на 15%. Дефицит углеводородной фракции в остаточных битумоидах соответствует повышению количества смол (до 60—70%) и асфальтенов (до 35—50%), нарушающего закономерное снижение в битумоиде асфальтово-смолистых компонентов с ростом глубины и степени метаморфизма ОВ (см. рис. 23, 26).



и их относительного содержания в сапропланктонитовом РОВ ($\beta_{ХБ}$,

погружения отложений.

данных; *2* — поле, ограничивающее более редкие фактические данные.

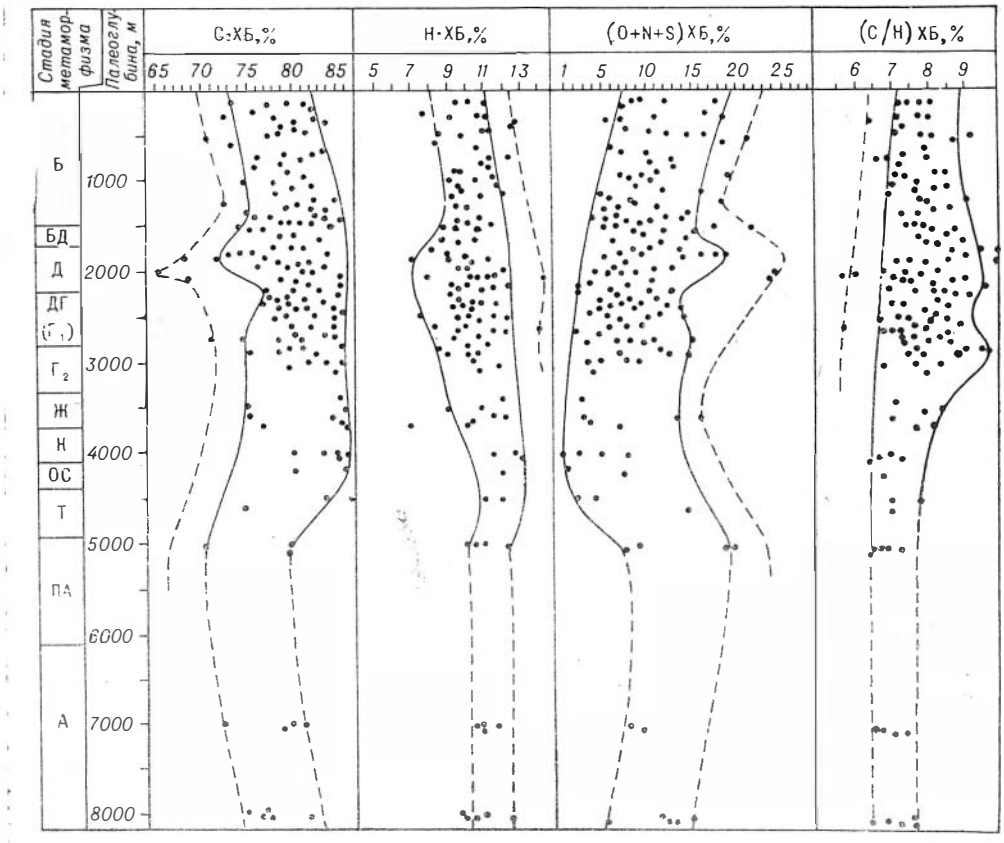


Рис. 24. Изменение элементарного состава хлороформенного ($C_{ХБ}$, $H_{ХБ}$, $\Sigma ONS_{ХБ}$) битумоида и отношения С/Н сапропланктонитового РОВ с глубиной погружения осадков.

Битумоиды ОВ классов F_1 и F_2 к концу первого этапа различаются по содержанию углеводородной фракции, которая составляет в среднем 33,5% в случае класса F_1 и 25,5% в случае класса F_2. Это, видимо, следует связывать с относительно повышенным содержанием гумоидного материала в органическом веществе класса F_2.

Увеличение доли углеводородов в битумоиде с глубиной погружения осадков сопровождается значительным повышением степени алифатичности, что фиксируется некоторым снижением величины С/Н в элементарном составе битумоида и возрастанием коэффициента алифатичности углеводородов $\left(K_A = \frac{Me + Nn}{Ar}\right)$ от 1,0 до 6,0. Интересно отметить, что процесс алифатизации протекает несколько более энергично в углеводородной фракции РОВ класса F_1—средняя величина K_A к концу первого этапа катагенеза составляет 2,2, против 1,7—1,9 для УВ РОВ класса F_2.

Процесс алифатизации происходит за счёт увеличения концентрации и-алканов, в составе которых преобладают изомеры с удлиненными парафиновыми цепочками.

Этот процесс не оставляет без изменения и состав ароматической фракции углеводородов. В ней усиливается роль моноароматических структур за счет разрушения более высокоциклизованных структурных элементов [173, 95].

Однако, из-за специфики исходного состава ОВ класса F_2 разрушение полициклической ароматики в углеводородном составе битумоидов происходит менее интенсивно. На протяжении всего первого этапа катагенеза содержание полициклических УВ достаточно высокое (>35%). Величина коэффициента K_1^{ap} возрастает очень слабо (до 0,6), в основном, за счет незначительного увеличения в составе УВ доли моноциклической ароматики (16,5 и 19,5% соответственно на начало и конец первого этапа). Зна-

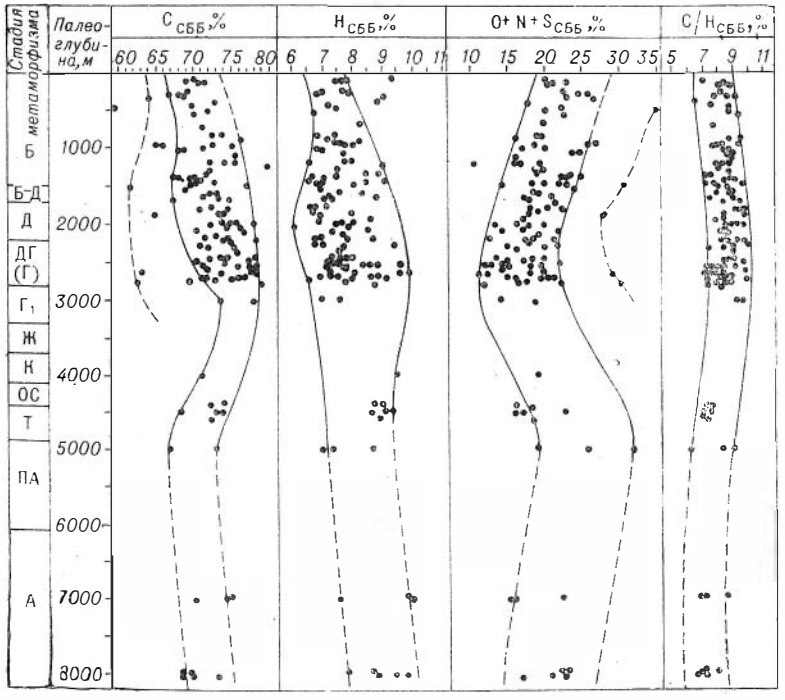


Рис. 25. Изменение элементарного состава спиртобензольного ($C_{СББ}$, $H_{СББ}$, $\Sigma ONS_{СББ}$) битумоида и отношения С/Н сапропланктонитового РОВ с глубиной погружения осадков.

чение коэффициента K_1^{ap} для УВ РОВ класса F_1 существенно не изменяется. Такое, на первый взгляд, парадоксальное явление объясняется, видимо, тем, что на относительно низких стадиях метаморфизма ОВ уменьшение цикличности ароматической фракции битумоида обусловлено разрушением главным образом наиболее высокоциклических структур. В углеводородном составе резко возрастает доля моно-и бициклической ароматики. Отношение суммы моно- и бициклических УВ к полициклическим (коэффициент K_2^{ap}) для битумоида ОВ класса F_1 к концу этапа раннего катагенеза достигает 1,5; в случае класса F_2 — не превышает 1,1.

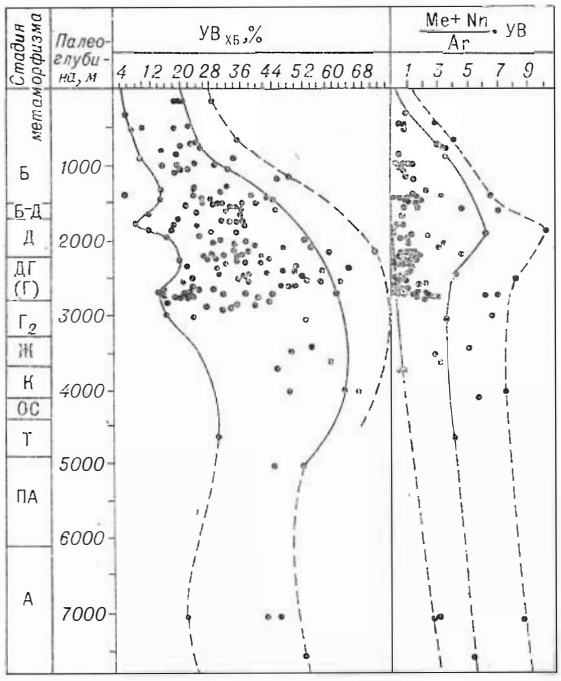


Рис. 26. Изменение содержания углеводородов ($УВ_{ХБ}$) и отношения метаново-нафтеновой фракции к ароматической $\left(\frac{Me + Na}{Ar}\right)$ в углеводородном составе хлороформенного битумоида сапропланктонитового РОВ с глубиной погружения осадков.

Рассмотренные изменения состава и свойств синбитумоидов сапропланктонитового РОВ хорошо согласуются с данными инфракрасной спектрометрии. Проявление процесса восстановления унаследованного битумоида фиксируется по ИК-спектрам уменьшением доли кислородсодержащих групп и связей в средней молекуле битумоидов обоих (F_1 и F_2) классов РОВ, в частности C=O в кислотной и, возможно, в кетонной, альдегидной, эфирноароматической и хиноидной формах (в интервале шкалы метаморфизма ОВ от Б до Б — Д стадий включительно). В отношении изменений содержания других элементов химической структуры битумоида в указанном интервале картина различна. В случае класса F_1 степень ароматичности возрастает (в частности, за счет усиления роли ароматики разных типов замещения), доля групп CH_3 и длинных парафиновых цепей также растет. В случае класса F_2 она, напротив, снижается, а степень ароматичности битумоидной структуры сохраняется неизменной, судя по поглощению связей C=C ароматики и, возможно, ее гетероциклических аналогов. При этом снижается роль ароматических колец с разным числом соседних незамещенных атомов водорода и длинных парафиновых цепей в средней молекуле (рис. 27, 28).

При переходе от буроугольно-длиннопламенной к длиннопламенной стадии метаморфизма изменения основных параметров молекулярной структуры битумоидов РОВ классов F_1 и F_2 (за исключением содержания C=O) меняют свою направленность (рис. 29).

Первый этап катагенеза характеризуется невысоким содержанием низкокипящих углеводородов. Количество их в органическом веществе не превышает 0,70% (см. рис. 22).

Индивидуальный состав (фракция нач. кип. — 125°C) определен для низкокипящих углеводородов, выделенных из ОВ аргиллитов Западно-Сибирской низменности [259].

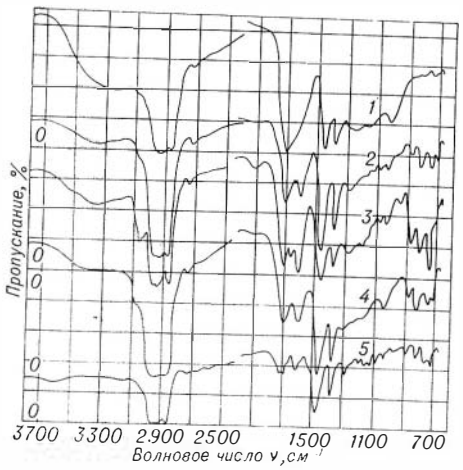


Рис. 27. Инфракрасные спектры хлороформенного битумоида сапропланктонитового РОВ класса F_1 в зоне катагенеза.

1 — Б, Средняя Азия, Урта-Булак, горючий сланец; Pq; $C_{орг}$ — 27, 55%; *2* — Д, Калининградская обл., пл. Правдинская, аргиллит; Sw, скв. 4, гл. 1907, 8 — 1910, 8 м, $C_{орг}$ — 1,97%; *3* — $Г_1$, Западная Сибирь, пл. М. Атлым, аргиллит, J_1^{1-2}, тюменская св., скв. 1-Р, гл. 2667, 7 — 2705,9 м, $C_{орг}$ — 5,32%; *4* — $Г_2$, Албания, пл. Фтерра, доломитизированный известняк, ОХ, обн., $C_{орг}$ — 5,93 %; *5* — Т, Полтавский р-н УССР, пл. Коллонтаевская, известняк, $Д_3$, исачковская свита, скв. 8-Р; $C_{орг}$ — 1,33% (слой 0,02 мм).

Как и бензиновые фракции нефтей, низкокипящие углеводороды битумоидов состоят из метановых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Количество метановых УВ на этом этапе катагенеза составляет в среднем 43,2%; среди метановых УВ 23,8% н-алканов и 19,4 % изоалканов. Содержание нафтеновых УВ — 54,9%, из них 37,4% составляют циклопентановые и 17,5% — циклогексановые. Ароматических углеводородов 2,7%.

Высокое содержание нафтеновых углеводородов, а среди них преимущественное количество циклопентановых объясняется преобразованием на ранней стадии катагенеза нестабильных (в геохимическом отношении) ненасыщенных жирных кислот [29]. Распределение углеводородов в пределах одного класса близко к распределению тех же углеводородов в нефтях (табл. 20) [264].

Среди алканов в наибольших концентрациях присутствуют углеводороды нормального строения; отношение н-гексана к изогексанам — 1,34, н-гептана к изогептанам — 1,49. Содержание изоалканов тем ниже, чем выше их разветвленность; в наименьших концентрациях присутствуют геминально замещенные изомеры. Отношение монозамещенных к дизамещенным для C_6 — 4,8, а для C_7 — 3,45.

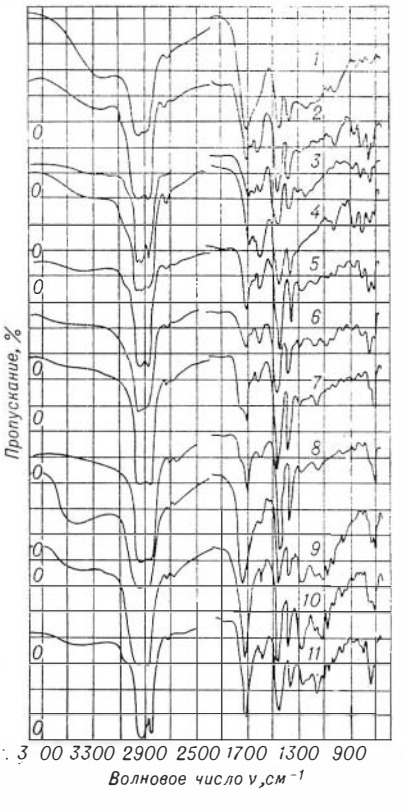


Рис. 28. Инфракрасные спектры хлороформенного битумоида сапропланктонитового РОВ класса F_2.

1 — Б, Средняя Азия, пл. Байсунская, горючий сланец, Pg, $C_{орг}$ — 23,27%; *2* — Б — Д, обн. к югу от г. Грозного, по р. Аргун, мергель, Pg_2; кумская свита, $C_{орг}$ — 2,88%; *3* — Д, Восточные Карпаты, Долинский р-н, аргиллит, Pg_3, менилитовая свита, скв. 14, 17, гл. 1930 — 1980 и 2200—2250 м, $C_{орг}$ — 3,40%; *4* — Д — Г, Восточная Башкирия пл. Тавтимановская, известковистая глина, $Д_3$, саргаевский горизонт, скв. 31, гл. 2429, 1м; $C_{орг}$ — 4,5%; *5* — Ж, Северный Кавказ, Краснодарская пл., аргиллит, Pg_3 — Ng, майкопская св., скв. 1-Р, гл. 3504 — 3510 м, $C_{орг}$ — 0,83%, *6* — та же, Кропоткинская впадина, пл. Митрофановская, аргиллит, Cr_2, скв. 4-Р; гл. 3405—3413 м, $C_{орг}$ — 0,75%; *7* — К, Северный Кавказ, пл. Краснодарская, аргиллит, Pg_3 — Ng, майкопская свита; скв. 1 Р; гл. 4056—4061 м, $C_{орг}$ — 0,82%; *8* — ●С, та же площадь, гл. 4161—4165 м, $C_{орг}$ — 1,55%; *9* — Т, Норильский р-н, р. Гремяка, мергель, Cm_2, кв. Г-13, гл. 130—140 м, $C_{орг}$ — 0,16%; *10* — ПА — А, р. Хасаут, 25 км к югу от Кисловодска, черный глинистый сланец, *S* обн., $C_{орг}$ — 0,58%; *11* — А, Новая Земля, п-ов Кабаний, известняк, $Д_2^1$, обн $C_{орг}$ — 3,59% (слой 0,02 мм).

Среди метилзамещенных алканов состава C_6 отношение 2-метилпентана к 3-метилпентану — 1,17, а 2-метилгексана к 3-метилгексану — 0,56. Нафтеновые углеводороды представлены пяти- и шестичленными циклами. Циклопентаны преобладают над циклогексанами как для углеводородов состава фракции C_6, так и для углеводородов состава C_7. Отношение циклогексана к метилциклопентану составляет 0,62, а метилциклогексана к сумме циклопентановых C_7 — 0,32. Среди циклопентановых углеводородов 1,2-диметилциклопентан преобладает над 1,3-диметилциклопентаном. Для ароматических углеводородов характерно преобладание толуола над бензолом. Отношение толуола к бензолу — 1,35.

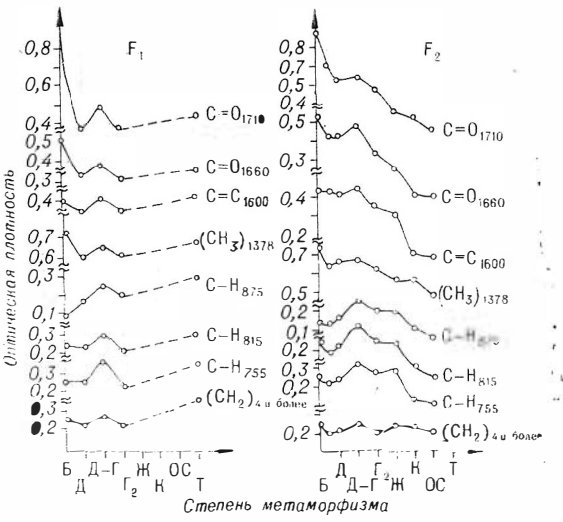


Рис. 29. Изменения содержания основных групп и связей в химической структуре хлороформенного битумоида сапропланктонитового РОВ классов F_1 и F_2 в зоне катагенеза (по данным инфракрасной спектрометрии).

В составе газовых компонентов * первого этапа катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ преобладает двуокись углерода (рис. 30). Наиболее высокие концентрации ее наблюдаются на малых глубинах. В среднем для всего этапа содержание двуокиси углерода составляет 70 об. %. Повышенное содержание двуокиси углерода в составе газовых компонентов хорошо согласуется с потерей гетероэлементов в составе небитуминозной части РОВ, связанной с процессами декарбоксилирования и дегидратации.

На долю метана с гомологами приходится в среднем 30 об. %. В сумме углеводородов преобладают гомологи метана. Метан не является характерным компонентом ранних этапов катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ и часто в составе газов отсутствует. В среднем содержание его 4,3 об. %. Подобно двуокиси углерода содержание метана и его гомологов в пределах первого этапа катагенеза неравномерно. К концу этапа содержание гомологов метана в составе газовых компонентов заметно возрастает (см. рис. 30).

В расчете на ОВ ($\beta_{УВ}^{газ}$, $\beta_{НС}$, $\beta_{ТУ}$, β_{CO_2}) содержание газовых компонентов примерно на два порядка ниже, чем содержание хлороформенного битумоида, что связано с большей их подвижностью и условиями сохранности (см. рис. 22, 31). Суммарная величина $\beta_{УВ}^{газ}$ на первом этапе катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ не превышает $3 \cdot 10^{-2}$% и только на глубине 1,9—2,0 км в единичных образцах повышается до $17 \cdot 10^{-2}$%. Это связано с повышением содержания в составе газовых компонентов ОВ гомологов метана.

Величина β_{CO_2} в среднем $7—10 \cdot 10^{-2}$% и только в единичных случаях понижается до $2—3 \cdot 10^{-2}$%.

* Для образцов пород с низкой газонасыщенностью при извлечении газовых компонентов применялась принудительная десорбция воздухом, в силу чего информативными компонентами для них оказались только двуокись углерода, углеводороды и водород. Состав газовых компонентов образцов с высокой газонасыщенностью был пересчитан на ту же сумму газов. В некоторых образцах определялась окись углерода.

Индивидуальный состав низкокипящих углеводородов состава (C_6—C_7) из ОВ

Глубина, м	Степень метаморфизма	Выход низкокипящих УВ, % на ОВ	Выход фракции Н.—К.—125 на ОВ	Углеводороды состава C_6							
				н-гексан	2-метилпентан	3-метилпентан	2, 3-диметилбутан	2, 2-диметилбутан	циклогексан	метилциклопентан	бензол
ДО 2000	Б—Б—Д—Д	0,56	0,038	0,777	0,353	0,218	0,077	0,001	1,168	1,198	0,073
2000—3000	Д—Д—Г—Г	1,47	0,132	6,224	1,400	1,555	0,149	0,005	3,256	5,523	0,163

Таким образом, первый этап катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ характеризуется повышенным содержанием двуокиси углерода как в составе газовых компонентов, так и в расчете на органическое вещество.

Установленные закономерности в изменении состава битуминозных компонентов здесь согласуются с закономерностями изменения состава небитуминозной его части.

Можно считать, что процессы декарбоксилирования и дегидратации являются ведущими на этом этапе. Новообразование углеводородных составляющих намечается только к концу этого этапа, к глубинам погружения осадков на ~1,5—2,0 км.

В целом, первый этап катагенетического преобразования сапропланктонитового рассеянного органического вещества можно рассматривать как начальную фазу нефтегазообразования.

Второй этап катагенеза сапропланктонитового РОВ совершается при погружении осадков в интервале глубин ~2,0—3,5 км (верхняя часть зоны мезокатагенеза, по Н. Б. Вассоевичу) с ростом метаморфизма ОВ от длиннопламенной до жирной стадии включительно, в границах палеотемператур ~80—150°С. Этот этап важнейший в катагенетической эволюции РОВ, поскольку с ним связаны принципиальные изменения в его составе и молекулярной структуре. Если в период раннего катагенеза преобразование исходного органического материала сапропланктонитов сводилось в основном к потере периферических группировок углеродного скелета, то на данном этапе происходит деструкция керогена, основная часть полимерлипидных компонентов которого расходуется на образование битуминозных веществ [197, 198].

После деструкции полимерлипидов в небитуминозной части сапропланктонитового РОВ фиксируется снижение содержания углерода и водорода при относительном обогащении состава гетероэлементами [164]. В молекулярной структуре РОВ резко падает роль CH_2- и CH_3-групп и возрастает содержание сложных гетероциклических структур.

Для второго этапа катагенетического изменения РОВ характерно образование весьма значительных количеств летучих продуктов, преимущественно жидких нефтяных углеводородов. Это дало основание Н. Б. Вассоевичу выделить в пределах Д — Ж стадий метаморфизма г л а в н у ю ф а з у н е ф т е о б р а з о в а н и я [39, 51, 195].

Изменения содержания в сапропланктонитовом РОВ синбитумоида и особенностей его состава (см. рис. 29) отражают результирующее действие разнонаправленных процессов генерации и первичной миграции.

При погружении осадков до глубины ~2,7—2,8 км (не выше газовой стадии метаморфизма) генерация сапропланктонитовым РОВ углеводородных и других битуминозных компонентов проходит с максимальной

Таблица 20

аргиллитов баженовской свиты Западно-Сибирской низменности (% *на* $ОВ \times 10^{-3}$)

Углеводороды состава C_7														
н-гептан	2-метилгексан	3-метилгексан	3-этилпентан	2, 4-диметилпентан	2, 3-диметилпентан	2, 2-диметилпентан	3, 3-диметилпентан	2, 2, 3-диметилбутан	метилциклогексан	этилциклопентан	1, 1-диметилциклопентан	1, 3-диметилциклопентан	1, 2-диметилциклопентан	толуол
5,080	0,840	1,493	0,361	0,106	0,452	0,030	Сл.	0,057	2,535	1,007	0,236	2,588	3,568	0,983
15,464	3,564	4,844	0,462	0,383	1,359	0,158	Сл.	0,224	9,342	2,798	0,515	3,986	5,016	5,332

активностью и не компенсируется первично-миграционными потерями. В интервале ~2,5—2,8 км доля ХБ в РОВ резко увеличивается от 7—8 до 12% (по единичным данным до 15—20%) при градиенте роста величины $\beta_{ХБ}$ 4% против 0,5—2% на первом этапе катагенеза. Величина $\beta_{СББ}$ достигает 7—8, а в отдельных случаях 10—12%.

По данным элементарного состава, основная часть синбитумоидов отличается закономерным возрастанием содержания углерода в ХБ (до 85—86%) и СББ (до 78—80%). Доля углеводородов в битумоиде плавно возрастает приблизительно от 20—55 до 25—65%.

Наряду с тенденцией повышения алифатичности битумоида в целом (см. рис. 26), в групповом составе ХБ наблюдается увеличение роли ароматических и других циклических соединений, что фиксируется по снижению величины коэффициента алифатичности ($К_А$), и возрастанию содержания смол и асфальтенов соответственно до 50—60 и 30—40%. Это,

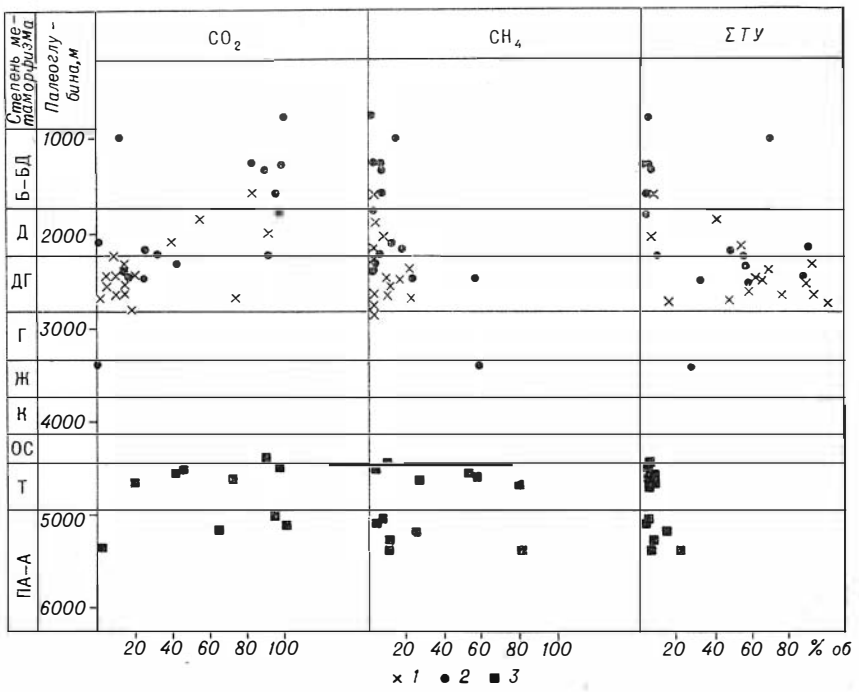


Рис. 30. Изменение состава газовых компонентов сапропланктонитового РОВ с глубиной погружения отложений.
Классы: 1—F_1; 2—F_2; 3—не выделен.

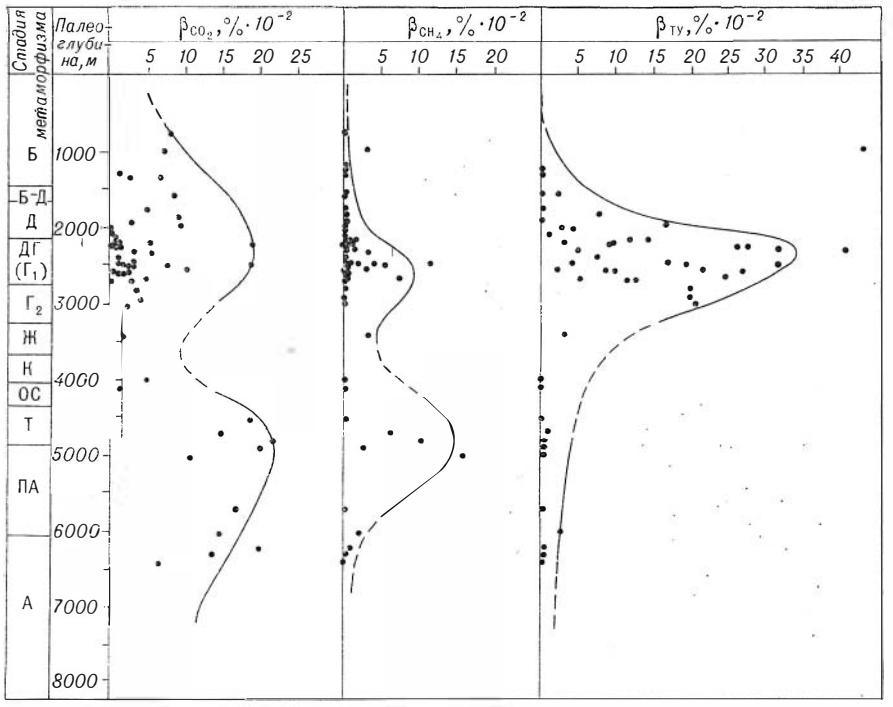


Рис. 31. Изменения величины $\beta^{газ}$ для сапропланктонитового РОВ с глубиной погружения глинистых отложений.

очевидно, может происходить как за счет новообразования циклических соединений, так и более интенсивной потери метано-нафтеновых углеводородов. В целом, по углеводородному составу синбитумоиды сапропланктонитового РОВ на главной фазе нефтеобразования, до начала процесса массовой эмиграции, близки к углеводородной системе соответствующих фракций нефти.

С дальнейшим погружением осадков от 2,8—3,0 до 3,5—3,6 км (на газовой — жирной стадии метаморфизма ОВ) развивающийся эффект первичной миграции становится преобладающим. Можно сказать, что интервал глубин ~2,8—3,5 км отвечает завершающему периоду главной фазы нефтеобразования. По достижении этого переломного момента катагенетической истории РОВ сапропланктонитов в породах фиксируются лишь остаточные битумоиды, характеризующиеся аномальным составом, значительно обедненным углеводородами.

В интервале глубин ~2,8—3,5 км в связи с резким усилением процесса эмиграции прослеживается явная тенденция снижения относительного содержания в РОВ хлороформенного (от 11—12 до 6—7%) и спиртобензольного битумоида (от 7—8 до 4,5—5%). Содержание углеводородов, смол и асфальтенов в расчете на ОВ снижается соответственно до 3—4, 4—5 и 1,5—2%. В элементарном составе остаточных синбитумоидов (как хлороформенного, так и спиртобензольного) понижается содержание углерода и водорода и значительно повышается доля гетероэлементов (см. рис. 24).

Наблюдаемое резкое истощение РОВ пород битумоидными, в том числе углеводородными, компонентами с определенного уровня глубин, на котором интенсивность эмиграции начинает превышать скорость их образования, установлено впервые в работах ВНИГРИ [158, 161, 162]. После подтверждения закономерного характера этого явления на примере ряда осадочных бассейнов оно получило наименование закономерности Неручева [50, 126, 249].

Анализ явлений, происходящих в битумоиде на главной фазе нефтеобразования, показал, что плавное изменение содержания углеводородов (см. рис. 26) может свидетельствовать о последовательной их десорбции в зависимости от миграционной способности*. В первую очередь теряются наиболее подвижные метано-нафтеновые углеводороды, затем моно- и полиароматические соединения и асфальтово-смолистые компоненты [243]. Таким образом, с увеличением глубины погружения пород состав микронефти постепенно обогащается высокомолекулярными фракциями.

Качественные различия в групповом составе синбитумоидов, в зависимости от принадлежности сапропланктонитового РОВ к определенному генетическому классу, на обсуждаемом этапе становятся менее четкими. Содержание углеводородной фракции в битумоидах обоих классов в интервале глубин 2,0—3,5 км возрастает с более или менее равной интенсивностью, достигая в среднем 40—42%. Близки эти битумоиды также и по степени цикличности, которая выше в битумоиде ОВ класса F_2. В нем же более существенна роль полициклической ароматики. Величины коэффициентов $K_1^{ар}$ и $K_2^{ар}$ в случае класса F_1 составляют соответственно 1,1 и 2,7; в случае класса F_2 — 0,7 и 1,4.

По ИК-спектроскопическим данным, до глубины 2,5 км прослеживается некоторое усиление роли кислородсодержащих элементов, в химической структуре битумоида (менее значительное в классе F_2) и степени ее ароматичности (особенно интенсивное в классе F_2). На больших глубинах (~2,8—3,0 км) направленность изменений в структуре битумоида меняется: степень ароматичности падает, снижается доля длинных парафиновых цепей и групп CH_3, очевидно, вследствие преобладания процесса эмиграции над генерацией углеводородов. На глубине 3—3,5 км, где мы располагаем данными ИК-спектров только по битумоиду ОВ класса F_2, преобладание процесса первичной миграции проявляется не столь отчетливо. Снова намечается тенденция к усилению ароматичности (единственно, за счет возрастания доли ароматических структур с разным числом соседних незамещенных атомов водорода) при уменьшении общего содержания связей C=C, входящих, вероятно, в состав гетероциклических аналогов ароматики, и карбонильных групп (см. рис. 28, 29).

На основании ИК-спектроскопических характеристик можно заключить, что катагенетические изменения битумоидной структуры сапропланктонитового РОВ классов F_1 и F_2 идут с несколькими переломными точками—на стадиях Д и Д — Г ($Г_1$) в случае класса F_1 и на стадиях Д — Г ($Г_1$), Г($Г_2$) и Ж в случае класса F_2, в которых направленность изменения содержания определенных типов групп и связей меняет свой знак на противоположный (см. рис. 27, 28). Эти переломные моменты отражают, видимо, последовательные изменения соотношений между разнонаправленными процессами генерации и эмиграции, активно протекающими в зоне глубин 2,0—3,5 км (см. рис. 29).

Количество низкокипящих углеводородов на втором этапе катагенеза сапропланктонитового РОВ увеличивается с уровня глубин 2,1—2,2 км. Выход фракции низкокипящих УВ в интервале 2,5—2,8 км достигает 2,9%, а для образца, отобранного на глубине 3 км (см. рис. 22) —4,46% [100].

Групповой состав низкокипящих углеводородов отличается от состава, характерного для первого этапа катагенеза. С усилением катагенетического преобразования РОВ в составе фракции возрастает содержание метановых УВ до 54,6%; из них 30,7% составляют углеводороды нормального строения и 23,9% — изостроения. Доля ароматических углеводородов возрастает до 6,75; содержание нафтеновых углеводородов уменьшается до 38,7%; 23,05% составляют циклопентановые и 15,65% — циклогек-

* Это явление удачно показано на материале сапропланктонитового РОВ глинистых толщ Западной Сибири [95].

сановые УВ. Изменение группового состава с глубиной залегания отложений связано с преобразованием более стабильных липидных компонентов РОВ (насыщенных жирных кислот и, в особенности, восков). Характер распределения углеводородов в пределах одного класса не зависит от степени катагенетического преобразования РОВ (см. табл. 20). С увеличением глубины погружения осадков меняются только отношения между отдельными углеводородами. Отношение н-гексана к изогексанам и н-гептана к изогептанам с глубиной растет и составляет соответственно 1,57 и 1,58. Возрастают и отношения монозамещенных изомеров к дизамещенным, 2-метилпентана к 3-метилпентану и 2-метилгексана к 3-метилгексану — соответственно 1,40 и 0,84; толуола к бензолу — 3,27.

Среди нафтеновых углеводородов количество циклопентановых уменьшается как для углеводородов C_6, так и для углеводородов состава C_7. Отношение циклогексана к метилциклопентану — 1, а метилциклогексана к сумме циклопентанов C_7 — 0,76.

Второй этап катагенетической истории преобразования сапропланктонитового РОВ является весьма характерным и для газовых компонентов. Вслед за углеводородами битумоидов и низкокипящими углеводородами гомологи метана * становятся преобладающими в составе газов. В среднем на долю их приходится до 70 об.% от состава газа и до 80—100% от суммы углеводородов.

Среди углеводородов преобладающими становятся пропан и бутан. Отношение $\frac{C_2H_6}{\Sigma ТУ - C_2H_6}$, введенное в геохимию В. Ф. Никоновым [168] для диагностики принадлежности природных газов к нефтяным или газовым месторождениям, при исследовании газовых компонентов РОВ рассматривается нами как параметр генетического плана, по величине которого можно судить о принадлежности газов тому или иному типу ОВ. Наиболее отчетливо этот параметр реагирует на глубинах проявления главной фазы нефтеобразования. Происходящие процессы деструкции сложных полимерлипидных соединений приводят к образованию широкого спектра гомологов метана. Величина отношения $\frac{C_2H_6}{\Sigma ТУ - C_2H_6}$ не превышает в среднем 0,4.

Метан, как отмечалось ранее [201, 202], не является характерным компонентом в составе углеводородных газов первых этапов катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ. Однако, по сравнению с первым этапом, в период проявления главной фазы нефтеобразования, содержание его в составе газов несколько возрастает (в среднем 13 об.% против 4% на первом этапе).

Двуокись углерода, преобладающая в составе газовых компонентов первого этапа преобразования ОВ, на данном этапе занимает подчиненное положение. Содержание ее в среднем снижается до 12 об.% на сумму газов (см. рис. 30).

Изменение качественного состава газовых компонентов с глубиной погружения отложений и в зависимости от генетического типа ОВ обсуждалось неоднократно [204, 123, 128]. Отмечалось, что в толщах с повышенной гамма-активностью, помимо основного процесса, дополнительным источником газообразования может быть радиолиз органического вещества [206]. Продукты радиолиза — окись и двуокись углерода, метан, водород.

Второй этап резко выделяется и по содержанию газовых компонентов в расчете на ОВ.

Заметно возрастающая к концу первого этапа величина $\beta_{УВ}^{газ}$ (см. рис. 22) на глубинах 2,2—2,7 км проходит через максимум (0,42%). Высокие значения $\beta_{УВ}^{газ}$ обусловлены повышенным содержанием гомологов метана

* В пластовых условиях смеси такого состава должны находиться преимущественно в жидком состоянии.

на органическое вещество (см. рис. 31). По сравнению с первым этапом заметно возрастает и величина β_{CH_4}, проходя через максимум (0,11%) подобно величине $\beta_{ту}$.

Для подавляющего большинства образцов значение величины β_{CO_2} на втором этапе преобразования ОВ несколько ниже, чем для первого этапа. Однако по ряду максимальных ($18 \cdot 10^{-2}$%) и минимальных ($2 \cdot 10^{-2}$%) значений улавливается некоторая тенденция роста величины β_{CO_2} на глубинах 2,2—2,5 км с последующим ее понижением на глубине 3,5 км.

Состав генерирующихся на втором этапе битуминозных веществ находит полное отражение в изменении состава небитуминозной части органического вещества. Понижение содержания углерода и водорода в элементарном составе ОВ, вызванное процессами деструкции полимерлипидных соединений, компенсируется образованием широкого спектра углеводородов различного молекулярного веса. По масштабам проявления процесс деструкции становится на этом этапе ведущим, приходя на смену процессам декарбоксилирования и дегидратации.

Третий этап катагенеза сапропланктонитового РОВ соответствует интервалу глубин ~3,5—5,0 км, отвечающему нижней части зоны мезокатагенеза, и охватывает стадии метаморфизма ОВ от конца жирной до конца тощей — начала полуантрацитовой (в пределах палеотемператур ~150—220°С).

До проведения наших исследований особенности изменений РОВ в зоне катагенеза ниже глубин 3—4 км практически не изучались.

На третьем этапе катагенеза сапропланктонитового РОВ с увеличением глубины от 3,5 до 5 км в составе его нерастворимой части значительно возрастает содержание углерода (до 74—86%), сопровождающееся некоторым снижением доли гетероэлементов; содержание водорода резко уменьшается (в ОВ классов F_1 и F_2 соответственно до 2—3,8 и <2%). Такие изменения характеризуют дальнейшее упорядочение и уплотнение углеродной молекулярной структуры ОВ сапропланктонитов под действием возрастающих факторов катагенеза.

На данном этапе, в связи с усилением жесткости термобарических условий, возможно образование небольших дополнительных количеств битумоида. Однако в результате истощения битумопродуктивности ОВ в период главной фазы нефтеобразования на глубинах 3,5—5,0 км процессы генерации и эмиграции битумоидов, по-видимому, резко замедляются и почти затухают у нижней границы рассматриваемого интервала.

На третьем этапе катагенеза фиксируется постепенное снижение в сапропланктонитовом РОВ количества хлороформенного (от 6—7 до 2—4%) и спиртобензольного (от 4—5 до 2—2,5%) битумоида. Содержание углеводородов, смол и асфальтенов в расчете на ОВ уменьшается соответственно в пределах 3,5—2%, 5—3 и 2—0,5%.

В элементарном составе ХБ содержание углерода понижается от 74—86 до 70—80%, в составе СББ — от 68—76 до 66,5—73%. Содержание водорода очень слабо снижается в хлороформенном битумоиде (от 10—13 до 9,5—12%), оставаясь в СББ практически постоянным (в пределах 7,5—10,5%). Выход углеводородной фракции до глубины ~4,5 км изменяется незначительно, составляя 32—64% на битумоид, а в интервале 4,5—5,0 км снижается до 30—52%. В связи с этим в групповом составе битумоида относительно возрастает количество смол (до 40—60%) и асфальтенов (до 15—16%). К концу этапа содержание асфальтово-смолистых компонентов несколько снижается (см. рис. 23), видимо, за счет перехода их в нерастворимые формы.

По возрастанию коэффициента алифатичности углеводородов ($К_А$) от 1,0—4,0 до 4,0—6,0, а также по некоторому снижению величины С/Н фиксируется дальнейшая алифатизация битумоида (см. рис. 24, 26).

Химико-битуминологические показатели состава битумоидов РОВ классов F_1 и F_2 для обсуждаемого этапа отсутствуют. Согласс-

по данным ИКС, в молекулах битумоида класса F_2 снижается доля ароматики, кислородных групп и связей (том числе C=O в кислотной, кетонной, альдегидной, эфирноароматической и хиноидной формах), групп CH_3 и длинных парафиновых цепей (см. рис. 28). Эти сдвиги предшествуют полной смене химико-структурного типа битумоида, которая фиксируется по ИК-спектрам при переходе к следующему, четвертому этапу катагенеза.

В пределах третьего этапа катагенетического преобразования РОВ сапропланктонитов низкокипящие компоненты не устанавливаются или фиксируются в следах.

В газовых компонентах вновь происходит смена состава. Гомологи метана, составляющие основную массу газов на втором этапе преобразования органического вещества, на данном этапе занимают подчиненное положение, составляя в среднем 3 об.%. Максимальное содержание их не превышает 20%.

Последний экспериментальный материал позволяет считать, что образование гомологов метана при катагенезе сапропланктонитового РОВ приурочено к узкому интервалу глубин, охватывающему в основном длиннопламенную и газовую стадии метаморфизма (см. рис. 30).

Одновременно с понижением доли гомологов метана в составе газовых компонентов возрастает содержание метана и двуокиси углерода.

В среднем содержание метана в составе газов повышается до 23 об.% против 13% на втором этапе. Метан становится к тому же преобладающим в углеводородном составе газовых компонентов. По экспериментальным данным, отчетливо намечается на глубинах 4,5—5 км второй максимум метана.

Это хорошо согласуется с изменением состава небитуминозной части РОВ. Уплотнение углеродной молекулярной структуры органического вещества на этом этапе связано с возросшей по сравнению с предыдущим этапом потерей гетероэлементов, особенно водорода. Логично предполагать, что удаление водорода из ОВ на этих глубинах происходит в виде метана, как наиболее насыщенного водородом углеводорода.

В составе газовых компонентов возрастает и содержание двуокиси углерода в среднем до 73%. Если источником двуокиси углерода начальных стадий преобразования органического вещества можно предполагать карбоксильные группы, то на данном этапе источником двуокиси углерода следует рассматривать кислород более прочных групп, входящих в структуру ОВ. Уход его из органического вещества можно предполагать в виде двуокиси углерода и воды.

Смена состава газовых компонентов РОВ на третьем этапе наблюдается и по изменению величин $\beta_{CO_2}, \beta_{CH_4}, \beta_{ТУ}, \beta_{УВ}^{газ}$.

Наблюдающийся спад величины $\beta_{УВ}^{газ}$ к концу второго этапа сменяется довольно заметным ее увеличением. В интервале глубин 5 км значение величины $\beta_{УВ}^{газ}$ возрастает до 0,17 вес.% (см. рис. 22). Это возрастание, как уже отмечалось выше, происходит за счет увеличения β_{CH_4}; $\beta_{ТУ}$ не превышает 0,03%. В расчете на ОВ возрастает и содержание двуокиси углерода (см. рис. 31). Установленные тенденции в изменении состава газовых компонентов сапропланктонитового РОВ ставят вопрос о нефтегазоматеринском потенциале его в зоне глубокого погружения отложений.

На глубинах ниже главной фазы нефтеобразования толщи с сапропелевым типом органического вещества, по-видимому, способны генерировать «сухой» метановый газ и быть источником значительных количеств двуокиси углерода.

Вертикальную зональность в образовании углеводородов в осадочных породах предполагал В. А. Соколов [224, 225]. Исходя из возможностей биохимического и химического образования углеводородов и учитывая физико-химические условия по разрезу осадочных пород, он дает

условную схему зональности, считая, что «в интервале глубин от 1—2 до 6—7 км в результате превращений ОВ образуются углеводороды нефти и газа, а глубже 6—7 км — преимущественно метан» (Соколов, 1971, с. 117). Проведенные комплексные исследования РОВ подтверждают вертикальную зональность в образовании нефти и газа и конкретизируют предполагаемые границы зон.

Четвертый этап катагенеза сапропланктонитового РОВ—наиболее протяженный, соответствует глубинной зоне ~5—9 км, в пределах большей части полуантрацитовой и антрацитовой стадий метаморфизма ОВ.

По сравнению с третьим этапом направленность изменений в органическом веществе сапропланктонитов сохраняется, но интенсивность их снижается. В элементарном составе небитуминозной части РОВ незначительно возрастает содержание углерода (не выше 77—91% на антрацитовой стадии). Столь же слабо уменьшается доля гетероэлементов при практически постоянном низком уровне содержания водорода (0,8—3,5%). По-видимому, на рубеже третьего и четвертого этапов катагенеза сапропланктонитовое РОВ достигает достаточно жесткой стабильности и с дальнейшим увеличением глубины существенно не меняется.

В интервале глубин 5,0—8,5 км содержание в РОВ хлороформенного и спиртобензольного битумоида остается в пределах 4—5 и 3,5—4,0%. Отношение ХБ/СББ также постоянно и составляет 1,5—2,0 (см. рис. 23). Незначительные сдвиги в элементарном составе битумоида обусловлены слабым обуглероживанием РОВ; содержание углерода в ХБ повышается всего от 70—80 до 73—81%, при постоянном уровне водорода 10—12%; сумма гетероэлементов уменьшается от 7—19 до 5—14%. Еще менее существенно изменяется состав спиртобензольного битумоида (см. рис. 27). Средние величины отношений С/Н, составляющие 7,0 для ХБ и 7,3 для СББ, указывают на алифатичность характера битумоида. Спиртобензольный битумоид из карбонатных и глинистых отложений (Новая Земля) содержит 21,3 и 17,4% гетероэлементов соответственно. Такое необычное соотношение может быть обусловлено связанным состоянием кислых компонентов битумоида С (отчасти в виде солей кальция) в карбонатных породах.

Содержание углеводородной фракции в битумоиде колеблется в пределах 20—55%; для большей части изученных образцов характерна сравнительно высокая доля УВ в групповом составе (43—51%). Только в трех случаях содержание углеводородов в ХБ не превышает 30%. Этим битумоидам свойственно повышенное (14,5—17%) содержание асфальтеновых компонентов; по большинству данных, количество их в групповом составе не превышает 2,4—13,2%.

В двух образцах (с глубины ~7 км) фиксируется пониженное содержание гетероэлементов в спиртобензольном битумоиде по сравнению с хлороформенным. Детальное изучение одного из этих образцов (черный аспидный сланец девона Северного Кавказа) показало почти полную идентичность содержания углеводородов в ХБ и СББ и практически одинаковую степень их алифатичности. В отличие от хлороформенного битумоида, содержащего только моно- и бициклическую ароматику, в углеводородном составе спиртобензольного битумоида присутствует 4,5% полиароматических углеводородов.

Алифатичность углеводородов в зоне глубин 5,0—8,5 км возрастает по сравнению с менее погруженными частями разреза, что фиксируется повышением величины K_A до 9,0. Содержание в РОВ углеводородов, смол и асфальтенов сохраняется на минимальном, стабильном уровне, составляя соответственно 2,0, 2,5 и 0,5%.

По данным ИК-спектрометрии, вместо почти полностью исчезнувших структур с карбонильными группами в определенном наборе форм, перечисленных при характеристике третьего этапа катагенеза, в битумоиде появляются соединения типа фталатов, и, в подчиненных количествах,

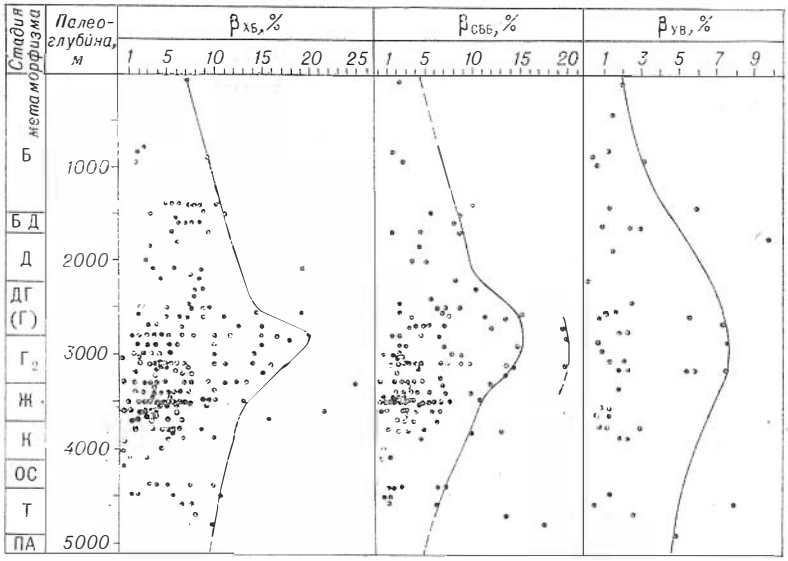


Рис. 32. Изменение относительного содержания в оксисорбосапропланктонитовом РОВ хлороформенного, спиртобензольного битумоидов и углеводородов ($\beta_{ХБ}$, $\beta_{СББ}$, $\beta_{УВ}$) с увеличением глубины погружения осадков.

алифатических эфиров, по-видимому, с длинными парафиновыми цепями. Кроме того, в спектрах высокометаморфизованных образцов вместо трех полос поглощения в области 900—700 $см^{-1}$ есть только две полосы (815 и 755 $см^{-1}$), причем, судя по их интенсивности, преобладающее значение принадлежит ароматическим циклам с 3,4 и 5 соседними незамещенными атомами водорода. Таким образом, в результате ИК-спектроскопических исследований отчетливо выявляется еще одна переломная точка в катагенных преобразованиях битумоидной части сапропланктонитового РОВ классов F_1 и F_2 — на границе между тощей и полуантрацитовой стадиями метаморфизма; синбитумоиды высокометаморфизованного ОВ этого типа

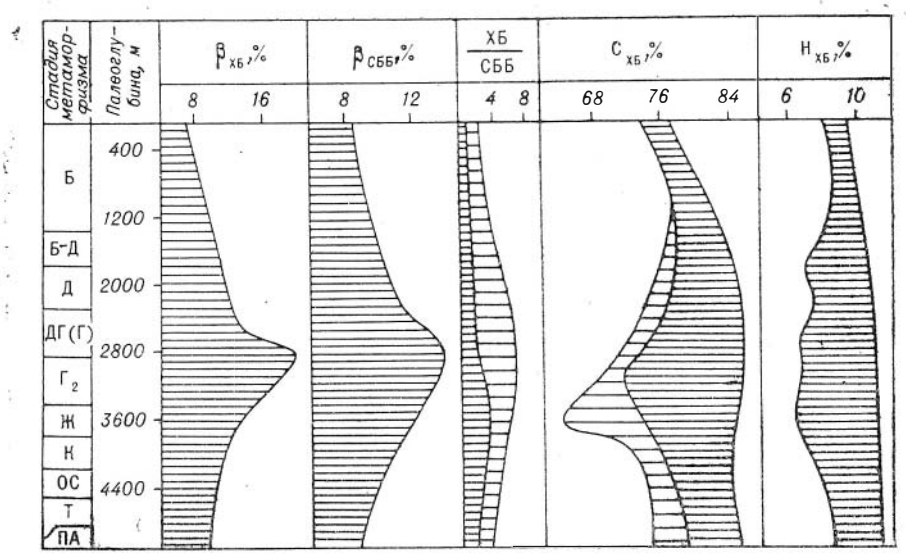


Рис. 33. Изменение состава хлороформенного битумоида, относительного босапропланктонитовом РОВ в зависимости от глубины

обладают ярко выраженной специфичностью химической структуры (см. рис. 29).

Надо полагать, что процессы битумообразования на четвертом этапе катагенеза сапропланктонитового РОВ почти совсем не происходят, а интенсивность генерации углеводородного газа заметно снижается. Содержание углеводородов в составе газовых компонентов и ОВ на этом этапе относительно низкое (см. рис. 30, 31).

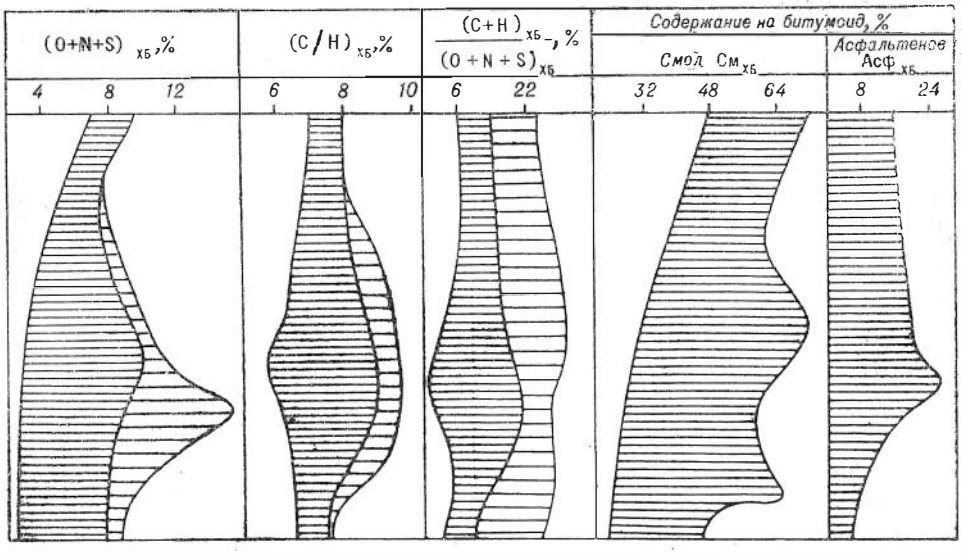
Содержание двуокиси углерода на глубинах свыше 5 км остается еще значительным.

КАТАГЕНЕТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БИТУМИНОЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОКСИСОРБОСАПРОПЛАНКТОНИТОВОГО РОВ

Специфика состава битумоидов оксисорбосапропланктонитового РОВ в начале стадии катагенеза обусловлена интенсивными процессами диагенетического окисления (см. гл. 3). Главные особенности — повышенное содержание хлороформенного ($\beta_{ХБ}$ до 7—8,5%) и спиртобензольного ($\beta_{СББ}$ до 4,5—6%) битумоидов в РОВ; значительное количество смолистых веществ в битумоиде при умеренном содержании УВ (25—35%), где резко преобладает метано-нафтеновая фракция; преобладание моно- и бициклических структур во фракции ароматических УВ.

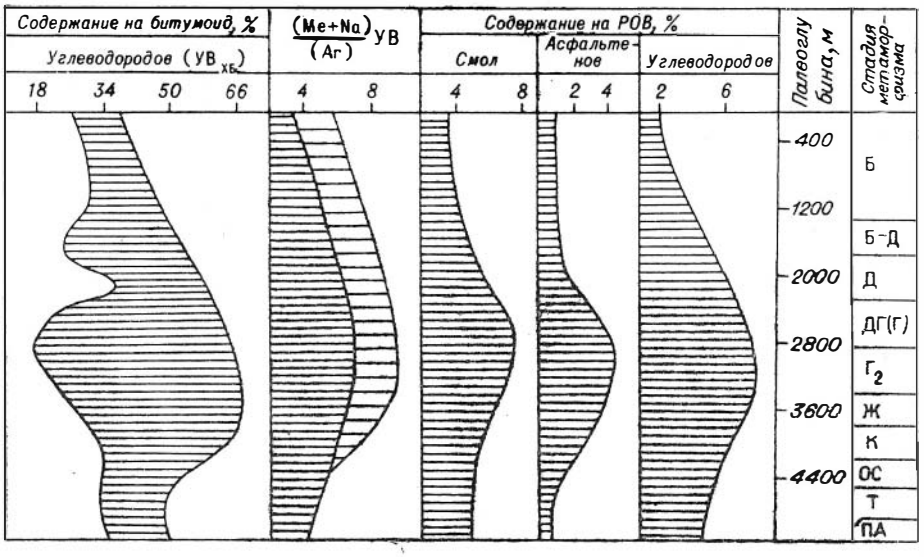
Основная направленность преобразований синбитумоидов РОВ оксисорбосапропланктонитов в зоне катагенеза в принципе аналогична таковой для сапропланктонитового РОВ. Однако вследствие значительной диагенетической окисленности полимерлипидного комплекса, сопровождавшейся потерей водорода, процессы образования подвижных продуктов катагенеза ОВ класса OF происходят слабее и имеют свою специфику.

Первый этап катагенеза оксисорбосапропланктонитового РОВ соответствует зоне погружения осадков на глубину не менее 2,5 км и росту степени метаморфизма ОВ до длиннопламенно-газовой ($Г_1$) стадии включительно. Катагенетические изменения в составе небитуминозной части РОВ сводятся в основном к повышению содержания углерода (от 71—80 до 76—85%) и потере гетероэлементов при слабом изменении количества водорода.



содержания хлороформенного и спиртобензольного битумоидов в оксисорпогружения отложений. Усл. обознач. см. на рис. 23.

Окончание рис. 33.



На этом этапе катагенеза происходит процесс восстановления унаследованного синбитумоида, несколько менее интенсивный, чем в случае ОВ классов F_1 — F_2 (рис. 32, 33). Величина $\beta_{ХБ}$ до глубины 2 км возрастает от 7 до 12% при практически постоянном градиенте (1,5%); величина $\beta_{СББ}$ изменяется в пределах ~ 5—9%. К концу этого интервала величины $\beta_{ХБ}$ и $\beta_{СББ}$ сближаются и составляют 14—15%, что свидетельствует о существенной роли кислых спиртобензольных компонентов в составе новообразующегося битумоида.

На первом этапе катагенеза возрастает и относительное содержание углеводородов, смол и асфальтенов в РОВ, соответственно в пределах 2—6, 3—5,5 и 1—2%.

В элементарном составе ХБ наблюдается плавное возрастание содержания углерода (78—82%) на глубине 2,0 км и водорода. У нижней границы интервала в некоторых образцах количество углерода достигает 85%. В групповом составе битумоида доля углеводородов повышается незначительно, а ниже глубины 1,5 км — более интенсивно (от 36—48 до 42—62%). Содержание смол снижается от 48—72 до 34—68%; в них уменьшается доля кислой спиртобензольной фракции. Изначально невысокое количество асфальтенов существенно не меняется (см. рис. 33, 34).

Сравнительно высокая алифатичность унаследованного битумоида на первом этапе катагенеза еще более возрастает за счет метано-нафтеновой фракции. Коэффициент алифатичности повышается от 3,5—4,0 до 5,5—6,0 (в отдельных случаях до 8,0—8,5). Процесс алифатизации изменяет состав ароматической фракции в сторону увеличения количества моно- и биароматических структур (до 13,1%).

Коэффициент $К_2^{ар}$ возрастает по сравнению с началом стадии катагенеза с 1,8 до 2,1.

Унаследованный метаново-нафтеновый состав углеводородной фракции битумоида ОВ класса OF (закономерность Горской), в котором на стадии катагенеза возрастает метановое начало, обусловливает высокую ее подвижность, что должно приводить к первично-миграционным потерям в более мягких геологических условиях, чем в случае классов F_1 — F_2. Однако из-за весьма малых количеств углеводородов в РОВ и в породах эти особенности углеводородного состава битумоидов не в состоянии повлиять на общий замедленный характер процесса первичной миграции. Поэтому ощутимый дефицит углеводородов в небольшой части образцов

фиксируется только на глубинах свыше 2—2,2 км. В элементарном составе этих битумоидов незначительно снижается содержание углерода (на 1,5—2,0%) и водорода; в групповом составе повышается доля асфальтово-смолистых компонентов.

По данным ИК-спектрометрии, слабо метаморфизованное (не выше БД стадии) оксисорбосапропланктонитовое РОВ содержит битумоид, обладающий довольно высокой степенью алифатичности (роль групп CH_2 и CH_3 значительна). В его составе четко распознается примесь алифатических эфиров (по поглощению при 1740 и 1170 $см^{-1}$) и эфиров фталевых кислот — фталатов (по поглощению в интервале 1730—1720, вблизи 1630—1600, 1280, 1170, 1080, 1040 и 970 $см^{-1}$) при наличии определенного набора ароматических структур разных типов замещения (об этом свидетельствуют две полосы поглощения при 815 и 755 $см^{-1}$; интенсивность второй имеет преобладающее значение; полоса вблизи 875 $см^{-1}$ отсутствует) и длинных парафиновых цепей (поглощение вблизи 720 $см^{-1}$; рис. 35).

В зоне, выделенной по химико-битуминологическим данным, соответствующей интервалу шкалы метаморфизма от буроугольной до середины длиннопламенно-газовой ($Г_1$) стадии (до уровня глубин $\sim$2,5 км) битумоидная структура изменяется не очень значительно. Наиболее отчетливы изменения степени ее ароматичности (в сторону снижения) и доли карбонильных групп в кислотной, кетонной, альдегидной и эфирноароматической формах, которая также падает.

Согласно результатам ИК-спектроскопического анализа, первый перелом в направленности химико-структурных изменений синбитумоида оксисорбосапропланктонитового РОВ фиксируется в конце длиннопламенно-газовой стадии метаморфизма (рис. 36).

Второй этап катагенеза оксисорбосапропланктонитового РОВ соответствует интервалу глубин $\sim$2,5—4,0 км в пределах газовой — коксовой стадий метаморфизма ОВ.

Потеря полимерлипидных компонентов в результате деструкции керогена оксисорбосапропланктонитов приводит на данном этапе к понижению содержания в составе его небитуминозной части углерода (до 68—80%) и водорода (до 2—6%). Изменения в молекулярной структуре ОВ, связанные с потерей групп CH_3 и CH_2 проявляются слабо, поскольку органическое вещество класса OF изначально обеднено насыщенными структурами.

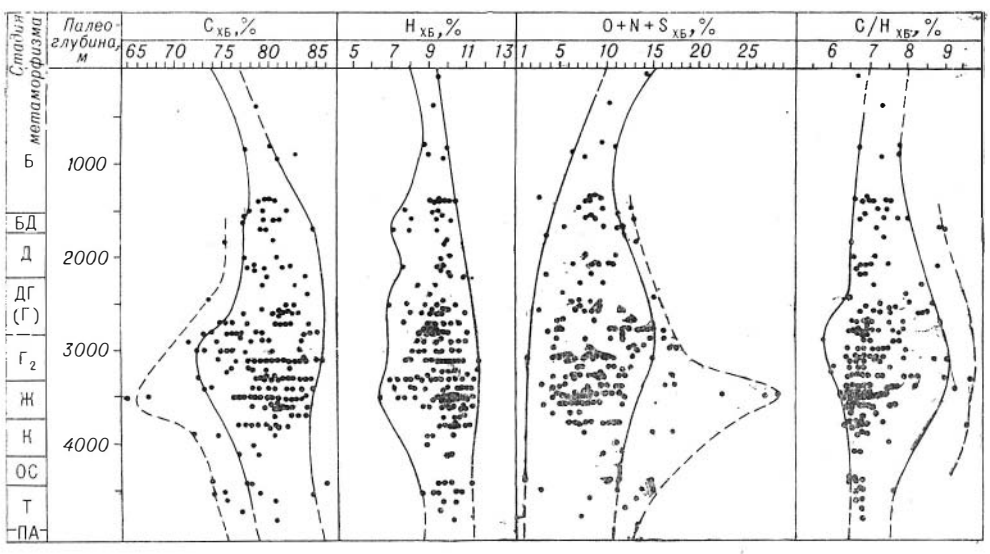


Рис. 34. Изменение элементарного состава хлороформенного битумоида и отношения С/Н оксисорбосапропланктонитового РОВ с глубиной погружения осадков.

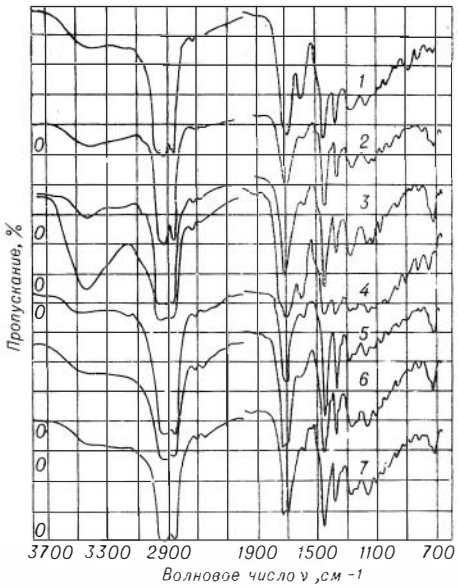


Рис. 35. Инфракрасные спектры хлороформенного битумоида оксисорбосапропланктонитового РОВ в зоне катагенеза.

1 — Б — Д, Касьяновка, Ангаро-Ленская моноклиналь, Иркутский амф., ангидрит доломитистый, Cm_1, бельская свита, скв. 2-К, гл. 894, 3—933,2 м, $C_{орг}$ —0,12%; *2* — Д, Калининградская обл., Гусевская пл., алевролит, Cm_1, скв. 3, гл. 1655,5—1657,5 м; $C_{орг}$— 0,16%; *3* — Д — Г, Калининградская обл., пл. Красноборская, алевролит, Cm_1, скв.2, гл. 2239—2229 м, $C_{орг}$ — 0,17%, *4* — $Г_2$, Саяно-Енисейская депрессия, пл. Тайна, Иркутский амф., ангидрит доломитистый, Cm_1, ангарская свита,скв.СП-1, гл. 690,8—695,8м, $C_{орг}$—0,13%; *5* — Ж, Ангаро-Ленская моноклиналь, пл. Карасай, Иркутский амф., алевролит, венд, ушаковская свита, скв. СП-1, гл. 2102—2106 м,$C_{орг}$ — 0,16%, *6* — та же, там же, пл. Казарка, аргиллит, Cm_1, нижнемотская подсвита, скв. СП-1, гл. 2559—2562 м, $C_{орг}$ — 0,18%, *7* — та же стадия и площадь, аргиллит темно-серый, скв. 3-р, гл. 2578—2580 м $C_{орг}$ —0,15%, (слой— 0,02 мм).

Как и в случае ОВ классов F_1 — F_2, обсуждаемый этап отвечает главной фазе нефтеобразования и определяется генерацией и эмиграцией основной массы битумоидных компонентов *. Однако при значительном истощении потенциальных ресурсов оксисорбосапропланктонитового ОВ еще в докатагенный период верхняя граница зоны, соответствующая началу второго, основного этапа катагенеза, смещается в сторону большего погружения осадков (не менее, чем на 0,5 км), поскольку для осуществления главной фазы нефтеобразования окисленной органической массе с низкой концентрацией в породе требуются более жесткие термобарические условия. Определенную роль играет также карбонатная среда, типичная для оксисорбосапропланктонитов. Ранняя литификация карбонатных осадков исключает длительное их уплотнение в зоне катагенеза, что приводит к снижению эффекта теплового воздействия на РОВ пород и снижает скорость процессов генерации и эмиграции битумоида. Влияние литологического фактора на катагенез низкоконцентрированных форм оксисорбосапропланктонитов детально рассмотрено на примере карбонатных толщ различных регионов [148, 152 и др.].

Был выделен интервал глубин ~2,5—3,0 км (см. рис. 32, 33), где характер изменения параметров синбитумоида свидетельствует о преобладании процессов генерации. В этом интервале наблюдается резкое возрастание в РОВ хлороформенного и спиртобензольного битумоидов соответственно до 20 и 15%.

Характер изменения $\beta_{ХБ}$, $\beta_{СББ}$ и отношения ХБ/СББ на протяжении обсуждаемого этапа говорит об относительном росте содержания ХБ в РОВ не только за счет деструкции керогена, но и разрушения кислой спиртобензольной части битумоида [94, 95].

Содержание углерода в элементарном составе ХБ повышается в среднем на 2—3% при почти постоянном уровне водорода в пределах 6,5—9,5%. Доля углеводородной фракции в составе битумоида незначительно возрастает (максимальны значения от 62 до 67%). В углеводородном составе резко преобладает метано-нафтеновая фракция. В ароматической фракции по-прежнему основная доля представлена моно- и бициклическими структурами; величина коэффициента $К_2^{ар}$ составляет 2,9. Интересно, что,

* Интервал глубин проявления главной фазы нефтеобразования 2,5—3,5 км и отвечает газовой — жирной стадиям метаморфизма ОВ.

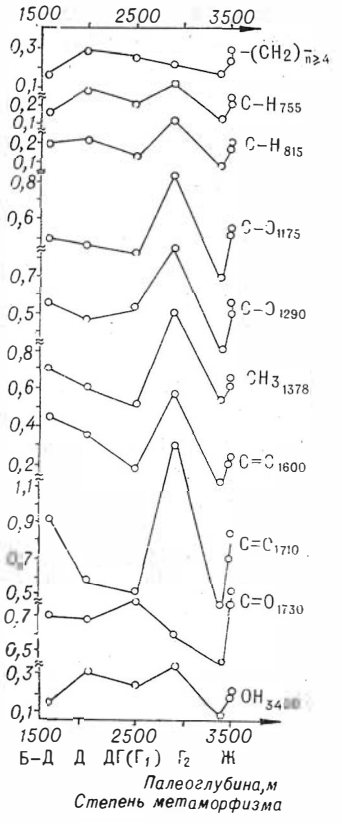


Рис. 36. Изменение содержания основных групп и связей в химической структуре хлороформенного битумоида оксисорбосапропланктонитового РОВ в зоне катагенеза (по данным инфракрасной спектрометрии).

несмотря на высокую алифатичность битумоида и углеводородов (судя по абсолютным значениям отношения С/Н и коэффициента $К_А$), процесс алифатизации в интервале глубин ~2,5—3,0 км весьма незначителен—возрастание С/Н и $К_А$ не превышает 0,5 — 1. Это, видимо, связано с более циклическим характером новообразующегося битумоида.

В интервале глубин ~3,0—3,5 км, в связи с возрастающей скоростью эмиграции, $\beta_{ХБ}$ и $\beta_{СББ}$ снижаются соответственно до 13 и 10—11%.

«Покисление» остаточного битумоида отчетливо фиксируется по уменьшению содержания углерода в элементарном составе ХБ до 70—72% (редко —65—67%). Об этом говорит и снижение доли углеводородов в битумоиде (по минимальным значениям до 14—15%). В связи с эмиграцией наиболее подвижной метаново-нафтеновой фракции, наблюдается явная тенденция снижения коэффициента алифатичности углеводородов (см. рис. 33).

В групповом составе битумоида к концу обсуждаемого этапа заметно понижается содержание асфальтово-смолистых компонентов (на 10 — 12%), по-видимому, за счет эмиграционных потерь и частичного отсева кислых, обогащенных гетероэлементами, компонентов синбитумоида в нерастворимую часть ОВ. На втором этапе катагенеза оксисорбосапропланктонитового РОВ на глубине 2,5—3,5 км химическая структура битумоида, по данным ИКС, неоднократно изменяет свой облик. Вначале степень ароматичности растет, роль кислородных соединений в кислотной, кетонной, альдегидной и эфирноароматической формах усиливается. Вероятно, на этом этапе указанные изменения носят остаточный характер, являясь результатом интенсивной эмиграции углеводородных компонентов при условии преобладания этого процесса над процессами генерации.

В этой же зоне, на больших глубинах, отвечающих концу газовой — началу жирной стадии метаморфизма, битумоид снова меняет свой структурный облик, на этот раз в сторону нейтрализации, освобождения от кислородсодержащих элементов (групп ОН, С=О и связей С — О в разных химических формах) и снижения степени ароматичности, в частности, за счет уменьшения роли ароматики разных типов замещения в средней молекуле битумоида. Это, вероятно, следствие изменения соотношения между процессами эмиграции и генерации в пользу последнего.

В конце жирной стадии, на глубинах более 3,5 км, по данным ИКС, фиксируется новое преобразование битумоида в сторону «покисления» и ароматизации, что, видимо, следует рассматривать как результат особой активности процессов эмиграции, уводящих наиболее подвижные нейтральные компоненты из органического вещества (см. рис. 35, 36).

Третий этап катагенеза оксисорбосапропланктонитового РОВ соответствует глубине погружения осадков до уровня 5 км, ниже которого мы не располагаем экспериментальными данными.

На этом этапе с ростом метаморфизма ОВ до начала полуантрацитовой стадии в небитуминозной части оксисорбосапропланктонитового РОВ возрастает содержание углерода (до 80—88%) при заметном падении содержаний водорода (до 0,8—3,5%), серы (5%) и азота (до 1,5%). В связи с потерей максимального количества летучих продуктов, сапропланктонитовое и оксисорбосапропланктонитовое органические вещества к началу стадии ПА значительно отличаются по химическому составу и молекулярной структуре. На стадии ПА содержание углерода в РОВ классов F_1—F_2 и OF равно соответственно 76—86 и 78—88%, содержание водорода в обоих случаях не превышает 3,5%. Интенсивность процесса битумообразования обсуждаемого этапа минимальна. По экспериментальным данным, относительно невысокий нефтематеринский потенциал керогена оксисорбосапропланктонитов был, по-видимому, почти полностью израсходован на предыдущем этапе катагенеза.

В результате активной эмиграции битумоидных компонентов, прошедшей на завершающей стадии ГФН, процесс нефтеотдачи по мере дальнейшего погружения осадков значительно ослабляется. Общий ход первично-миграционного процесса в зоне глубин 3,5—5,0 км в принципе аналогичен процессу, характерному для РОВ сапропланктонитов, но проходит менее интенсивно и в более короткий промежуток времени.

По немногочисленным данным можно проследить общую тенденцию изменения состава синбитумоидов оксисорбосапропланктонитового РОВ в интервале глубин 3,5—5,0 км (см. рис. 32, 33). Содержание в РОВ хлороформенного и спиртобензольного битумоидов понижается от 13 до 10% и от 11 до 9% соответственно. С ростом метаморфизма рассеянное ОВ постепенно обедняется углеводородами, смолами и асфальтенами, содержание которых уменьшается соответственно в пределах 7,0—4,5, 6,0—5,0 и 3,5—1,0%.

Под действием факторов метаморфизма происходит «облагораживание» остаточного битумоида, фиксирующееся слабым возрастанием содержания углерода в элементарном составе (от 74—84 до 78—86%). Содержание водорода изменяется по минимальным значениям от 6,5 до 8,5% при постоянном максимальном уровне 11% (см. рис. 34). Доля углеводородов в битумоиде до глубины $\sim$ 4,5 км изменяется в широких пределах. Минимальные содержания УВ возрастают от 27 до 32%, максимальные же понижаются от 86 до 48%. Эти изменения, по-видимому, отражают разнонаправленный характер и пониженную активность процессов генерации и эмиграции углеводородов.

В интервале $\sim$4,5—5,0 км степень алифатичности углеводородной фракции несколько снижается (от 6,0 до 4,0), что может быть связано как с потерей наиболее подвижных углеводородов, так и с метаморфизмом асфальтово-смолистых компонентов. Содержание асфальтенов и смол в групповом составе битумоида понижается соответственно от 18 до 7—8% и от 28—60 до 24—64%.

При рассмотрении результатов исследования газовых компонентов учитывалась не только специфика РОВ, но и литологические особенности пород. Объектом исследования были в основном карбонатные породы нижнекембрийского возраста Иркутского амфитеатра, литология которых позволяет выступать им и в качестве коллекторов нефти и газа и нефтегазопродуцирующих комплексов.

В этом плане особое значение приобретает вопрос сингенетичности газовых компонентов органическому веществу. Основная масса извлекаемых при дроблении породы газов связывается с наличием закрытой, или изолированной, пористости. Если определяющими для пористости глинистых пород являются процессы уплотнения, возникающие при возрастании мощности перекрывающих отложений, то на изменение пористости карбонатных пород они действуют намного слабее, поскольку карбонаты

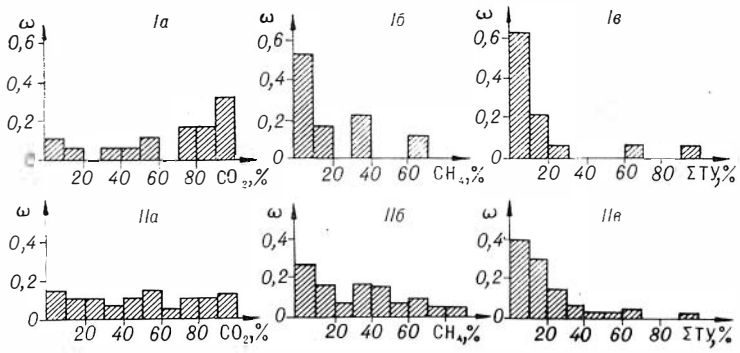


Рис. 37. Распределение двуокиси углерода и углеводородов в составе газовых компонентов нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра.

I — совокупность образцов (Σ=19) с сингенетичным битумоидом; II — совокупность образцов с сингенетичными и эпигенетичными битумоидами.

относятся к группе пород с жесткими связями. На изменение пористости карбонатных пород основное влияние оказывают процессы доломитизации. Процессы поздней доломитизации, происходящие в природе под влиянием гидрогеологических и тектонических факторов, приводят к образованию вторичной пористости, с изолированной частью которой могут быть связаны эпигенетичные органическому веществу газы.

Не располагая критериями оценки сингенетичности и эпигенетичности газовых компонентов рассеянному органическому веществу карбонатных пород, при рассмотрении результатов исследования мы использовали критерии сингенетичности битумоидов при предположении, что в образцах с сингенетичным битумоидом находятся и сингенетичные органическому веществу газы.

Состав сингенетичных газовых компонентов изменяется в довольно широких пределах, но основной объем приходится на двуокись углерода.

Для основной массы образцов в составе сингенетичных органическому веществу газовых компонентов характерно содержание двуокиси углерода 70 — 100%, метана 0 — 10%, его гомологов 0—10 % (рис. 37, *I*). В составе газов некоторых образцов установлено присутствие водорода.

Соотношение газовых компонентов с ОВ целесообразно рассматривать только для категории сингенетичных газовых компонентов. Были рассчитаны $\beta^o_{CO_2}$, $\beta^o_{CH_4}$, $\beta^o_{ТУ}$, отнесенные к единице объема закрытых пор (β^o).

Содержание двуокиси углерода составляет до 6,6 вес.% на органическое вещество (для класса сапропелитов β_{CO_2} не превышает 0,8%). В этом проявляется специфика оксисорбосапропланктонитового РОВ — окисленное в период диагенеза, оно на последующих стадиях преобразования продуцирует повышенное по сравнению с другими генетическими классами количество двуокиси углерода.

Но это, видимо, не единственный источник образования двуокиси углерода. Особенности поровой системы карбонатных пород могут обеспечить и сохранение двуокиси углерода как продукта диагенетического преобразования ОВ.

И наконец, образование двуокиси углерода может происходить при литогенезе самих карбонатных пород.

В дальнейшем представляло бы интерес оценить масштабы проявления перечисленных процессов, приводящих к образованию сингенетичной породе и органическому веществу двуокиси углерода.

Процессы поздней доломитизации, происходящие под влиянием гидрогеологических факторов, могут привести к появлению в закрытых по-

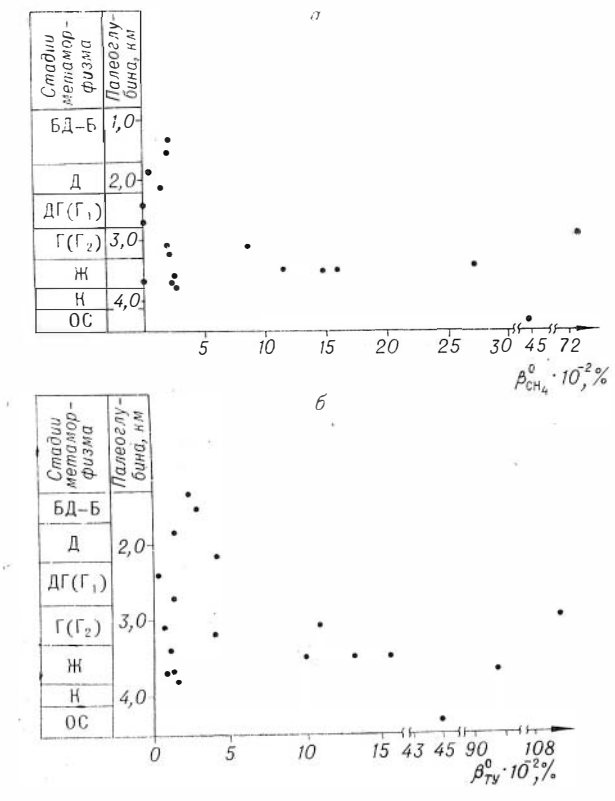


Рис. 38. Изменение величин $\beta^0_{HC_4}$ (*а*) и $\beta^0_{ТУ}$ (*б*) с палеоглубиной погружения.

рах эпигенетичной породе и органическому веществу двуокиси углерода. Последняя, скорее всего, связана и с эпигенетичными породе и органическому веществу углеводородными газами.

С глубиной погружения отложений определенной закономерности в изменении величины β_{CO_2} не наблюдается.

Содержание метана и его гомологов в расчете на $C_{орг}$ соответственно равно 0,0 — 0,6 и 0,005 — 0,9%. Величины $\beta^0_{CH_4}$ и $\beta^0_{ТУ}$ сопоставимы между собой. В этом, видимо, проявляется также специфика окисленных разностей органического вещества по сравнению с обычными сапропелитами. Для них метан не является обязательным компонентом в составе газов, небольшие количества его фиксируются в период проявления главной фазы нефтеобразования и значительные—на более глубоких стадиях преобразования органического вещества.

С глубиной погружения отложений возрастание величины $\beta^0_{CH_4}$ наблюдается в интервале палеоглубин 3,0—3,8 км, отвечающих газовой и жирной стадиям метаморфизма (рис. 38, а). К этому интервалу приурочены и повышенные значения $\beta^0_{ТУ}$ (рис. 38, *б*).

Увеличение в составе газовых компонентов содержания метана и его гомологов на глубинах свыше 3,0 км хорошо согласуется с повышением содержания битумоидов и углеводородов в органическом веществе.

Глава 5

ПЕРВИЧНО-МИГРАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ЛИТОГЕНЕЗА ПОРОД

Генерация углеводородов, происходящая при метаморфизме РОВ, неизбежно сопровождается процессами их первично-миграционного перемещения в поровой системе материнских пород и приводит к частичному выносу углеводородов в пласты-коллекторы.

О реальности интенсивно происходящей первичной миграции жидких и газообразных углеводородов свидетельствуют, прежде всего, рассмот-

ренные выше общие закономерности изменения состава ОВ на последовательных стадиях литогенеза осадков. После этапа максимального насыщения РОВ материнских пород битуминозными компонентами, жидкими и газообразными УВ в зоне проявления главной фазы нефтеобразования при дальнейшем росте глубины (обычно свыше 2,5—3 км) наблюдается постепенное истощение РОВ. В РОВ материнских пород значительно уменьшается содержание газовых компонентов, низкокипящих УВ, высокомолекулярных жидких УВ и асфальтово-смолистых веществ. Это могло произойти только в том случае, если с определенного момента скорость эмиграционной потери углеводородов из материнских пород стала значительно превышать скорость их генерации.

Таким образом, реальность проявления в природных условиях первично-миграционного перемещения углеводородов и выноса значительной их части из материнских пород в коллекторы не может вызывать сомнения. Однако каков механизм этого процесса, в каком фазовом состоянии может происходить перенос углеводородов, на каких этапах литогенеза он начинается и как протекает в дальнейшем, пока недостаточно ясно.

Для изучения первично-миграционных процессов возможно применение различных методов и приемов. Учитывая слабую изученность процесса первичной миграции углеводородов, мы проводили исследования по ряду направлений.

Одно из них — теоретический анализ возможного фазового состояния углеводородов во время первичной миграции на базе полученных экспериментальных данных о составе и количестве углеводородов, содержащихся в закрытых порах материнских пород.

Другое эффективное направление — лабораторное моделирование процесса первичной миграции углеводородов в условиях, максимально приближенных к природным. Проведенная серия экспериментов дает возможность оценить реальность первичной миграции углеводородов в газовой фазе и в воде, насыщенной растворенным газом.

Третье направление по изучению первичной миграции предусматривало разработку специальных методов, позволяющих качественно и количественно оценивать состояние первично-миграционных процессов в природных объектах — в конкретных нефтематеринских породах на последовательных стадиях их литогенеза. В этом направлении выполнены специальные люминесцентные и люминесцентно-микроскопические исследования, позволившие произвести непосредственные наблюдения над развитием первично-миграционных перемещений битумоидов в материнских породах на последовательных стадиях их литогенеза и метаморфизма органического вещества.

В последние годы, кроме того, выполнен значительный объем исследований, позволяющих оценивать состояние первично-миграционных перемещений битуминозных компонентов путем сравнительного изучения состава битумоидов в системе закрытой и открытой пористости материнских пород. Эти исследования дают возможность оценить состояние первично-миграционных перераспределений битумоида в поровой системе каждого отдельно взятого образца материнской породы и вместе с тем охарактеризовать общие закономерности развития первичной миграции УВ в материнских породах на последовательных стадиях погружения осадков.

Процессы генерации, перераспределения и первичной миграции битуминозных веществ (в том числе жидких и газообразных углеводородов) совершаются при погружении осадков одновременно с уплотнением материнских пород при значительной перестройке их поровой системы. Поэтому для выяснения закономерностей распределения в породах различных подвижных компонентов РОВ, установления признаков их сингенетичности, условий и возможного механизма первичной миграции прежде всего

необходимо рассмотреть особенности поровой системы глинистых материнских пород и изменение ее на последовательных стадиях литогенеза.

Особого внимания заслуживает изучение системы не сообщающихся между собой, изолированных или закрытых пор материнских пород. В отличие от сообщающихся открытых пор они всегда содержат заведомо сингенетичные жидкие и газообразные продукты, образовавшиеся при метаморфизме ОВ в данной точке породы. Конечно, закрытые поры не являются таковыми в абсолютном смысле слова. При генерации углеводородов на определенных этапах давление в них достигало критического и происходил выброс части образовавшихся углеводородов в систему открытых пор. Продолжение процесса метаморфизма ОВ приводило к новому пополнению закрытых пор последними порциями генерирующихся веществ. Таким образом, закрытые поры — своеобразные «микроконтейнеры», содержимое которых отражает состав и возможное фазовое состояние последних порций сингенетичных продуктов генерации ОВ к определенному моменту погружения материнской породы.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОСТИ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ПРИ ПОГРУЖЕНИИ ОСАДКОВ

В процессе литогенеза под действием геостатического и геодинамического давлений происходит закономерное уплотнение пород. Основной фактор уплотнения — вес перекрывающих отложений, возрастающий по мере увеличения их мощности [36]. Различные породы по-разному реагируют на уплотнение. Качественная сторона процесса уплотнения хорошо изучена [35, 105, 143, 245, 250, 251, 268]. Наибольшее уплотнение испытывают пластичные породы. Глинистые породы относятся к категории пород с пластичной связью, в которых распределение и соотношение пор различного размера зависит от соотношения частиц различных размеров и плотности их укладки.

В настоящее время установлено, что большая часть глинистых частиц имеет пластинчатую или чешуйчатую форму. Формирование микроструктуры глинистого осадка происходит в основном на стадии илов.

В процессе диагенеза строение может значительно изменяться, но основные первоначальные черты микроструктуры осадка сохраняются. Илы представляют собой малосвязанные осадки, содержащие до 80—95% воды. Уплотнение илов [217] происходит в два этапа: при свободном осаждении на дно бассейна (когда происходит перемещение частиц фазы в растворе) и под давлением вышележащих осадков (когда происходит отжимание самой воды из осадка).

Максимально влажные глинистые породы уплотняются под действием нагрузки постепенно. Вначале вода выжимается из породы; частицы породы находятся под всесторонним гидростатическим сжатием. Затем нагрузка переходит на твердые частицы, и пористость достигает значений, характерных для данной нагрузки.

В процессе литогенеза пористость глинистых пород снижается от 85—60 до 1% и менее.

Количественная зависимость пористости и плотности глинистых пород от глубины залегания рассматривается в ряде работ [35, 166, 193, 226, 250, 268].

Г. М. Авчян и М. Л. Озерская [1, 2], рассматривая закономерности уплотнения осадочных пород с глубиной, пришли к выводу, что математическому выражению поддается только закономерность изменения общей пористости глинистых пород под действием геостатического давления. Влияние этого давления и процессов заполнения пор при цементации

и перекристаллизации веществ, выпадающих из водных растворов, по мнению авторов, не подчиняется каким-либо закономерностям.

Большое влияние на характер изменения с глубиной общей пористости глинистых пород оказывает их минералогический состав и условия осадконакопления, последние обусловливают величину абсолютной пористости.

Открытая пористость глинистых пород подчиняется тем же законам изменения с глубиной, что и общая пористость.

Большой фактический материал накоплен по исследованию открытой и эффективной пористости песчаных и песчано-алевритовых пород [11, 235].

Открытая пористость глинистых пород не является объектом самостоятельного изучения, сведения об изменении ее можно почерпнуть из работ о факторах, влияющих на улучшение или ухудшение коллекторских свойств пород.

Характеристика собственно закрытых поровых систем глинистых пород, несмотря на то, что для них, по сравнению с другими породами, в большей степени свойственна закрытая пористость, в исследовательской практике почти не используется. Это часто служит основанием для сомнения в существовании закрытой, или изолированной, пористости в глинистых породах.

Первые исследования закрытой пористости глинистых пород были проведены на материале мезокайнозойских отложений Западно-Сибирской низменности [50, 129, 205]. Для исследуемых образцов определялась по общепринятым методикам общая и открытая пористость, плотность. Закрытая пористость определялась по разности между общей и открытой. Полученный экспериментальный материал был подвергнут линейному корреляционному анализу.

Установленные закономерности изменения плотности, общей и открытой пористости с глубиной погружения отложений подтвердили ранее высказанные исследователями мнения.

В литературе нет конкретных данных о влиянии ОВ в породе на пористость и характер взаимосвязи между порами.

Анализ зависимости пористости от содержания в породе органического вещества показал, что общая и открытая пористость связаны с ним обратно пропорциональной зависимостью. Из этого следует, что обогащенность породы органическим веществом благоприятно сказывается на экранирующих свойствах глинистых отложений.

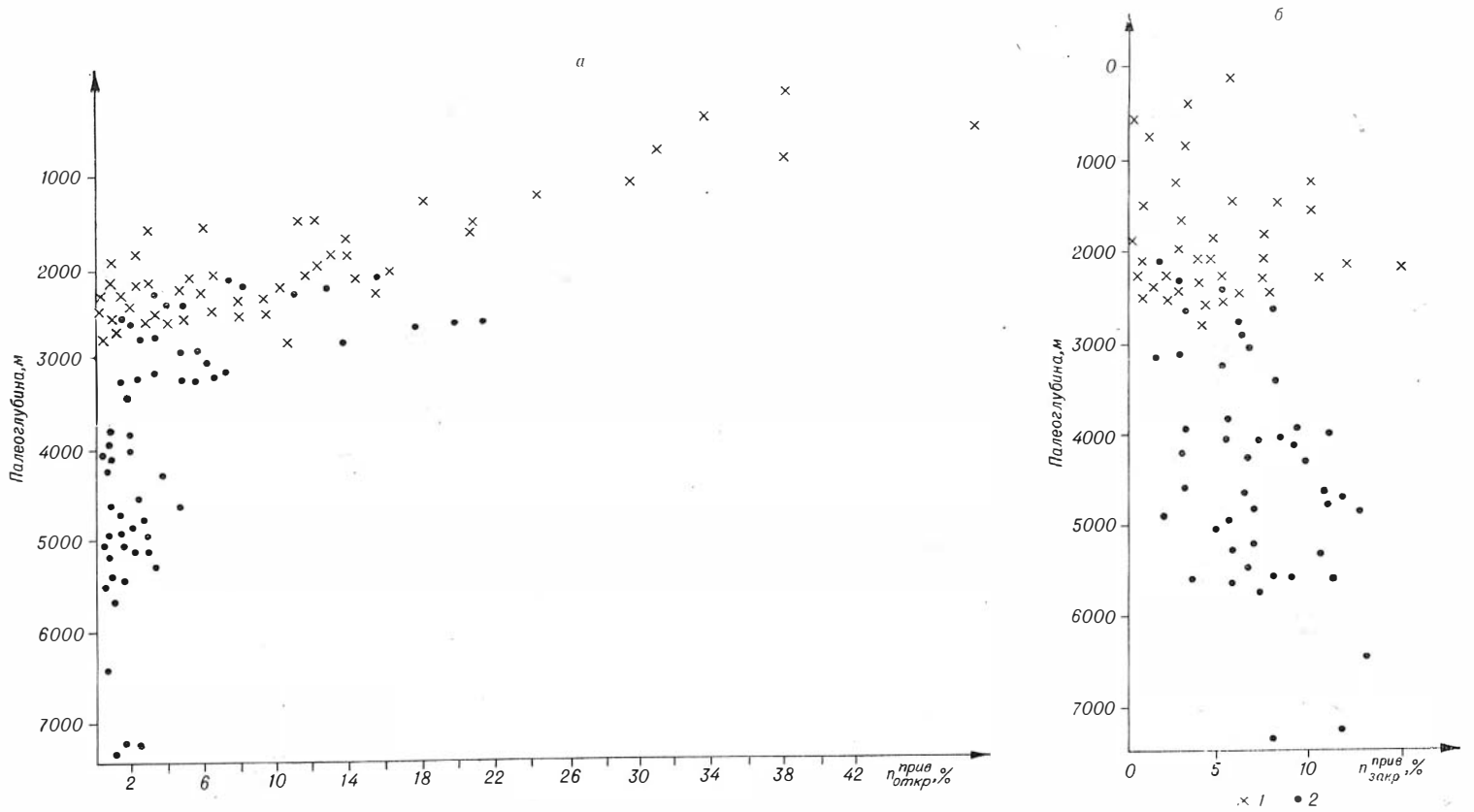
В противоположность общей и открытой пористости закрытая пористость глинистых пород не зависит от глубины погружения отложений, ведет себя автономно, подчиняясь иным законам. (Коэффициент корреляции между величиной закрытой пористости и глубиной погружения отложений равен — 0,4, при уровне значимости 0,05 гипотеза о равенстве коэффициента корреляции нулю принимается при $r < 0{,}26$.)

Величина закрытой пористости находится в тесной зависимости от содержания в породе ОВ. Связь между закрытой пористостью и долей ее в общей и органическим веществом положительна (коэффициенты корреляции соответственно 0,49 и 0,60).

Содержащееся в породе органическое вещество следует рассматривать как цементирующее начало, влияющее на взаимосвязь между порами.

Изученная коллекция аргиллитов (77 образцов) мезокайнозойского возраста по Западно-Сибирской низменности охватывала широкий диапазон глубин (148—2800 м).

Представляло интерес проследить наметившиеся закономерности в поведении пористости на бо́льших, чем в Западной Сибири, глубинах погружения отложений. Таким объектом послужила коллекция аргиллитов из угленосных отложений среднего карбона Донбасса. Современная


а
б
Палеоглубина, м
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
2
6
10
14
18
22
26
30
34
38
42
$n^{прив}_{откр}$, %
0
5
10
$n^{прив}_{закр}$, %
1
2

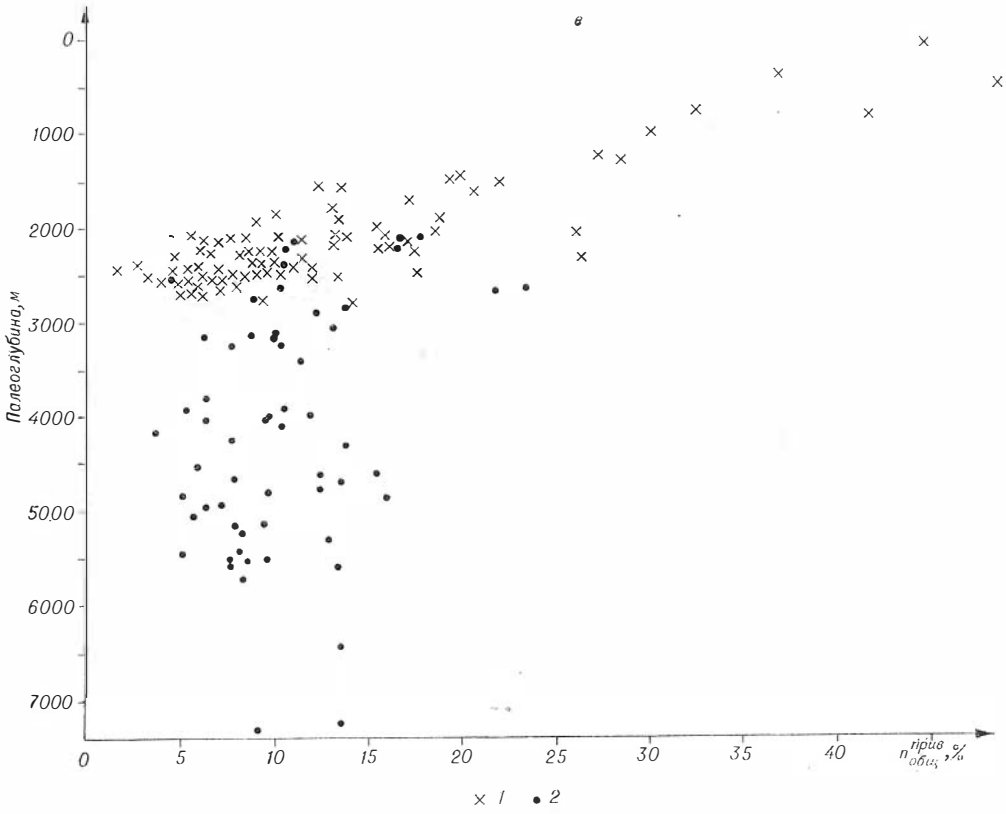


Рис. 39. Изменение величин коэффициентов приведенной открытой (*а*), закрытой (*б*) и общей (*в*) пористости с глубиной погружения глинистых отложений.

Аргиллиты: *1* — мезозойского возраста Западно-Сибирской низменности, 2 — угленосных отложений среднего карбона Донбасса.

глубина залегания исследованных образцов изменяется в интервале 84,0—1464,5 м, тогда как их палеоглубины соответствуют 2100—7400 м.

Коллекция аргиллитов Донбасса не только дополняла по глубине коллекцию Западно-Сибирской низменности, но в интервале палеоглубин 2100—2800 дублировала ее.

Суммарная коллекция образцов охватывала широкий диапазон палеоглубин погружения от 148 до 7400 м. Такая глубина погружения могла сказаться не только на изменении состояния поровой системы, но и на структуре самой породы. В связи с этим было целесообразно перейти от коэффициентов пористости к коэффициентам приведенной пористости.

Прежде чем обратиться к палеоглубинам погружения исследованных образцов, было рассмотрено изменение величины коэффициентов приведенной пористости (общей и открытой) от современной глубины залегания. Установить какой-либо зависимости не удалось — в небольшом интервале залегания современных глубин находится широкий диапазон значений общей и открытой пористости.

Картина совершенно меняется, если обратиться к палеоглубине. В этом случае наблюдается снижение общей и открытой пористости с глубиной погружения отложений. Отсюда следует, что изменение структуры аргиллитов с глубиной погружения отложений происходит необратимо. Это явление отмечали многие исследователи — будучи сжата, уплотненная глина при снятии нагрузки не принимает своего первоначального объема. Об этом свидетельствует и сопоставимая величина коэффициентов приведенной открытой и закрытой пористости глинистых пород Западной Сибири и Донбасса (рис. 39, *а*, *б*) при одинаковой глубине их погружения.

Открытая приведенная пористость глинистых пород в исследованном интервале глубин снижается от 48,4 до 0,3%. Резкое снижение ее происходит примерно до 3500 м; в интервале глубин 3500—7400 м значения коэффициентов приведенной открытой пористости 4,7—0,3%, и ярко выраженной тенденции к уменьшению пористости не наблюдается (см. рис. 39, *а*).

На глубинах свыше 3500 м глинистые породы выходят из зоны протекания главной фазы нефтегазообразования [39, 51, 124, 127, 197] и процесса гидрослюдизации монтмориллонита [139, 280]. В результате этого глинистые породы достигают предельной величины сжатия. При дальнейшем возрастании литостатического давления наблюдается лишь незначительное снижение коэффициента приведенной открытой пористости.

Коэффициент приведенной закрытой пористости глинистых пород (см. рис. 39, *б*) не зависит от глубины залегания отложений. Намечается даже некоторая тенденция роста величины коэффициента приведенной закрытой пористости на глубинах свыше 3000 м.

С ростом глубины погружения отложений, при значительном уменьшении открытой пористости, закрытая начинает играть все большую роль в общей, или абсолютной, пористости, составляя иногда до 97% от нее. Вследствие этого рост глубины погружения свыше 3000—3500 м менее отчетливо сказывается на поведении общей пористости (рис. 39, *в*).

Таким образом, исследования показали, что при погружении глинистых пород на глубину до 3000—3500 м происходит резкое снижение открытой пористости, тогда как их закрытая пористость от глубины погружения не зависит. На глубинах свыше 3500 м открытая пористость глинистых пород изменяется в узком интервале значений, а коэффициент приведенной закрытой пористости несколько возрастает.

Общая, или абсолютная, пористость, будучи суммарным выражением открытой и закрытой пористости, повторяет с глубиной закономерности поведения основной составляющей.

На глубинах до 3500 м наблюдается снижение общей пористости за счет уменьшения открытой; на глубинах свыше 3500 м намечается некото-

рая стабилизация в изменении величины общей пористости вследствие преобладания в ней закрытой.

Однако система закрытых пор не является неизменной, установившейся раз и навсегда. Изменение состава битуминозных и газовых компонентов в закрытых порах при росте глубины погружения отложений [124] дает основание говорить о процессе неоднократного перезакрытия пор. К этому могут привести как различные структурно-минералогические изменения самих пород, так и изменение фазового состояния флюидов в системе закрытых пор.

При интенсивном процессе битумо- и газообразования давление флюидов в системе закрытых пор может резко возрасти и при превышении величин литостатического давления привести к их разрыву. Возможно, что в фазовом состоянии флюидов в закрытых порах глинистых пород кроется одна из причин независимости величины закрытой пористости от литостатического давления.

ВОЗМОЖНОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ФЛЮИДОВ В ПОРОВОЙ СИСТЕМЕ УПЛОТНЯЮЩИХСЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Вопрос о возможном фазовом состоянии флюидов в системе закрытых пор глинистых пород чрезвычайно важен для понимания процесса первичной миграции, но до последнего времени он не привлекал к себе должного внимания.

Газовые компоненты — не только наиболее подвижны из всех продуктов преобразования РОВ, но и легче других реагируют на изменение физико-химических условий окружающей среды. Фазовое состояние смеси легких углеводородов, извлекаемой из породы в лабораторных условиях, обычно нельзя экстраполировать на глубинные условия, при которых смесь пропана, бутана, пентана, как правило, должна находиться в жидком состоянии. Строго говоря, в условиях пласта под термином «газовые компоненты» следует подразумевать только ту часть, которая при пластовых условиях будет находиться в газовой фазе*.

Теоретическое рассмотрение вероятных форм первичной миграции было проведено А. Э. Конторовичем и С. Г. Неручевым. Приближенная оценка масштабов газопродуктивности ОВ и вероятного количества воды, отжимаемой из глин при уплотнении, позволили им выполнить схематические теоретические построения и придти к заключению, что форма первичной миграции зависит от содержания и типа находящегося в породе ОВ. При содержании его в породе менее 2% преобладающей формой первичной миграции является водный раствор. В отложениях, обогащенных ОВ, возможна миграция в газовой фазе [122, 125, 126, 162].

О вероятной форме первичной миграции углеводородов можно судить также по давлению и фазовому состоянию флюидов, заполняющих закрытые поры глинистых пород.

Экспериментальное изучение этих параметров существующими методами невозможно — отсюда неизбежность и необходимость попыток решения задачи с помощью косвенных, расчетных методов.

Был предложен такой метод [150], основанный на принципе последовательного приближения, широко применяемом в физической химии при решении задач из области фазовых равновесий в системе жидкость — газ.

---

* В других разделах работы термин «газовые компоненты» употребляется для обозначения всей суммы легких углеводородов — от метана до пентана.

Предпосылкой для обоснования данного метода расчета явилась возможность определения химического состава и количества газа, приходящегося на единицу объема закрытых пор образца [201, 205].

При проведении расчета предполагается руководствоваться неравенством

$$P_{пл} \leqslant P_{з.п} \leqslant P_{лит}, \quad (1)$$

где $P_{пл}$ — пластовое давление, т. е. давление в открытых порах, атм; $P_{з.п}$ — давление флюидов в закрытых порах, атм; $P_{лит}$ — литостатическое давление, атм, и использовать следующие параметры:

V_0 — объем газа в см³ (при 0°С и 760 мм рт. ст.), извлекаемого в лабораторных условиях из 1 см³ закрытых пор образца; $У_{CO_2}$, $У_{N_2}$, $У_{CH_4}$, $У_{C_2H_6}$ — состав извлекаемого газа, где $У$ — мольные доли компонентов; H — глубина отбора образца, м; $T_{пл}$ — пластовая температура, °К.

Специфическая особенность предлагаемого расчетного метода — несоответствие объемов информации о газовых и жидких составляющих закрытых пор.

В отношении газовых компонентов исследователь располагает необходимой информацией — количеством и составом газа, приходящегося на единицу объема закрытых пор. В настоящее время начаты работы по определению количества и группового состава битумоидов в закрытых порах глинистых пород [176]. Вопрос определения воды в закрытых порах требует специальной разработки. При современном уровне изученности вопроса предлагаемый метод должен предусматривать широкий диапазон возможной степени заполнения объема закрытых пор водой от 0 до 100%.

Ввиду отсутствия информации о содержании воды в закрытых порах глинистых пород и о ее солевом составе * в большинстве случаев предлагаемый метод позволит определить лишь границы интервала возможных значений давления в закрытых порах ($P_{з.п}$) и соответствующих значений соотношения между объемами газовой и жидкой фаз в единице объема закрытых пор $\left(V^{г}_{з.п} : V^{ж}_{з.п}\right)$. В единичных случаях метод позволит дать точные характеристики этих параметров.

Возвращаясь к (1), следует отметить, что $P_{пл}$ обычно мало отличается от гидростатического, равного 0,10—0,12 H атм и в 2—3 раза уступает по величине литостатическому давлению ($P_{лит}$), обусловленному мощностью и плотностью вышележащих отложений [111, 112].

Вопрос о возможных соотношениях между $P_{лит}$ и давлением флюидов, заполняющих поровое пространство пород, рассматривался неоднократно [111, 253].

Р. Керн и А. Вайсброд предложили формулу

$$P_{ждк} = \lambda P_{лит}, \quad (2)$$

где $P_{ждк}$ — давление жидкости, заполняющей поры и трещины породы; λ — коэффициент, меняющийся от 0 до 1.

При пластической деформации пород интервал колебаний уменьшается

$$\lambda = 0{,}33—1{,}0.$$

Р. Керн и А. Вайсброд [111] отмечают, что «коэффициент λ может быть равен 1,0 в закрытых системах — давление в жидкости равно давлению в горной породе». В открытых же порах по величине $P_{пл}$ в изученном интервале глубин преобладают значения $\lambda = 0{,}3—0{,}4$, что легко объясняется

* Можно ориентировочно судить о солевом составе воды в закрытых порах глинистых пород по данным о составе пластовых вод и вод, отжимаемых из образцов пород.

за счет различия в величине плотности столба воды и вышележащих пород [111, 212].

В закрытом поровом пространстве при погружении пласта в процессе седиментации могут возникнуть давления, значительно превышающие величину $0{,}10—0{,}12\ H$ атм, поскольку коэффициенты температурного расширения пластовых жидкостей (вода, нефть) на порядок выше, чем у вмещающих пород [253]. Проведенный ориентировочный расчет показал, что за счет этого эффекта градиент увеличения давления в закрытом поровом пространстве достигает значений порядка 23,5 атм на 100 м глубины, т. е. не уступает увеличению $P_{лит}$ с глубиной ($\lambda \approx 1{,}0$).

Для районов же с повышенным значением геотермического градиента величина λ может превышать 1,0, как показывает элементарный расчет по формуле Э. Б. Чекалюка [253].

Таким образом, существующие теоретические представления позволяют считать (1) правомочным, причем если в отношении нижнего предела не высказывается сомнений, то в отношении верхнего предела нет полной ясности, особенно для районов с высокими геотермическими градиентами.

Интересно сопоставить (1) с фактическим материалом по изучению открытой и закрытой пористости аргиллитов, приведенным в предыдущем разделе. С глубиной общая пористость аргиллитов убывает за счет уменьшения открытой пористости. Величина закрытой пористости не зависит от глубины их погружения, поэтому доля закрытых пор в общей пористости растет.

С одной стороны, этот факт подтверждает превышение величины $P_{з.\,п}$ над $P_{пл}$ (иначе объем закрытых пор уменьшался бы с глубиной подобно открытой пористости). С другой стороны, если справедлива схема Э. Б. Чекалюка [253], то в условиях Западной Сибири при высоких значениях геотермического градиента могло бы иметь место возрастающее с глубиной превышение $P_{з.\,п}$ над $P_{лит}$, что неизбежно вызывало бы деформацию закрытых пор.

Возможны следующие варианты такой деформации: 1) преобладает деформация закрытых пор без разрыва, выражающаяся в увеличении их объема; 2) преобладает дизъюнктивная деформация закрытых пор, выражающаяся в постоянном соединении их с системой открытых пор; 3) промежуточный вариант — деформации без разрыва и деформации с разрывом развиты примерно одинаково; 4) преобладают кратковременные дизъюнктивные деформации (выброс избыточного количества флюида с последующим залечиванием разрыва); 5) переход части открытых пор в систему закрытой пористости и встречный переход части закрытых пор в систему открытой пористости при дизъюнктивных деформациях.

Оба первых варианта противоречат фактическим данным, поскольку первый предусматривает систематическое увеличение, а второй — уменьшение закрытой пористости с глубиной. Третий вариант мало вероятен. Что касается четвертого варианта, то здесь нет противоречий с фактическим материалом, но сама модель периодических деформаций предусматривает периодическое выравнивание $P_{з.\,п}$ с $P_{лит}$ или даже падение $P_{з.\,п}$ до $P_{пл}$. Наконец, на фоне неуклонного уменьшения общего объема открытых пор с глубиной возможны явления встречного перехода. Пятый вариант, как и четвертый, вполне согласуется с фактическими данными по изменению пористости глинистых пород с глубиной. Исходя из этого, авторы считают возможным принять верхний предел неравенства (1) для расчетов по предлагаемому методу.

Однако следует иметь в виду, что моменты периодического «выброса» избыточного количества флюида из закрытых пор в систему открытой пористости, имеющую сообщение с коллектором, несомненно, сопровождались кратковременным превышением давления в закрытых порах ($P_{п.з}$)

над литостатическим давлением. Процессы изменения пористости глинистых пород при литогенезе, изменение соотношения между закрытой и открытой пористостью, возможные процессы встречных переходов порового объема из одной системы в другую — теснейшим образом связаны с процессами первичной миграции и колебаниями давления и фазового состояния флюидов в порах.

При таком подходе первичная миграция углеводородов должна рассматриваться как результат сложного взаимодействия большого числа факторов внешнего и внутреннего порядка. К последним, в первую очередь, следует отнести процессы генерации углеводородов, которые неизбежно нарушают фазовое равновесие в поровой системе, процессы гидрослюдизации монтмориллонита [139, 214, 280] и другие явления. К внешним факторам следует отнести изменение давления и температуры, что, в свою очередь, связано с геолого-тектоническим режимом района.

Геологические процессы погружения и подъема отложений редко протекают однозначно. Возможны остановки и движения обратного знака. Это означает, что оба предела (1) и связанная с ними величина $P_{з.п}$ контролируются геолого-тектонической обстановкой. Поэтому к моментам наиболее напряженной тектонической деятельности должны быть приурочены процессы резких колебаний давления и температуры в поровой системе, которые, в свою очередь, должны активизировать процессы изменения фазового состояния флюидов и процессы первичной миграции.

Как уже указывалось, вопрос о формах первичной миграции тесно связан с вопросом о фазовом состоянии флюидов в поровом пространстве. В этом плане более ценная информация о предполагаемых формах первичной миграции может быть получена при изучении фазового состояния флюидов в системе закрытых пор, ввиду ее бо́льшей автономности и консервативности по отношению к внешним факторам.

При рассмотрении фазового состояния флюидов в закрытых порах глинистых пород на данном этапе можно ограничиться следующими возможными системами: 1) закрытые поры заполнены жидкостью; весь газ, извлеченный из закрытых пор образца, находился в растворенном состоянии. В этом случае жидкой фазой может служить: а) вода с известным солевым составом, б) смесь битуминозных веществ, типа нефти (в частном случае — смесь легких углеводородов), в) совместное существование двух перечисленных выше жидких фаз; 2) закрытые поры заполнены газом. Весь газ, извлеченный из закрытых пор образца, находился в свободном состоянии; 3) в закрытых порах часть объема $\left(V^{г}_{з.п}\right)$ заполнена свободным газом, остальная часть $\left(V^{ж}_{з.п}\right)$ — жидкостью. В данном случае в закрытых порах может иметь место одна из систем: а) двухфазная система — газ+вода, б) двухфазная система — газ+смесь битуминозных веществ, типа нефти, в) трехфазная система — газ+вода+смесь битуминозных веществ, типа нефти *.

В соответствии с тремя типами рассмотренных выше систем, расчеты предусматривается проводить в три стадии.

На первой стадии предполагается, что весь газ, извлеченный из закрытых пор образца, находился в растворенном состоянии. В качестве растворителя чаще всего принимается вода (система 1, *а*). Подсчитывается $P_{нас}$ — давление насыщения воды газом [154, 155]. При $P_{нас} < P_{пл}$ считается, что предположение подтвердилось, в закрытых порах образца в пластовых условиях имела место только жидкая фаза. Для таких образцов расчеты на этой стадии заканчиваются. При высоких значениях давления насыщения воды газом, $P_{нас} > P_{пл}$ и $P_{нас} > P_{лит}$, а также при

* В вариантах *б* и *в* как частный случай могут иметь место двухфазная и трехфазная системы, в которых вместо смеси битуминозных веществ (типа нефти) присутствуют жидкие легкие углеводороды — пропан, бутан, пентан и др.

наличии данных о количестве и групповом составе битумоидов в закрытых порах глинистых пород [176] необходимо произвести расчет для систем 1, *б* и 1, *в*. Для выбора констант фазового равновесия компонентов, при расчете давления насыщения битумоидов газом, с некоторой долей условности можно руководствоваться данными о растворимости газов в нефтях [6, 72, 212].

Если и для систем 1, *б* и 1, *в* будут получены высокие значения $P_{нас}$ ($P_{нас} > P_{пл}$; $P_{нас} > P_{лит}$), можно уверенно предполагать, что в закрытых порах породы существует свободная газовая фаза. Аналогичный вывод может быть сделан и при получении высоких значений давления насыщения воды газом (система 1, *а*) при отсутствии в закрытых порах битумоидов. Следует оговориться, что в случае высокого содержания в газовой смеси пропана, бутана и пентана и других углеводородов необходим дополнительный расчет, который подтвердил бы, что газовая смесь, извлеченная из закрытых пор образца, при пластовой температуре и в интервале давлений $P_{пл} \div P_{лит}$ не переходит в двухфазное состояние.

В противном случае возможны частные случаи* систем 1, *б* и 1, *в*, когда при отсутствии битумоидов жидкая углеводородная фаза представлена в основном легкими углеводородами, а свободной газовой фазы в закрытых порах породы нет.

На второй стадии делается противоположное предположение — об отсутствии жидкой фазы в закрытых порах образцов (система 2). Подсчитывается $P^{г}_{з.п}$ — давление в закрытых порах в предположении, что они заполнены только свободным газом. При $P^{г}_{з.п} \geqslant P_{лит}$ считается, что предположение подтвердилось. Для таких образцов расчеты на этой стадии заканчиваются.

Для образцов, которые нельзя отнести к системе типа 1 (в закрытых порах нет свободной газовой фазы) и к системе типа 2 (в закрытых порах нет жидкой фазы) выполняется третья стадия расчетов. На этой стадии предполагается, что в закрытых порах породы часть объема занята свободной газовой фазой ($V^{г}_{з.п}$), остальная часть занята жидкостью ($V^{ж}_{з.п}$), которая может быть представлена водой (система 3, *а*), битумоидами (система 3, *б*). В закрытых порах могут иметь место и две жидкие фазы (система 3, *в*).

Последовательно принимаются различные соотношения между объемами газовой и жидкой фаз в единице объема закрытых пор $V^{г}_{з.п} : V^{ж}_{з.п}$ Например, $V^{г}_{з.п} : V^{ж}_{з.п} = 0{,}1;\ 0{,}2;\ 0{,}3;\ \ldots$ и т. д. Для каждого соотношения вычисляется значение $P_{з.\,п}$. В результате может быть получена серия значений $P_{з.\,п}$, как функции соотношения $V^{г}_{з.п} : V^{ж}_{з.п}$ для разного рода систем (3, *а*; 3, *б*; 3, *в*).

В соответствии с (1) область наиболее вероятных значений $V^{г}_{з.п} : V^{ж}_{з.п}$ ограничивается интервалом, в пределах которого

$$P_{пл} \leqslant P_{з.п} \leqslant P_{лит}.$$

Выполненные предварительные расчеты величины $P_{нас}$ в закрытых порах глинистых пород палеозойских отложений Прибалтики с небольшим содержанием $C_{орг}$ ($< 0{,}5\%$) показали на глубине их погружения до 1,5—2 км низкую насыщенность воды газом. Полученные значения $P_{нас}$ оказались существенно меньше $P_{пл}$. Все газовые компоненты в этом случае полностью растворены в воде. При таком соотношении первичная миграция углеводородов может происходить только в водно-растворенном состоянии. Другие соотношения наблюдаются в целом ряде образцов

* Специфика этих «частных случаев» заключается в том, что газовое состояние смеси легких углеводородов, извлекаемой в лабораторных условиях из закрытых пор образца, невольно экстраполируется и на глубинные условия.

мезозойских пород Западно-Сибирской низменности, содержащих повышенное количество сапропелевого РОВ (до 8—12%). Они содержат значительное количество газа. Обогащенность состава газа, приуроченного к сапропелевому типу ОВ, пропаном, бутаном и пентаном позволяет утверждать, что на ДГ — Г стадиях метаморфизма ОВ в зоне глубин до 3 км даже без учета битумоидов в закрытых порах пород обязательно присутствует жидкая углеводородная фаза (частные случаи систем 1, *б*; 1, *в*; 3, *б*; 3, *в*).

Однако присутствие свободной газовой фазы в закрытых порах глин в этом случае также не подтверждается.

Расчет величины $P^{г}_{з.п}$ по большому количеству образцов мезозойских глин Западной Сибири показал, что значение $P^{г}_{з.п}$ всегда существенно ниже величины $P_{пл}$, т. е. система 2 пока нигде не была зафиксирована. Следовательно, сразу после осуществления главной фазы нефтеобразования, свободной газовой фазы в системе закрытых пор материнских пород, по-видимому, не остается. Это, конечно, не означает, что первичная миграция в газовой фазе никогда не могла иметь места в природных условиях. Возможно, что зафиксированные значения $P^{г}_{з.п}$ могут оказаться значительно ниже максимально вероятных значений $P^{г}_{з.п}$, имевших место в геологическом прошлом, к тому же в условиях более низких значений $P_{лит}$.

В то же время полученные результаты для ряда образцов из разреза Западной Сибири позволяют уверенно утверждать о возможности первичной миграции углеводородов в жидкой углеводородной фазе. Достоверность предлагаемого метода, несомненно, возрастет, если удастся решить ряд задач теоретического и экспериментального характера: 1) определение количества воды, приходящегося на единицу объема закрытых пор; 2) влияние специфических свойств связанной воды [28] на установление фазового равновесия между жидкостью и газом в закрытых порах; 3) изучение сорбционных возможностей глинистых пород по отношению к углеводородным газам в пластовых условиях.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРВИЧНОЙ МИГРАЦИИ БИТУМОИДОВ В ПОРОДАХ МЕТОДАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ БИТУМИНОЛОГИИ

Люминесцентно-микроскопический метод позволяет изучать распределение органического вещества и его битумоидных компонентов в породах с ненарушенной структурой. Помимо качественной характеристики ОВ, он позволяет наблюдать закономерности распределения битумоидов в поровой системе и судить об их автохтонности или аллохтонности относительно данного участка породы.

Разделение битумоидов хроматографией на бумаге [75] использовалось для более детального сравнения их группового состава, а также для оценки углеводородного состава масел. Возможность исследования микроколичеств (10^{-3}—10^{-4} г) битумоидов устранила необходимость трудоемкого предварительного выделения их; как правило, исходным материалом служили хлороформенные экстракты (или капиллярные вытяжки) битумоидов, полученные обычными методами люминесцентного анализа (навески породы 2—4 г).

Для характеристики ароматических углеводородов снимались тонкоструктурные (квазилинейчатые) спектры люминесценции (при t=—196°С), позволившие идентифицировать целый ряд индивидуальных полициклических углеводородов.

По изученному материалу в диапазоне палеоглубин от нескольких сотен метров до 8—9 км возможно выделение основных глубинных зон,

отличных по характеру катагенетического преобразования и перераспределения в породах битумоидных компонентов РОВ.

Первая (верхняя) зона отвечает буроугольной, буроугольно-длиннопламенной и частично длинно-пламенной стадиям катагенеза, соответствующая глубина максимального погружения от 100—200 до 1800—2000 м. Люминесцентно-петрографические наблюдения позволили констатировать, что уже на ранних стадиях катагенеза при погружении осадка на глубины, не превышающие 1100—1300 м, происходит дифференциация захороненного органического вещества. Отдельные фрагменты и сгустки РОВ неподвижно закрепляются в точках захоронения и претерпевают морфологические изменения, связанные с процессами уплотнения осадков при их литификации. В люминесцентных шлифах наблюдаются фрагменты захороненного ОВ, зафиксированные в точке их выпадения и не способные к перемещению в результате катагенетических преобразований (кероген). Наиболее сильно сорбируемые битумоидные продукты преобразования органического остатка находятся в пределах «структурного скелета» захороненной частицы и не образуют самостоятельных скоплений в поровом пространстве пород. Другая часть более подвижных битумоидных компонентов в результате катагенетических превращений приобретает способность перемещаться и заполняет поровое пространство породы, дифференцируясь в нем в зависимости от капиллярных свойств вмещающей среды и собственных физико-химических особенностей.

На начальном этапе катагенеза сапропланктонитовое ОВ — рыхло упакованная хаотично-комковатая масса с коричневой либо светло-желтой окраской в ультрафиолетовых лучах в зависимости от особенностей исходного органического материала и интенсивности его диагенетического окисления. Размеры комочков РОВ обычно соответствуют размерам минеральных включений породы. На фоне бесструктурно-комковатой массы РОВ нередко наблюдаются фрагменты, сохранившие элементы структуры захороненного материала. Это обрывки водорослей с чрезвычайно яркой светло-желтой люминесценцией, ветвисто-угловатые черные обломки хитинового материала. Все поровое пространство породы равномерно насыщено битумоидом сложного состава, создающим своеобразный светящийся «общий фон» с множеством самых разнообразных оттенков: голубоватых, желтоватых, серых, зеленоватых, молочно-белых и др. Равномерность распределения подвижных битумоидных веществ в поровой системе пород — характерная особенность раннего этапа катагенеза. При этом обращает на себя внимание тот факт, что концентрация органического вещества и минеральный состав не оказывают заметного влияния на равномерность распределения подвижных продуктов. Нарастание содержания РОВ в породе обусловливает повышение интенсивности свечения «общего фона» и яркости отдельных структурных деталей породы: комочков керогена, включений кластического материала, покрытых пленкой битумоида и т. п. При содержании органического углерода в породе ниже кларкового общая интенсивность свечения всей массы породы снижается, в результате чего детали ее строения становятся плохо различимыми. Таким образом, в верхней части зоны раннего катагенеза (до глубин максимального погружения 1300—1500 м) процесс генерации битумоидов сопровождается выделением наиболее подвижных их компонентов в поровое пространство во всех литологических разностях пород. Заметной дифференциации битумоидных компонентов в поровой среде не наблюдается.

При погружении пород на глубину 1500—2000 м на морфологии керогена и битумоида начинают сказываться процессы уплотнения. Комочки керогена формируются в мелкие линзочки, ориентированные субпараллельно слоистости. На фоне комковато-бесструктурной основной массы сапропелевого вещества резче проступают фрагменты детрита. Распределение битумоида в поровом пространстве продолжает оставаться равно-

мерным. Качественно новым для этого этапа является появление скоплений флюидов, которые под ультрафиолетовым микроскопом просматриваются в виде голубоватых расплывчатых пятен, скрывающих на участках своего сосредоточения детали строения породы. Миграционной способностью на первом этапе катагенетического преобразования РОВ обладают в основном компоненты низкомолекулярных масляных фракций, присутствие которых в скоплениях мигрирующих флюидов и обусловливает появление голубоватых оттенков свечения. Асфальтово-смолистые компоненты битумоида остаются на месте своего возникновения (в пределах «скелета» керогена), придавая последнему тот или иной оттенок свечения в зависимости от типа сапропелевого вещества.

Таким образом, люминесцентно-микроскопическими наблюдениями констатируется на начальном этапе нефтеобразования возникновение подвижных продуктов преобразования РОВ и их перемещение в поровое пространство породы, сопровождающееся к концу этого этапа постепенным накоплением и формированием локальных скоплений наиболее миграционноспособных компонентов.

Более четко различия в составе битумоидов фиксируются по люминесцентно-цветовым характеристикам капиллярных вытяжек их хлороформенных и спиртобензольных экстрактов. Полученный фактический материал, характеризующий зону раннего катагенеза, может быть разделен на три основных группы. Первая представлена капиллярными вытяжками черного цвета как хлороформенного, так и спиртобензольного экстрактов. Вторая группа включает хлороформенные капиллярные вытяжки коричневого цвета (до светло-коричневых тонов) и темно-коричневые — спиртобензольные. Наконец, битумоиды третьей группы — светло-желтые (до оранжево-желтого) хлороформенные капиллярные вытяжки и черно-коричневые — спиртобензольные.

По данным люминесцентно-битуминологического анализа, содержание битумоидов первой группы в зависимости от концентрации органического углерода в породах колеблется в широких пределах: хлороформенного — 0,005—1,85% и спиртобензольного — 0,001—0,8% при постоянном преобладании хлороформенного экстракта. В групповом составе хлороформенного битумоида отмечается высокое (до 40—60%) содержание асфальтенов (что и определяет цвет капиллярной вытяжки) при незначительном содержании масляной фракции. Своеобразие люминесцентных характеристик битумоидов этой группы обусловлено в значительной мере спецификой захороненного органического материала и определенными фациальными условиями, способствующими его накоплению. Органическое вещество выделенной группы характерно для силурийских и ордовикских отложений Прибалтики, доманикоидных отложений верхнего девона Башкирии и западного склона Урала. Темно-коричневая окраска керогена, наличие угловато-ветвистых хитиноидных включений (возможно, обломков граптолитов) и повышенное содержание асфальтенов в составе битумоидов позволяет нам отнести кероген этой группы к классу F_2.

Породы различного литологического состава, содержащие РОВ, выделенное во вторую группу, повсеместно распространены в изученных регионах. Битумоиды содержат относительно небольшие (до 15—20%) количества асфальтенов; доля масел достигает 50%. Влияние катагенных факторов сказывается здесь в минимальной степени, а масштабы процессов генерации и эмиграции углеводородов не влияют сколько-нибудь заметно на состав битумоидов.

В образцах третьей группы содержание битумоидов колеблется от сотых до десятых долей процента при преобладании хлороформенного битумоида над спиртобензольным. Состав битумоидов этой группы, представленных капиллярными вытяжками более светлых тонов, отражает усилившееся влияние катагенных факторов. Повышение степени метаморфиз-

ма сопровождалось увеличением в составе битумоидов доли масляной фракции (до 60%), что сказалось на цвете капиллярных вытяжек, резко отличных от таковых класса F_2. В маслах преобладают метано-нафтеновые углеводороды, однако повсеместно фиксируется присутствие и ароматических углеводородов разнообразного строения, вплоть до появления таких высокоциклических соединений как пирен (молекула из 4 конденсированных циклов), 1,2-бензпирен, перилен (5 циклов), 1,12-бензперилен (6 циклов) и т. д.

В составе детритных форм керогена преобладают округлые обрывки водорослей с яркой желтой люминесценцией; бесструктурная масса ОВ имеет более светлую коричневато-желтую люминесценцию. Все эти признаки, наряду с повышенным содержанием углеводородов в составе хлороформенного экстракта, характерны для сапропелевого вещества преимущественно коллоальгинитовой природы (класс F_1). Органическое вещество этого класса выделено нами в силурийских и ордовикских отложениях Прибалтики, в известняках верхней юры Северного Кавказа, в доманиковых отложениях верхнего девона Восточной Башкирии, в аргиллитах верхней юры Западной Сибири.

Следующий этап катагенеза охватывает стадии превращения РОВ от длиннопламенной до жирной и соответствует зоне максимального погружения осадков от 2 до 3—3,5 км. Определяющий фактор этого этапа — деструкция части полимерлипидных структур керогена, сопровождающаяся массовой генерацией битумоидов, в составе которых содержание углеводородов достигает своего максимального уровня. Начало первичной эмиграции углеводородов по химико-битуминологическим данным фиксируется в интервале 2,5—3 км по снижению доли хлороформенного битумоида в составе РОВ. Битумоиды резко увеличивают в своем составе содержание масляной фракции; понижается количество асфальтенов. С повышением степени метаморфизма происходит «облагораживание» битумоида по составу за счет дальнейшего увеличения содержания масляной фракции (до 70%) и падение асфальтово-смолистых компонентов. В период, соответствующий главной фазе нефтеобразования, в составе углеводородов сапропланктонитового ОВ резко возрастает количество ароматических углеводородов, сопровождающееся снижением алифатичности углеводородных фракций.

Отмеченные общие закономерности находят свое отражение и в комплексе характеристик, получаемых методами люминесцентной битуминологии. Битумоиды этого этапа катагенеза отличаются яркими цветами капиллярных вытяжек, зачастую «расплывающихся» при хранении вследствие значительного содержания масел. Содержание битумоидов по данным люминесцентного анализа очень невыдержанно и зависит не только от количества ОВ, но и от объема поровой системы пород. Во многих образцах наблюдается первично-миграционное перемещение легких (углеводородных) фракций масел и низкомолекулярных смол в более пористые или микротрещиноватые участки породы.

Качественная оценка состава масел по характеру свечения капиллярной вытяжки затруднительна, однако отмеченные изменения в составе углеводородов битумоидов в зоне проявления главной фазы нефтеобразования очень точно фиксируются методом хроматографии на бумаге. На хроматограммах удается проследить не только резкое изменение группового состава масел, но и состав ароматических углеводородов (вплоть до выделения индивидуальных полициклических соединений, образующих на хроматограмме отдельные зоны). Благодаря характерной люминесценции интенсивного сине-фиолетового цвета ароматических (с числом циклов больше двух) углеводородов, хроматограммы этой группы отчетливо выделяются на фоне всех остальных, характеризующих состав битумоидов других стадий метаморфизма.

С помощью люминесцентного микроскопа появление первых локальных скоплений флюидов наблюдается значительно раньше, чем по химико-битуминологическим данным — на самых начальных этанах катагенетического преобразования РОВ в пределах 1—1,5 км максимального погружения.

К этому периоду сапропелевое ОВ приобретает однородную комковатую структуру с горизонтально-слоистой ориентировкой. Обрывки липидного материала в виде тонких штрихоподобных включений с яркой желтой люминесценцией подчеркивают горизонтальную слоистость породы. Наличие микроколлекторов в виде локальных песчаных линзочек или тонких пропластков стимулирует начало эмиграционных процессов. В песчано-алевритовых прослоях, чередующихся с глинистыми, обогащенными сапропелевым РОВ, появляются скопления флюидов, дифференцирующихся в зависимости от сорбционных свойств вмещающей среды на голубые и желтые фрагменты («хроматограммы рассеивания»). Каждая локальная частица керогена оказывается окруженной радиальными кольцами флюида с постепенно изменяющимся составом. В непосредственной близости к комочку ОВ проходит зона пропитки породы флюидом с темно-желтым свечением, дальше по радиусу желтый цвет постепенно переходит в голубой. Если рядом оказывается линзочка или пропласток песчаника, то в них «хроматограмма рассеивания» имеет обратный порядок: у стенок линзы свечение будет желтым, в центре — голубым. Битумоиды этого типа, испытавшие в поровой системе пород заметное перемещение, по предложению Н. Б. Вассоевича, получили название наравтохтонных. Они имеют более нейтральный по сравнению с сингенетичным состав. Распределение в пространстве для паравтохтонных битумоидов определяется трещинно-коллекторскими свойствами породы. В чисто глинистых разностях они составляют примерно половинную долю от суммарного битумоида, в алевритово-песчаных и карбонатных породах нейтральные компоненты в несколько раз превышают количество кислых. Свечение хлороформенных капиллярных вытяжек — яркое светло-желтое, желтое либо коричневое. Спиртобензольные капиллярные вытяжки отличаются от хлороформенных более темным тоном свечения. Ряд признаков свидетельствует о повышенной миграционной способности этих битумоидов. При хранении на капиллярных вытяжках подвижные компоненты битумоида растекаются по бумаге, а в шлифах перемещаются в клей, которым срез породы прикрепляется к предметному стеклу.

В начале главной фазы нефтеобразования асфальтово-смолистые компоненты автохтонного характера не образуют еще самостоятельных скоплений. При погружении осадка на глубины до 3—3,5 км на путях миграции по стенкам трещин и сообщающихся каверн начинают наблюдаться следы эмигрировавших флюидов в виде примазок асфальтово-смолистого состава, имеющих явно аллохтонный характер по отношению к данному участку породы. Такие трещины хорошо видны в песчано-алевритовых и карбонатных прослоях пород. В чисто глинистых породах, где окраска глинистых частичек, керогена и асфальтенов практически одинакова, наблюдать перемещение асфальтово-смолистых компонентов затруднительно. Можно предположить, что асфальтены и тяжелые смолы в непосредственной близости от скоплений РОВ осаждаются на глинистых частичках, окрашивая их в коричневый цвет. Основанием для такого предположения служат особенности капиллярных систем в глинах, препятствующие дальнему перемещению основной массы высокомолекулярных компонентов флюида. Наиболее благоприятным объектом для наблюдения развития процессов первичной миграции оказались карбонатные породы благодаря своей прозрачности и жесткому скелету, закрепляющему все следы проходящих в породе процессов. Карбонатные породы обладают обычно собственным молочно-белым свечением за счет битумоида, включен-

ного в кристаллическую решетку минералов. Присутствие глинистых примесей и сапропелевого ОВ отражается на характере свечения породы появлением бурых и коричневых пятен.

На ранних этапах катагенеза отделяющиеся от керогена флюиды заполняют поры и межзерновые канальцы, увеличивая интенсивность свечения карбоната и придавая ему желтый либо голубой оттенок. При погружении осадка в область, соответствующую главной фазе нефтеобразования, судьба мигрирующих флюидов в карбонатных породах оказывается в тесной связи с путями перемещения водных растворов. Трещины в карбонатных породах возникают и залечиваются кальцитом, начиная с диагенеза. Растворы, циркулирующие в породе, неизбежно захватывают рассеянные частички микронефти и, минерализуясь в полостях проводящих каналов, запечатывают их. Последовательность генераций трещин позволяет восстановить хронологию событий, а характер свечения отражает качественный состав циркулирующего флюида. Самая ранняя генерация трещин обнаруживается в диагенезе и отмечается либо отсутствием свечения кальцита в трещинах при незначительном содержании РОВ в породе, либо тусклым свечением, слагающимся из многих основных цветов. Подобное свечение наблюдается в глинисто-алевритовых породах на буроугольной стадии превращения органического вещества. Период возникновения сутуро-стилолитовых поверхностей — следующий этап формирования карбонатной породы. К этому времени карбонатная масса приобретает равномерное свечение. Включения рассеянного органического вещества обретают комковатую структуру со светло-коричневым, либо молочно-белым свечением. В жилах, выполненных вторичным кальцитом, на этом этапе существования осадка наблюдается горизонтальная зональность свечения, отвечающая характеру свечения пород, пересекаемых этой жилкой. По-видимому, этот этап формирования карбонатных пород возможно соотнести с концом начальной фазы нефтеобразования в терригенных осадках. Дальнейшее погружение осадка в зону главной фазы нефтеобразования сопровождается появлением зон люминесценции в кальците, выполняющим трещины, направленные вдоль стенок полости. Изменение цвета люминесценции от желтого к голубому происходит от стенок полости к ее центру. Подобное явление интерпретируется в люминесцентной битуминологии как остаточные следы первичной эмиграции флюида из породы в трещину.

На завершающем этапе главной фазы нефтеобразования во вторично кальцитизированных полостях карбонатных пород наблюдаются включения асфальтово-смолистых компонентов битумоида явно аллохтонного характера. Несомненно, эти остаточные следы свидетельствуют о масштабе процессов миграции. Как правило, появление асфальтово-смолистых компонентов на стенках трещин и каверн сопровождается перемещением более легких флюидов из трещин в породу. На отдельных конкретных участках это явление имеет явно «эпигенетичный» по отношению к этому участку характер, и только сопоставление битумопроявлений в геологическом разрезе может выявить их паравтохтонную природу. При кристаллизации вторичного кальцита остаточные тяжелые компоненты мигрирующего флюида оказываются прижатыми к стенкам вмещающей полости либо сосредоточенными в стыках зерен. Дальнейшее погружение пород, сопровождающееся повышением давления и температуры в недрах, приводит к существенному качественному изменению состояния породы и флюида и, как следствие этого, к изменениям их люминесцентных свойств.

Анализ люминесцентных особенностей пород, испытавших погружение на глубины в 4—8 км (стадии метаморфизма от коксовой до антрацитовой), показал, что на некоторой критической глубине происходит резкий качественный скачок, приводящий к выравниванию люминесцентных свойств пород независимо от их возраста, литологического состава и

содержания ОВ. Люминесцентно-битуминологическими методами было изучено 18 образцов известняков, доломитов, мергелей, глин, аргиллитов и песчаников кембрийских, силурийских, девонских и юрских отложений. Содержание органического углерода в этих образцах не превышает кларкового, а содержание битумоида колеблется в пределах тысячных и десятитысячных долей процента на породу. Свечение как хлороформенных, так и спиртобензольных вытяжек — тускло-серое с голубоватым либо желтоватым оттенком, что указывает на близость состава битумоидов и преобладание в них легких компонентов. Кероген теряет свечение полностью. Резкое уменьшение включений люминесцирующего флюида в породах ухудшает «читаемость» люминесцентных шлифов, так как структура породы становится плохо различимой. Иными словами, истощение нефтематеринского потенциала ОВ сопровождается потерей люминесцентных признаков вмещающей минеральной массы. Исключение составляют только жильные включения вторичного кальцита, иногда характеризующиеся наличием явно вторичных скоплений маслянистых, смолистых и асфальтово-смолистых компонентов. Экстракция битумоидов растворителями из ненарушенного куска породы практически полностью удаляет их из трещин, что фиксируется и при микроскопических наблюдениях. Значительная уплотненность пород, испытавших максимальные погружения, затрудняет проникновение вновь поступивших флюидов из трещин в породу, поэтому вокруг описываемых жилок, как правило, не возникают «хроматограммы рассеивания».

Таким образом, произведенные люминесцентные и особенно люминесцентно-микроскопические исследования пород с ненарушенной структурой позволяют охарактеризовать путем прямых наблюдений как катагенетические преобразования РОВ, так и сопутствующие ему процессы первично-миграционного перераспределения битумоидных компонентов. Начальная стадия катагенеза до проявления главной фазы нефтеобразования характеризуется выделением наиболее подвижных компонентов битумоида в поровую среду материнских пород; равномерность их распределения в породе и однородность состава, создающие общий фон люминесценции, свидетельствуют о слабом проявлении первично-миграционных явлений. К концу этой стадии наблюдается некоторое усиление активности перемещения в поровой среде наиболее легких маслянистых компонентов.

Один из диагностических признаков характеризуемого периода катагенетического преобразования РОВ — отсутствие «хроматограмм рассеивания» битумоида вокруг скоплений сапропланктонита.

Главная фаза нефтеобразования отличается резким усилением первичной миграции битумоидов, причем в нее вовлекаются не только легкие маслянистые компоненты, но и асфальтово-смолистые вещества. Вокруг концентрированных скоплений РОВ, а также в каналах миграции часто наблюдаются «хроматограммы рассеивания» мигрировавших битумоидов в виде последовательно располагающихся зон насыщения породы флюидом с постепенно облегчающимся составом по мере удаления от источника. В каналах миграции остаточные следы мигрировавших флюидов представляют собой примазки наиболее тяжелых асфальтово-смолистых компонентов битумоида.

После завершения главной фазы нефтеобразования в зоне глубин 4—8 км нефтематеринский потенциал РОВ уже почти полностью исчерпывается, кероген теряет свечение. После интенсивного первично-миграционного выноса битуминозных компонентов в материнских породах остается крайне незначительное их количество (от десятитысячных до тысячных долей процента).

Вследствие возрастания интенсивности метаморфизма асфальтово-смолистые компоненты переходят в нерастворимое состояние, рассеянный битумоид становится более однородным, в нем начинают преобладать лег-

кие компоненты. В результате постепенного затухания процессов первичной миграции исчезают все признаки каких-либо перемещений битумоидов.

ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРВИЧНОЙ МИГРАЦИИ НЕФТИ

Лабораторное моделирование — один из важных методов для изучения механизма весьма сложного и пока еще недостаточно изученного процесса первичной миграции углеводородов.

В серии экспериментальных и теоретических работ М. А. Капелюшникова, Т. П. Жузе [106], М. Ф. Двали [80—82], М. И. Гербер, М. Ф. Двали [62], В. А. Успенского [241], С. Г. Неручева [162], Н. Б. Вассоевича [34, 38, 39], А. Н. Гусевой, Е. И. Парнова [78], С. Н. Белецкой [21—23], В. И. Сергеевич, Т. П. Жузе [218], М. И. Гербер, Т. П. Жузе и др. [63, 64], И. Г. Киссина, С. И. Пахомова [115], Е. А. Барс, С. С. Коган, И. Г. Киссина и др. [156], В. С. Вышемирского, А. А. Гонцова [49], Е. Г. Бейкера [270], В. Г. Мейнштейна [276] и др. была доказана принципиальная возможность переноса части битумоидных компонентов как в растворе сжатых газов, так и в водных растворах.

Экспериментальное изучение процессов первичной миграции нефти в водно-растворенном состоянии показало, что из всех классов нефтяных углеводородов наибольшей растворимостью обладают моноциклические ароматические углеводороды. Максимальная растворимость в воде — у бензола. По данным В. И. Сергеевич [218], в 100 г воды при 100°С растворяется 0,408 г бензола. Для соединений одного гомологического ряда растворимость в воде падает с увеличением молекулярного веса углеводородов, хотя н-алканы подчиняются более сложной зависимости. Растворимость всех углеводородов в воде растет с увеличением температуры и при образовании коллоидных растворов. При насыщении воды газами (азотом, метаном, гелием) растворимость углеводородов несколько уменьшается. Присутствие в воде электролитов также приводит к снижению растворимости углеводородов тем большему, чем выше концентрация солей. Рассмотрим на примере толуола влияние различных примесей: растворимость толуола в чистой воде при 130°С равна 158 мг/л, в воде гидрокарбонатнатриевого типа (содержание солей 11 г/л) она снижается до 118 мг/л; после насыщения воды метаном (при 334 атм) растворимость — всего лишь 43 мг/л.

В воде хлоркальциевого типа (солей 106 г/л) растворимость толуола — 94 мг/л, а после насыщения воды метаном снижается до 33 мг/л. Растворимость газов в воде, насыщенной жидкими углеводородами, увеличивается по сравнению с их растворимостью в чистой воде.

Исследование растворимости смеси жидких углеводородов в воде показало, что она не подчиняется правилу аддитивности. Суммарная растворимость бинарной смеси углеводородов в чистой воде меньше растворимости ее наиболее растворимого компонента.

По мнению В. И. Сергеевич, слабая изученность ОВ пластовых вод и отсутствие данных о поведении поверхностно-активных веществ при пластовых P и T не дают пока оснований использовать механизм коллоидной растворимости для объяснения процесса аккумуляции углеводородов.

Механизм миграции нефти в однофазном газовом состоянии получил сравнительно широкое экспериментальное обоснование [21, 62, 63, 106]. Было показано, что определенная часть РОВ, близкая по составу к нефти, при давлениях от 50 ат (и выше) и температурах от 40° (и выше) начинает растворяться в сжатых газах и может быть перенесена газами в зоны с меньшим давлением, где будет выделяться в виде конденсата. Раствори-

мость нефти и битумоидов в сжатых газах увеличивается с повышением давления и температуры, а также в ряду: метан < CO_2 < метан+высшие гомологи метана < пропан... . Растворимость составных частей битумоидов и нефтей в сжатых газах уменьшается в ряду: парафины > нафтены > ароматические углеводороды (моно-и бициклические) > полициклические ароматические углеводороды > смолы > асфальтены. Газовые растворы асфальтово-смолистых веществ были получены в статических условиях [117], в динамических условиях [62] и в значительном количестве из увлажненных пород [22].

Работами М. И. Гербер, Т. П. Жузе с соавторами [63, 64] зафиксировано присутствие индивидуальных углеводородов C_8—C_{30} во фракциях газовых экстрактов из осадочных пород и доказана тождественность углеводородного состава газовых экстрактов, природных конденсатов и нефтей.

М. И. Гербер показано, что 1 м³ сжатого газа (природный газ в смеси с пропаном, P=300 ат и T=100°С) при пропускании через породу всего лишь половины порового объема способен перенести до 0,2 кг битумоидов, содержащих УВ до C_{30} (и выше).

Таким образом, доказано, что при наличии самостоятельной газовой фазы определенная часть битумоидов материнских пород неизбежно будет переходить в газовый раствор в соответствии с составом газа, битумоида и физическими условиями в пласте и испытывать первично-миграционные перемещения.

Имеющиеся в литературе работы посвящены изучению миграции нефти либо в водном растворе, либо в однофазном газовом состоянии.

Однако, как неоднократно указывал В. А. Успенский [241],—«в природной среде вода и газ действуют только совместно и выступают при высоких давлениях на глубине как единая однофазная система».

В лаборатории первичной миграции ВНИГРИ экспериментальным путем изучалось совместное действие пластовых вод и сжатого газа на РОВ пород и выяснялась их роль в процессах первичной миграции и формирования нефтяных и газовых залежей.

Эксперименты проводились в двух направлениях: изучение влияния влаги на извлечение битумоидов из осадочных пород сжатым газом и извлечение битумоидов из недробленых пород водой, насыщенной углекислым газом.

Во всех опытах с увлажненными породами было зафиксировано значительное увеличение выхода газового экстракта, а в его составе — возрастание доли асфальтово-смолистых компонентов и ароматических углеводородов.

На основании литературных данных, можно было предположить, что наблюдающееся увеличение выхода газовых экстрактов — результат частичного разрушения водой, насыщенной углекислым газом, карбонатной составляющей породы и вовлечение в экстракцию битумоида, заключенного в карбонатном скелете породы. С целью выяснения влияния литологического состава на извлечение битумоидов сжатым газом из увлажненных пород нами была поставлена серия опытов с породами, имеющими различную карбонатность.

Кроме карбонатного мергеля, исследованного в сухом и увлажненном состоянии (влаги — 5, 8, 10, 15%), были исследованы: глинистый сланец (карбонатов — 29%, влаги — 1,8; 9,4; 16,7%), а также современный озерный ил, имеющий остаточную естественную влажность 11,4%, не содержащий карбонатов.

Основной вывод — во всех опытах с увлажненными породами количество битумоида, перешедшего в газовый раствор в 1,5—2 раза выше, чем в опытах с сухими породами, независимо от литологического состава пород и их карбонатности. Наибольшее количество битумоидов было извлечено газом из пород, увлажненных до 8—16%. Суммарный газовый

экстракт достигал 57,7 и 65,5% от хлороформенного битумоида, содержавшегося в породах.

Существенно менялся характер извлечения по мере увеличения давления и температуры. Повышение давления на 200 кг/см² мало сказывалось на извлечении, но при повышении температуры на 50°С (от 40 до 90°С) количество битумоидов, перешедших в газовый раствор из увлажненных пород, резко возрастало, в то время как из сухих пород выход неуклонно снижался. Было сделано предположение [22], что преимущественное влияние температурного фактора объясняется значительной зависимостью эффективности десорбирующего действия воды от температурных условий.

Сравнение состава газовых экстрактов из сухих и увлажненных пород показало, что из последних извлекалось в 2—2,5 раза больше ароматических углеводородов, в 2,7 раза больше смолистых компонентов. В отличие от экстрактов из сухих пород в газовых экстрактах из увлажненных пород были зафиксированы асфальтены и порфириновые (V и Ni) комплексы. Количество асфальтенов в газовых экстрактах возрастало от 0,2 до 4,0% с увеличением влажности пород и температуры извлечения.

Таким образом, возражения, выдвинутые в работах Н. А. Кудрявцева [137] и В. Ф. Линецкого [142] против возможности извлечения битумоидов сжатыми газами из материнских пород, содержащих влагу, опровергаются полученными экспериментальными данными. Во всех опытах сжатая углекислота извлекала из пород воду (от 2,5 до 113 мл из 1 кг породы), которая выделялась из газа в сепараторах вместе с битумоидами, образуя двухслойный конденсат. Сравнительно небольшое количество воды, экстрагируемой в наших опытах из пород сжатым газом, не могло служить растворителем и переносчиком для битумоидов, количество которых в отдельных фракциях достигало 2 г *. Вода активизировала переход всех компонентов битумоидов в газовый раствор, играя вспомогательную роль, способствуя десорбции битумоидов, особенно асфальтово-смолистых компонентов.

Вода, заполняющая в природных условиях поровое пространство пород и насыщенная газами, сама является растворителем для ряда компонентов РОВ.

Проведенные теоретические расчеты, как показано в предыдущем разделе, свидетельствуют о том, что существование свободной газовой фазы в поровой системе материнских пород — не общий, а только возможный частный случай, поэтому большой интерес представляет экспериментальное изучение возможности первично-миграционного переноса углеводородов из материнских пород совместно с водой, насыщенной растворенным газом. В этом направлении нами была проведена серия экспериментов с использованием в качестве растворителя как дистиллированной, так и минерализованной воды, насыщенной углекислым газом.

Опыты по извлечению части РОВ из пород при совместном действии воды и сжатого газа производились на установке высокого давления: навеска породы (0,3—1,0 кг) в виде кусочков (30—60×10—30 мм) загружалась в сосуд высокого давления (емкостью ~ 1,0 л). Сосуд с породой заполнялся водой (0,5 л) и присоединялся к установке высокого давления. В сосуд нагнетался углекислый газ. Первые порции углекислоты активно поглощались водой. После достижения равновесия (20—40 ч) устанавливалось рабочее давление при заданной температуре. Постоянные условия (P и T) без фильтрации углекислого газа и без перемешивания поддерживались в течение 120—150 часов (1—2 месяца при односменной работе установки).

---

* Согласно литературным данным, в 100 мл воды в условиях наших опытов могло раствориться не более 0,3 г бензола, обладающего максимальной растворимостью, или около 0,002 г метил-циклогексана [78, 218].

Таблица 21

Результаты извлечения битумоидов из пород водой, насыщенной сжатым углекислым газом, и состав экстрактов из воды (расчет битумоидов в мг из 100 г породы в 1 л воды)

Место отбора породы, № обр., возраст, литология (карбонатность, %) Содержание $C_{орг}$, в% на породу	№ опыта	Условия получения водной вытяжки				Растворитель, использованный для извлечения ОВ из воды	Выход экстракта в мг/л воды из 100 г породы			Групповой и углеводородный состав экстракта, %					Содержание $C_{орг}$ в мг на 1 л воды из 100 г породы			
		вода	отношение порода, г / вода, г	P, кг/см²	T°C		ОВ из водной вытяжки	смывы	всего извлечено водой	характер экстракта	МН УВ	Ар ВУ	Σ смол	Асфальтены	$C_{общ}$	$C_{кисл\ легуч}$	$C_{щел\ легуч}$	$C_{нелет}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Река Аргун, 41Г Pg_2, кумский карбонатный мергель (80,0%); $C_{орг}$—2,9%	1	Дистиллированная	1:0,7	200	40	Бензол	3,0	6,0	9,0	Сумма: ОВ из водной вытяжки и фракция «смывы»	21,0	63,0	16,0	Не опр.				
	1а		1:0,7	400	90	»			60,6	То же	48,0	42,0	10,0	»				
Река Бзыбь, 30/15, J_2 карбонатно-глинистая порода, 65,6%); $C_{орг}$—6,9%	2	»	1:0,6	200	40	»	4,8	6,0	10,8	»	39,6	21,5	38,9	Сл.				
	2а		1:0,6	400	90	»	11,0	41,0	52,0	»	32,8	22,2	43,7	1,3				
Река Бзыбь, 30/15, J_2 карбонатно-глинистая порода, (65,6%); $C_{орг}$--6,9%	3	Хлоркальциевая минерализованная 21 г/100 г	1:0,6	200	40	»			20,6	»	59,8	17,4	22,8	Не опр.				
	3а		1:0,6	400	90	»			44,6	»	15,3	15,2	69,5	»				
Покосный, 15, D_2, карбонатно-глинистая порода	4	Дистиллированная	1:0,5	100	40	»	16,4	18,0	34,4	»	57,4	20,4	20,3	1,9				
	4а		1:0,5	400	90	»	8,8	40,0	48,8	Фракция «смывы»	23,0	12,2	60,0	4,8				

Река Аргун, $8A_2$, Pg_2, кумский мергель, (67,1%); $C_{орг}$ — 3,83%	7	Дистиллированная	1:0,6	20	20	Петролейный эфир (по методу З. С. Герасюто)	11,6	3,0	14,6	Фракция «смывы»	54,5	17,3	21,9	0,3				
	8		1:0,6	100	40		4,0	11,6	15,6	»	25,5	15,2	59,3	Не опр.				
	7а		1:0,6	400	90		10,6	15,2	25,8	»	42,9	22,9	33,0	1,2				
	9	Бидистиллат	1:2,0	100	40	То же	6,6	16,4	23,0	»	43,6	33,5	22,9	Не опр.	32,6	7,0 | 8,2 (15,2)		16,4
	9а	»	1:2,0	400	90	Хлороформ с изобутиловым спиртом	18,0	294,0	312,0	»	24,2	10,8	65,0	»	19,0	6,4 | 2,0 (8,4)		10,6
	10	»	1:2,0	100	40		10,3	10,0	20,3					»	51,0	16,4 | 13,0 (29,4)		29,4
	11	»	1:2,0	400	90	То же	46,0	200,0	246,0	ОВ из водной вытяжки	7,5	2,9	89,6	»	37,8	7,4 | 6,4 (13,8)		24,0
Река Б. Куонамка, Cm, глинистый сланец, (23,7%), $C_{орг}$ — 11,0%	12	»	1:1,7	100	40	»	25,5	7,1	32,6	»	17,6	12,4	70,0	Сл.	122,0	97,6		24,4
						Петролейный эфир	2,7	7,1	9,8	Фракция «смывы»	32,1	21,7	46,1	»				
	13	»	1:1,7	400	90	Хлороформ+изобутиловый спирт	55,2	15,0	70,2					»	101,4	25,6		75,8
						Петролейный эфир	13,9	15,0	28,9	»	24,2	16,2	59,6	»				
	14	Пластовая вода, хлоркальциевого типа, с минерализацией 36 г/100 г	1:1,2	400	90	Хлороформ+изобутиловый спирт	28,0	13,2	41,2	Фракция «смывы»	55,4	12,8	31,8	»	96,0	36,0		60,0
										ОВ из водной вытяжки	7,0	1,2	91,8	»				

Примечание. Содержание $C_{орг}$ — по данным С. С. Коган и Е. А. Барс; в опытах с индексом а использована та же навеска породы.

По истечении заданного времени вода с растворенными в ней битумоидными компонентами вытеснялась углекислым газом через нижний вентиль во второй сосуд. Во время этой операции в обоих сосудах поддерживались P и T опыта, что давало возможность сохранить в растворенном состоянии те компоненты ОВ, которые перешли в раствор в условиях опыта. По окончании вытеснения воды первый сосуд с породой отключался, а во втором давление снижалось до атмосферного удалением избытка сжатого газа. Вода из сосуда переводилась в мерный цилиндр. Стенки сосуда и соединительные трубки тщательно промывались горячим бензолом. Эта фракция собиралась отдельно и обозначалась «смывы».

В первых 8 опытах использовалась дистиллированная вода с отношением порода: вода=1 : 0,6; начиная с опыта № 9 — бидистиллат, а отношение порода : вода=1 : 2. В опыте №3 — минерализованная вода хлоркальциевого типа со ст. Юмышская (pH=7,0; минерализация—21 г/100 г), а в опыте № 14 — минерализованная вода из кембрийских отложений Илимской площади (минерализация — 36 г/100 г).

Для определения количества и состава РОВ, растворенного в воде, нами было опробовано несколько методик *. На первом этапе битумоиды, растворенные в воде, извлекались многократным экстрагированием бензолом. При этом извлекались нейтральные компоненты и некоторое количество смолистых соединений. Анализ бензольного экстракта проводился по комбинированному методу Н. П. Силиной [221] и Д. К. Жесткова [88], выделялись метаново-нафтеновые и ароматические углеводороды, суммы смолистых компонентов и асфальтены. Результаты опытов представлены в табл. 21. При P=100—200 кг/см^2 и T=40°С из 100 г породы в 1 л воды переходило от 9 до 34,4 мг; а при P=400 кг/см^2 и T=90°С от 44,6 до 60,6 мг ОВ (с учетом фракции «смывы»). В составе ОВ водных экстрактов были зафиксированы: асфальтены (1—4,8% в отдельных фракциях), значительное количество смолистых соединений (10—70%), а также метаново-нафтеновые и ароматические углеводороды (30—90%).

Чтобы расширить круг идентифицируемых органических компонентов на втором этапе работ для экстракции битумоидов из воды мы применили метод, разработанный З. С. Герасюто [59,60]. Согласно этой методике, были выделены из водных вытяжек: углеводороды (от 1 до 5,3 мг из 100 г породы), фенольные соединения (1—6,2 мг), нафтеновые и жирные кислоты (1,2—3,0 мг), основные соединения (0,2—5,0 мг). Оксикислоты отсутствовали. Значительную долю (до 50%) составляли легкие летучие компоненты, теряемые при доведении воздушно-сухих фракций до постоянного веса при T=40—50°С. Всего петролейным эфиром из водных вытяжек было извлечено от 2,7 до 13,9 мг нелетучих компонентов (среднее значение — 8,2 мг).

Метод З. С. Герасюто дает возможность получать из воды более широкую гамму органических соединений, чем экстракция бензолом, однако значительная часть кислых компонентов остается в растворе. Наибольшее количество экстрагируемых органических веществ удалось получить, применив для извлечения нейтральных и кислых компонентов хлороформ, при pH=3 и 7, а изобутиловый спирт — для извлечения гумусовых веществ. Всего этими растворителями было извлечено от 10,3 до 55,0 мг битумоидных и гумусовых веществ (среднее значение — 30,5 мг).

Для того, чтобы проверить, насколько полно удается нам извлечь различными методами растворенное в водных вытяжках ОВ, для ряда опытов (№ 9—14) в водных вытяжках были определены методом «мокрого сожжения» [16]** содержание: $C_{орг}^{общ}$, $C_{лет}^{кисл}$, $C_{лет}^{щел}$ и $C_{нелет}$.

---

* Анализ водных экстрактов проводился Л. И. Сергеенок.

** Анализ проведен под руководством Е. А. Барс и С. С.Коган (ИГиРГИ, Москва).

Результаты анализов представлены в табл. 21. Содержание $C_{орг}^{общ}$ колебалось от 19 до 122 мг из 100г породы на 1 л воды. Значительную долю составляли летучие компоненты. Таким образом, в процессе анализа водных вытяжек разными методами было получено три серии цифр: экстракция ОВ петролейным эфиром, хлороформом и изобутиловым спиртом, определение $C_{орг}$ (летучих и нелетучих) методом «мокрого» сожжения (рис. 40).

Наименьшее количество ОВ зафиксировано при использовании для экстракции петролейного эфира, максимальные значения были получены при определении $C_{орг}^{общ}$ методом «мокрого» сожжения.

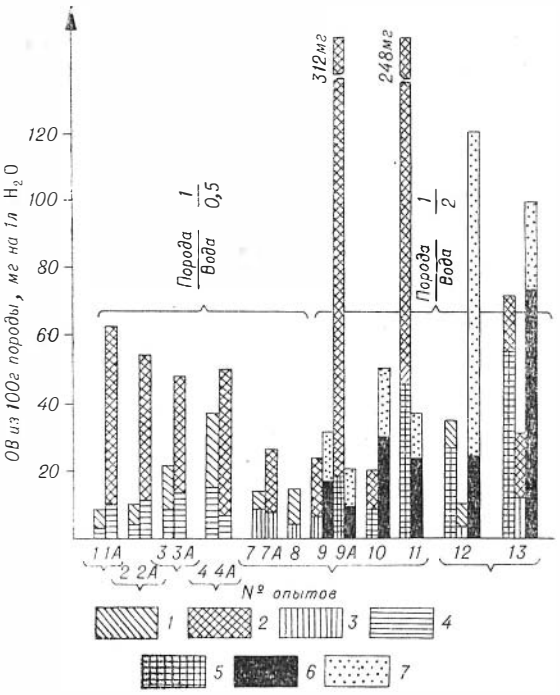


Рис. 40. Результаты извлечения битумоидов водой, насыщенной сжатым углекислым газом.

Фракция «смывов»: *1*—при P=100 ат и t=40°С, *2* — при P=400 ат и t=90° С. Фракции ОВ, извлеченные из воды: *3* — бензолом, *4* — петролейным эфиром, *5* — хлороформом и изобутиловым спиртом. Компоненты. ОВ, определенные методом «мокрого сожжения»: *6* — нелетучие, *7* — летучие.

Ввиду того, что при доведении до постоянного веса экстрактов все легкие летучие компоненты теряются, сравнивать между собой правомочно только количество $C_{нелет}$ (см. табл. 21) и количество битумоида, извлеченного из воды растворителями, а точнее — с содержанием $C_{орг}$ в этих битумоидах. В битуминологической практике при отсутствии точных данных об элементном составе для определения содержания ОВ по количеству $C_{орг}$ в породе пользуются коэффициентом 1,33 (что соответствует содержанию $C_{орг}$ в ОВ $\sim$ 75%). Для ОВ в пластовых водах такой общепринятый коэффициент отсутствует. Существует представление, что этот коэффициент значительно выше, чем для ОВ из пород. По мнению ряда авторов [16], он близок к 2,0.

В некоторых фракциях водных экстрактов определен элементный состав (табл. 22).

Для фракции «смывы» переводной коэффициент близок к таковому у битумоидов из пород, а для экстрактов, полученных из водных вытяжек хлороформом и изобутиловым спиртом, содержание углерода зна-

Таблица 22

Элементный состав ОВ водных вытяжек, полученных при P=400 кг/см^2 T=90°С

№ опыта	Характер экстракта	Элементный состав		Коэффициент
		С	Н	
9а	Хлороформенный экстракт (pH=3)	62,4	8,6	1,60
9а	Фракция «смывы»	75,7	10,9	1,32
11	» »	73,4	11,0	1,36
13	Экстракт с изобутиловым спиртом	65,9	9,0	1,52

Таблица 23

Содержание $C_{орг}$ в водных экстрактах, определенное различными методами, мг/л

Метод	№ опыта					
	9[А]	10	11	12	13	14
Определение $C_{орг.}^{нелет}$ в мгметодом «мокрого сожжения»	10,6	29,4	24,0	24,4	75,8	60,0
Извлечено хлорсформом и изобутиловым спиртом . . .	11,2	6,5	27,6	16,0	36,4	17,5

чительно ниже. Коэффициент соответственно возрастает до 1,5—1,6 (см. табл. 22).

Если принять для остальных фракций коэффициент 1,6, то сравниваемый ряд цифр примет вид, представленный в табл. 23.

Как правило, количество $C_{орг}$, полученного экстракцией, меньше, чем зафиксировано методом «мокрого» сожжения. По-видимому, даже такие активные растворители как хлороформ и изобутиловый спирт не извлекают полностью все органические компоненты, растворенные в воде.

Количество ОВ, находящееся в водном растворе и экстрагируемое растворителями (или определяемое методом «мокрого» сожжения), сравнительно мало меняется от опыта к опыту и при изменении условий извлечения. Средняя величина $C_{нелет}$=34,0 мг, а пределы колебаний 10,6—75,8 мг, в то время как средняя величина фракции «смыва» в опытах с давлением 100 кг/см^2 равна ~ 10 мг, а в опытах с давлением 400 кг/см^2 ~90 мг, пределы колебаний 3,0—294,0 мг.

Величина фракции «смывы» в значительной степени зависит от характера породы и условий извлечения.

Наименьшее значение получено в опыте с кумским карбонатным мергелем при давлении 20 кг/см^2 и T=20°С, а максимальное значение — с той же породой, но при P=400 кг/см^2, T=90°С.

Наблюдаемое явление нам представляется вполне закономерным, так как в водных вытяжках после снижения давления и температуры остается только та часть компонентов из перешедших в раствор в условиях опыта, которая растворима в воде при атмосферном давлении и комнатной температуре. Изменение условий извлечения поэтому должно в первую очередь сказываться на количестве и составе фракции «смывы».

Изучение этой фракции представляет наибольший интерес и для решения вопросов о масштабах миграции микронефти в водном растворе. Именно эта часть битумоидов, по-видимому, является основным резервом при формировании нефтяных месторождений.

Во фракции «смывы» и в ОВ из водной вытяжки был определен групповой углеводородный состав, который от опыта к опыту очень меняется.

Делать сколько-нибудь определенные выводы о закономерностях в изменении состава на основании немногочисленных опытов пока еще преждевременно, однако интересно, что во фракции «смывы» преобладают углеводороды, а в ОВ из водной вытяжки от 70 до 92% составляют смолистые компоненты.

В составе углеводородной фракции водорастворимого ОВ обычно преобладают не ароматические УВ, как можно было бы ожидать по литературным данным, а метаново-нафтеновые углеводороды.

В полученных фракциях отсутствовали летучие компоненты, теряемые при доведении битумоида до постоянного веса. Сравнение величин $C_{орг}^{общ}$, $C_{лет}$, $C_{нелет}$, определенных непосредственно в водных вытяжках показывает, что доля летучих компонентов в водно-растворенном ОВ колеблется от 25 до 80% (среднее — 47%).

В водных вытяжках из материнских пород, полученных при относительно «мягких» условиях (100 кг/см², 40°С) содержалось больше летучих компонентов.

Наибольшее количество летучих наблюдалось в водной вытяжке из битуминозных сланцев куонамской свиты кембрия с р. Б. Куонамка — 97,6 мг (из 100 г породы, в 1л воды). Из той же породы в «жестких» условиях (400 кг/см², 90°С) было получено наибольшее количество нелетучих компонентов — 75,8 мг.

С минерализованной водой было проведено два опыта. Из карбонатно-глинистой породы (опыт 3а) и глинистых сланцев (опыт 14), при проведении опытов с давлением 400 кг/см², температурой 90°С и минерализованной водой, выход битумоидов был несколько меньше, чем в параллельных опытах с бидистиллированной водой (опыты 2а и 13), причем различия в основном наблюдались в количестве ОВ, извлеченного из водной вытяжки растворителями.

В водном экстракте из юрской карбонатно-глинистой породы (обнажение в районе р. Бзыбь) было определено содержание порфириновых комплексов*. В органическом веществе из водной вытяжки было обнаружено 10,2 мг ванадиевого комплекса (в 100 г битумоида), а никелевый комплекс не был зафиксирован.

В хлороформенном экстракте из той же породы было обнаружено 109 мг (в 100 г битумоида) ванадиевого комплекса и 28,6 мг никелевого комплекса.

Около 10% ванадиевого комплекса перешло в водный раствор.

В условиях наших опытов не должно происходить заметного разложения карбонатов под воздействием воды, насыщенной углекислым газом [113]. Как показал расчет, количество гидролизованных доломитизированных карбонатных соединений не должно превышать нескольких граммов. Однако необходимо учесть, что выщелачивание карбонатов будет происходить по поверхности и вдоль поровых каналов, а это должно привести к их расширению и облегчить фильтрацию растворов в породах. Подтверждением правильности этого предположения может служить тот факт, что общая пористость всех пород после опытов с водой увеличилась в среднем в 2 раза, а в шлифах этих пород были зафиксированы поры выщелачивания.

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы: 1) вода, насыщенная сжатым углекислым газом, является растворителем и переносчиком для целого ряда компонентов РОВ: метаново-нафтеновых и ароматических углеводородов, смол, асфальтенов, фенольных соединений, жирных и нафтеновых кислот, порфириновых комплексов, основных соединений; 2) повышение температуры до 90°С активизирует процессы десорбции и растворения битумоидов; 3) из 100 г увлажненных пород в газовый раствор переходило от 130 до 663 мг, а в водный раствор от 10 до 312 мг различных нелетучих органических компонентов; 4) в водных экстрактах из пород зафиксировано значительное количество летучих органических компонентов ($T_{кип}$ до 280—300°С) — до 97,6 мг/л из 100 г материнской породы; 5) наиболее интересно изучение фракции «смывы», выделяющейся из водного раствора при снижении давления и температуры. В этой фракции концентрируется основная масса углеводородов, извлеченных из пород водой, насыщенной сжатым газом; 6) в составе углеводородной фракции водно-растворимого ОВ, как и в нефтях, преобладают метаново-нафтеновые углеводороды; 7) вода, насыщенная углекислым газом, воздействует на минеральную часть пород, увеличивая их пористость, создавая поры выщелачивания, расширяя пути миграции; 8) при использовании минерализованной воды выход ОВ снижался на 14—40%.

* Порфириновые комплексы были определены Л. Н. Захаренковой (ВНИГРИ).

Проведенные эксперименты показывают, что в термодинамических условиях, близких к природным, сжатый газ и вода, насыщенная растворенным газом, являются растворителями для значительных количеств углеводородов, асфальтово-смолистых веществ и других компонентов.

Таким образом, осуществление первичной миграции микронефти, по данным лабораторного моделирования, вполне возможно как в газовой фазе, так и в водно-растворенном состоянии.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПЕРВИЧНО-МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МАТЕРИНСКИХ ПОРОДАХ МЕТОДОМ СРАВНИТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ БИТУМОИДОВ ОТКРЫТЫХ И ЗАКРЫТЫХ ПОР

При лабораторном моделировании природных процессов практически невозможно учесть и предвидеть абсолютно все действующие факторы, поэтому для выяснения реальных масштабов первичной миграции нефти, а также для определения состава мигрирующего битумоида необходимо изучать состояние миграционных процессов в конкретных природных объектах.

Предлагаемый метод диагностики состояния миграционных процессов базируется на следующих положениях и предпосылках.

При уплотнении пород по мере их погружения часть битумоидов оказывается изолированной в закрытых порах; в случае отсутствия миграционных процессов исходный сингенетичный рассеянный битумоид в открытых и закрытых порах должен иметь одинаковый состав. Развитие процессов первично-миграционного перемещения приведет к неравномерному распределению битумоида в поровой системе пород и в первую очередь скажется на составе битумоида открытых пор. Битумоид закрытых пор, в силу своей изолированности, в большей степени сохраняет первоначальный состав.

Возникающая в процессе хроматографической дифференциации неоднородность состава битумоида открытых и закрытых пор может быть использована для оценки состояния первично-миграционных процессов в каждом отдельном образце материнской породы. Изучение характера распределения битумоида в породе и особенностей его состава в различных участках поровой системы производятся путем сравнения количества и состава битуминозных компонентов, приуроченных к системе закрытых и открытых пор.

Битумоид открытых пор извлекается практически полностью из недробленых пород [25, 26]. После дробления предварительно проэкстрагированной породы извлекается битумоид закрытых пор. Для этого проводится последовательная экстракция битумоидов из недробленых и дробленых пород с параллельным использованием в качестве растворителей хлороформа и сжатого углекислого газа.

Каждый из этих растворителей имеет свои специфические особенности. При фильтрации сжатого углекислого газа через породу наибольшей подвижностью обладают метаново-нафтеновые и моноциклические ароматические углеводороды, но практически в газовый раствор переходят все имеющиеся в породе масляные компоненты и часть смолистых [21, 62, 89]. Газовый экстракт из недробленой породы ($ГЭ_{нд}$) характеризует подвижный битумоид из открытых пор ($П_о$), а газовый экстракт из дробленой породы ($ГЭ_д$) дает представление о составе и количестве подвижного битумоида в участках труднодоступных для газа (закрытых порах — $П_з$). Хлороформ, являясь сильным растворителем, извлекает более широкую гамму битуминозных компонентов, в том числе смолы и асфальтены. Как

было установлено [25], характер последовательной экстракции хлороформом зависит от содержания и формы нахождения РОВ в породе. В породах, содержащих значительное количество ОВ, наряду с открытыми и закрытыми порами имеются поры, запечатанные тяжелым асфальтово-смолистым битумоидом, приуроченным в основном к ОВ. Доля этих пор должна определяться содержанием ОВ в породе и, соответственно, количеством и составом битумоида. По степени доступности для миграционных процессов поры, запечатанные тяжелым битумоидом, видимо, занимают промежуточное положение между открытыми и закрытыми.

В случае пород, содержащих значительное количество ОВ ($C_{орг} > >2\%$), распределенного субпараллельно напластованию породы в виде густой сетки переходящих друг в друга нитевидных включений, происходит внедрение хлороформа вдоль последних, вскрытие пор, запечатанных асфальтово-смолистыми компонентами, растворимыми в хлороформе, с нарушением существующей поровой системы. Хлороформенный экстракт из недробленых пород ($ХБ_{нд}$) в подобном случае характеризует битумоид из открытых пор и пор, запечатанных тяжелым битумоидом, а хлороформенный экстракт, извлекаемый после дробления предварительно проэкстрагированной породы ($ХБ_{д}$), отражает состав битумоида, находящегося в участках породы, недоступных для хлороформа, условно называемых нами порами, закрытыми для хлороформа и включающими минерально-запечатанные поры, а также поры, недоступные для растворителя.

Итак, в породах, содержащих значительное количество РОВ, распределенного субпараллельно напластованию породы (породы типа доманиковой, марьяновской, куонамской свит, горючие сланцы и др.), сжатый газ и хлороформ извлекают битумоид из различных групп пор по схеме:

$ХБ_{нд}$ — открытые поры — $ГЭ_{нд}$; поры, запечатанные битумоидом, растворимым в хлороформе — $ГЭ_{д}$ (поры, закрытые для газа)

$ХБ_{д}$ — поры, закрытые для хлороформа

Таким образом, при параллельном исследовании породы хлороформом и углекислым газом впервые появляется возможность охарактеризовать битумоид, находящийся в порах, запечатанных тяжелым битумоидом, и получить дополнительную информацию о распределении битумоида в поровой системе пород. Средняя величина $ХБ_{нд}$ для таких битуминозных пород (процент в общем экстракте, по 38 породам) — 92,0% (62,1—99,5%). При точечном, сгустковом распределении ОВ в породе, даже при высоких его концентрациях, основная доля битумоида из пор, запечатанных ОВ, извлекается после дробления породы. Возможно, что и в природных условиях участие в первично-миграционных процессах битумоида из пор, запечатанных ОВ, также затруднено. При низких концентрациях РОВ ($C_{орг} < 2\%$) поры, запечатанные битумоидом, составляют незначительную долю, включения ОВ не образуют непрерывных линий, что препятствует хлороформу проникать вдоль нитевидных образований. В результате битумоид из этих пор извлекается только после дробления породы и воздействие хлороформа на поры идет практически по той же схеме, что в случае сжатого газа.

Средняя величина $ХБ_{нд}$ малобитуминозных пород (процент от общего экстракта; по 43 породам) — 50,0% (5,4—89,0%).

Для установления закономерностей распределения и состава битумоидов в поровой системе материнских пород и их генетической природы необходимо определение целого ряда параметров:

1) показателей открытой и закрытой пористости и отношения $П_о/П_з$, характеризующего распределение пор в породе; 2) показателей газовой и хлороформенной экстракций, характеризующих распределение соответствующих битумоидов в поровой системе пород $ГЭ_{нд}/ГЭ_{д}$ и $ХБ_{нд}/ХБ_{д}$; 3) состава экстрактов или распределения углеводородных и асфальтово-смолистых компонентов в поровой системе пород:

$$\frac{УВ\ ГЭ_{нд.}}{УВ\ ГЭ_{д}};\quad \frac{УВ\ ХБ_{нд.}}{УВ\ Х\ Б_{д}};\quad \frac{(Асф+См)\ ХБ_{нд}^{*}}{(Асф+См)\ ХБ_{д}}.$$

Рассматривались отношения, в которых содержание компонентов выражено не только в процентах, но и в граммах (на 1 кг породы).

В породах, содержащих сингенетичный битумоид, не затронутый миграционными процессами, извлечение битумоидов при последовательной экстракции должно идти в соответствии с распределением пор в породе $\left(\frac{По}{Пз} = \frac{ГЭ_{нд}}{ГЭ_{д}} = \frac{ХБ_{нд}}{ХБ_{д}}\right)$. Того же порядка должны быть отношения углеводородных и других компонентов, содержание которых выражено в граммах, отражающие количественное распределение каждого из этих компонентов в поровой системе пород. Отношения тех же компонентов, определяющие содержание их в экстрактах в процентном выражении, должны быть равны единице.

Таким образом, каждое из используемых отношений имеет самостоятельное значение.

В результате различных процессов, влияние которых в первую очередь сказывается на составе битумоида открытых пор, нарушается равенство состава битумоида открытых и закрытых пор, что приводит к нарушению равенства вышеприведенных отношений. Сдвиги, наблюдаемые в составе экстрактов из открытых и закрытых пор, свидетельствуют о глубине прошедших первично-миграционных процессов на данном участке породы.

В значительной группе изученных материнских пород битумоид, извлекаемый после дробления предварительно проэкстрагированной породы, имел более благородный состав, чем битумоид из недробленой породы (т. е. содержал больше метаново-нафтеновых углеводородов). Это, на наш взгляд, убедительное доказательство большей сохранности битумоида закрытых пор, и отдачи УВ из открытых пор.

Избыток УВ в открытых порах указывает на процессы перераспределения битумоидов, которые могут носить чисто локальный характер и являться следствием перехода подвижных углеводородов из закрытых пор в открытые. Битумоид в таком случае можно классифицировать как сингенетичный — перераспределенный, а стадию первичной миграции как межпоровое перераспределение.

Избыток УВ может образоваться также в результате поступления в открытые поры данного участка породы чужеродных подвижных компонентов: с соседних участков слоя в результате внутрисвитной миграции (паравтохтонный битумоид), а также из другой свиты в результате межсвитной миграции (эпигенетичный битумоид).

Для выявления характера перераспределения необходимо рассмотреть количество и состав избыточных компонентов. Если в составе битумоида из открытых пор наблюдается избыток только метаново-нафтеновых УВ и величина этого избытка невелика, можно предположить, что имеет место начальный этап межпоровой или внутрисвитной миграции. Менее миграционно-способные УВ и асфальтово-смолистые компоненты в этом случае еще не пришли в движение.

В ряде исследованных пород наблюдался избыток ароматических УВ и легких смолистых компонентов в открытых порах при дефиците метаново-нафтеновых УВ. При таком соотношении данный участок породы, возможно, находится на пути миграции битумоидов, испытавших в процессе перемещения хроматографическое разделение — наименее подвижные компоненты скопились в открытых порах этого участка породы, а более подвижные метаново-нафтеновые УВ переместились дальше. Битумоид в

* Асф — асфальтены, См — сумма смол.

таком случае можно классифицировать как перераспределенный — остаточный. При значительном избытке битумоидов в открытых порах возможно присутствие эпигенетичного битумоида.

Диагностика состояния миграционных процессов и генетическая характеристика битумоидов методом сравнительного изучения газовых и хлороформенных экстрактов из открытых и закрытых пор были осуществлены для 86 пород, отобранных из различных районов Советского Союза. В 37 породах содержание $C_{орг}$ колебалось от 0,2 до 1,0, в 49— от 1 до 27,2%. В 28 породах преобладал карбонатный материал.

Как показал анализ ОВ пород, проведенный углепетрографическими методами, основная часть пород (73 образца) содержала ОВ сапропланктонитового типа, в 11 породах — сапрогумитового и в 2 — гумито-сапропелитового типа. ОВ в исследованных породах находилось на различных стадиях катагенеза: от буроугольной до антрацитовой. Поровые характеристики в исследованной коллекции пород изменялись в широком интервале значений. Доля открытых пор в общей пористости колебалась — 4,0—94,0%, глубина палеопогружения — 300—9000 м.

Изучение 86 образцов пород с привлечением результатов петрографических и люминесцентно-микроскопических исследований показало, что породы с сингенетичным битумоидом, абсолютно не затронутым миграционными процессами, в исследованной коллекции отсутствовали. В 17 образцах пород битумоид открытых пор оказался сингенетичным — остаточным по большинству показателей. В ряде пород на фоне общей остаточности наблюдалось весьма незначительное перераспределение наиболее подвижных метаново-нафтеновых углеводородов из пор, закрытых для хлороформа, в поры, запечатанные тяжелым битумоидом. В 31 образце битумоид оказался сингенетичным — остаточным, но со значительными признаками перераспределения подвижного битумоида в основном между порами. Битумоид преобладающей части исследованных пород (35 образцов) носил отчетливо перераспределенный характер. Зафиксировано межпоровое, внутрисвитное, внутрипластовое и, наконец, межсвитное перераспределение. Однако во всех этих породах наблюдались признаки большей или меньшей остаточности битумоида.

Большой интерес представляет рассмотрение количественной стороны отклонений, наблюдаемых в составе экстрактов из открытых и закрытых пор, позволяющих оценить масштаб миграционных процессов. С этой целью рассчитывалось количество избыточных (или недостающих) углеводородов в открытых порах путем сравнения с составом битумоида из закрытых пор. Соотношение между углеводородами и подвижными смолистыми компонентами в газовых экстрактах из закрытых пор и между углеводородами и асфальтово-смолистыми компонентами в хлороформенном битумоиде из пор, закрытых для хлороформа, принимались за соотношения, свойственные исходному сингенетичному битумоиду.

Таблица 24

Максимальные и средние значения дефицита (или избытка) УВ в открытых порах

Характер экстракта	Значения	Избыток УВ в открытых порах			Дефицит УВ в открытых порах		
		%	г (на 1 кг породы)	образцы пород	%	г (на 1 кг породы)	образцы пород
Хлороформенная экстракция	Средние	25,0	1,4	42	—11,0	—0,3	26
	Максимальные	65,5	3,5	42	—35,8	—1,8	26
Газовая экстракция	Средние	7,0	0,3	25	—11,0	—0,4	27
	Максимальные	22,4	1,3	25	—45,5	—1,3	27

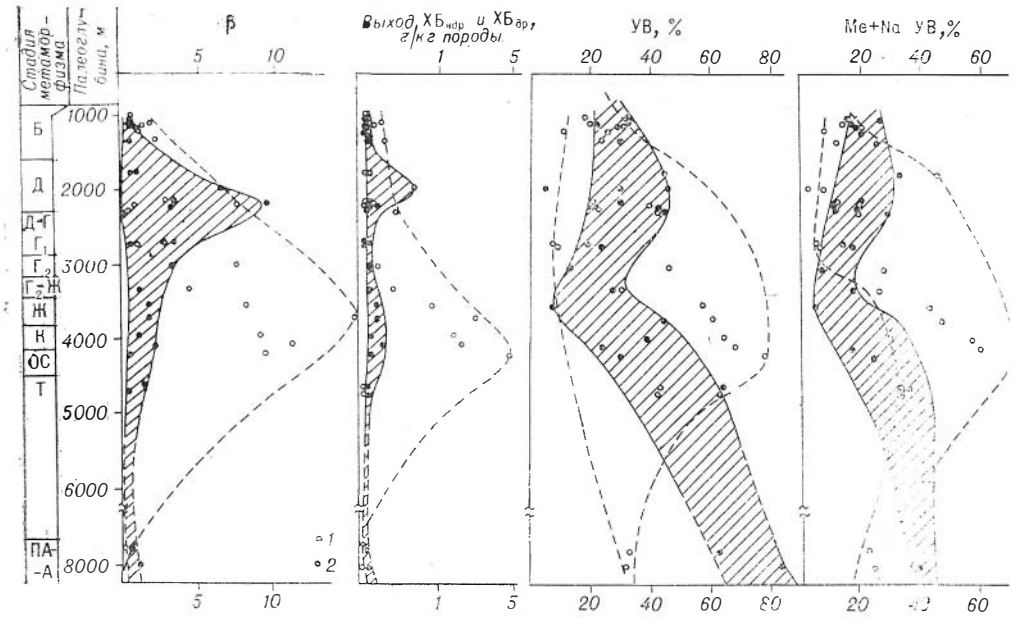


Рис. 41. Изменение количества и состава битумоидов открытых и закрытых пор гли
ское вещество ($C_{орг} < 1$), с увеличением
1 — битумоид открытых пор ($ХБ_{нд}$);

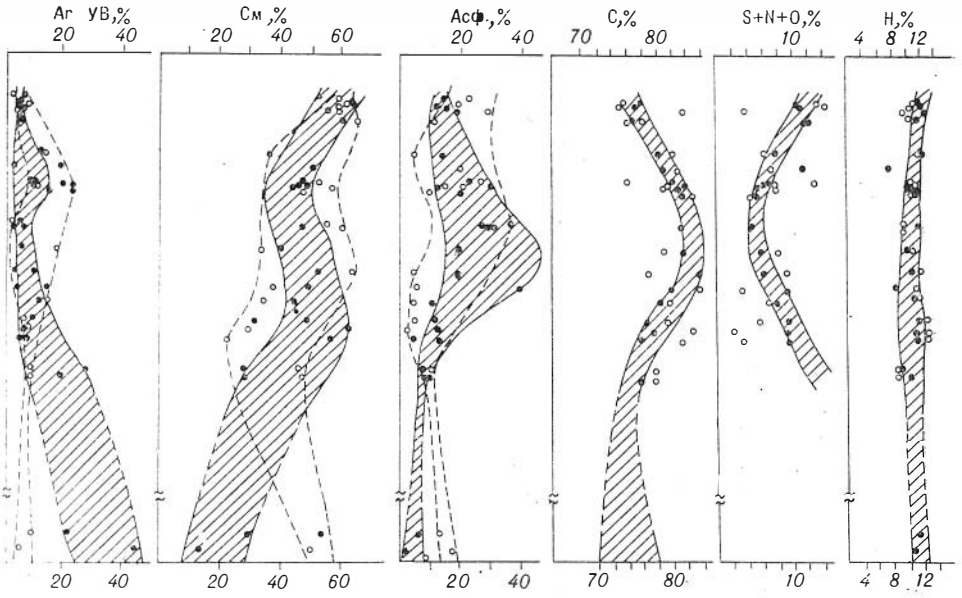
Расчет дефицита (или избытка) УВ в открытых порах был произведен для всех исследованных пород по результатам хлороформенной и газовой экстракции как для суммы УВ, так и раздельно для метаново-нафтеновых и ароматических УВ. Результаты расчета приведены в табл. 24.

Средние значения отдачи УВ из открытых пор, рассчитанные по хлороформенным и газовым экстрактам, равны между собой (11%), в то время как средняя величина избытка УВ в открытых порах, рассчитанная на основании состава хлороформенных экстрактов (т. е. состава битумоида из пор, закрытых для хлороформа) значительно больше (25,0%), чем избыток, рассчитанный на основании состава газовых экстрактов из закрытых пор (7,0%).

Это расхождение объясняется тем, что в количество «избыточных» УВ хлороформных экстрактов входят также УВ, находящиеся в порах, запечатанных тяжелым битумоидом, а для газовых экстрактов избыток рассчитан только для открытых пор.

Итак, на основании экспериментальных данных можно сделать важный вывод — во всех исследованных материнских породах наблюдаются отчетливые признаки первично-миграционных процессов, приводящих к ощутимому перераспределению УВ, а в значительном количестве пород — к отдаче УВ из открытых пор.

Однако реальная отдача битумоидов из материнских пород должна быть много больше, чем рассчитанная на основании соотношения УВ и смолистых компонентов в закрытых порах. Во-первых, в расчетах учитывалось участие в миграции только УВ, хотя многочисленными экспериментальными данными доказана способность некоторых смолистых компонентов к передвижению в виде водных и газовых растворов [22, 117]. Во-вторых, при оценке отдачи совершенно не учитывались легкие низкокипящие компоненты, которые неизбежно терялись при доведении до постоянного веса хлороформенных и газовых экстрактов. Эти компоненты ($T_{кип}$ до 280—300°С), конечно, мигрируют в первую очередь и составляют в рассеянных битумоидах весьма значительную, но обычно не учитываемую долю — до 50% и выше [64, 101, 102]. Ранее отмечалось, что лету-



нистых и карбонатных пород, содержащих сапропланктонитовое рассеянное органиче-
глубины погружения осадков.
2 — битумоид закрытых пор (ХБд).

чие компоненты составляли до 80% в ОВ, переходящем в водный раствор. (табл. 21). Наконец, в-третьих, битумоид закрытых пор, принимаемый за основу при расчете эмиграционных потерь, на определенных этапах сам также достаточно активно участвует в миграции, отдавая наиболее подвижные компоненты в открытую поровую систему пород. Это также приводит к занижению рассчитанной величины отдачи углеводородов. На самом деле, с учетом всех отмеченных обстоятельств, реальная эмиграционная потеря углеводородов из материнских пород значительно выше. К ее оценке мы вернемся позже.

Рассмотрим некоторые общие закономерности развития первичной миграции на последовательных этапах погружения и литогенеза пород. Обобщение имеющихся материалов по характеристике состояния первично-миграционных процессов в материнских породах произведено отдельно для пород, содержащих РОВ группы сапропланктонитов с концентрацией $C_{орг} < 1$ (рис. 41) и $C_{орг} > 1$ (рис. 42).

Вследствие большей изолированности битумоида закрытых пор именно на его составе лучше всего прослеживается воздействие катагенетических процессов, определяющих развитие генерации и отдачи подвижных компонентов с ростом глубины погружения пород.

Рассмотрим подробнее группу пород, содержащих РОВ с $C_{орг}$ до 1% (см. рис. 41).

В диапазоне глубин 1000—2000 м наблюдается возрастание величин β и выхода битумоидов как для открытых, так и для закрытых пор. Причем, если на небольших глубинах эти величины меньше для битумоидов закрытых пор, то на глубине около 2000 м, когда открытые поры могли потерять и потеряли часть своих подвижных компонентов, выход и величина β для битумоидов закрытых и открытых пор становятся очень близкими по величине, а в ряде случаев — более высокими для битумоидов закрытых пор. К глубине 3000—3300 м величина β битумоидов закрытых пор резко уменьшается за счет отдачи подвижных компонентов в открытые поры (см. рис. 41); с дальнейшим погружением пород она уменьшается лишь в незначительной степени.

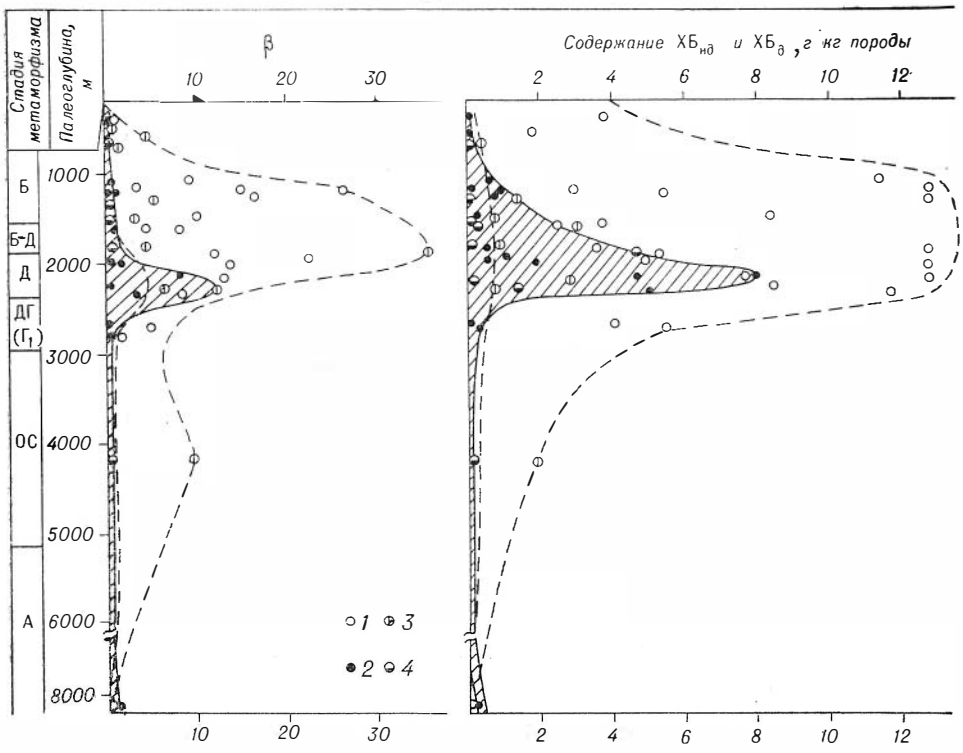


Рис. 42. Изменение количества и состава битумоидов открытых и закрытых пор рассеянное органическое вещество ($C_{орг} > 1$),

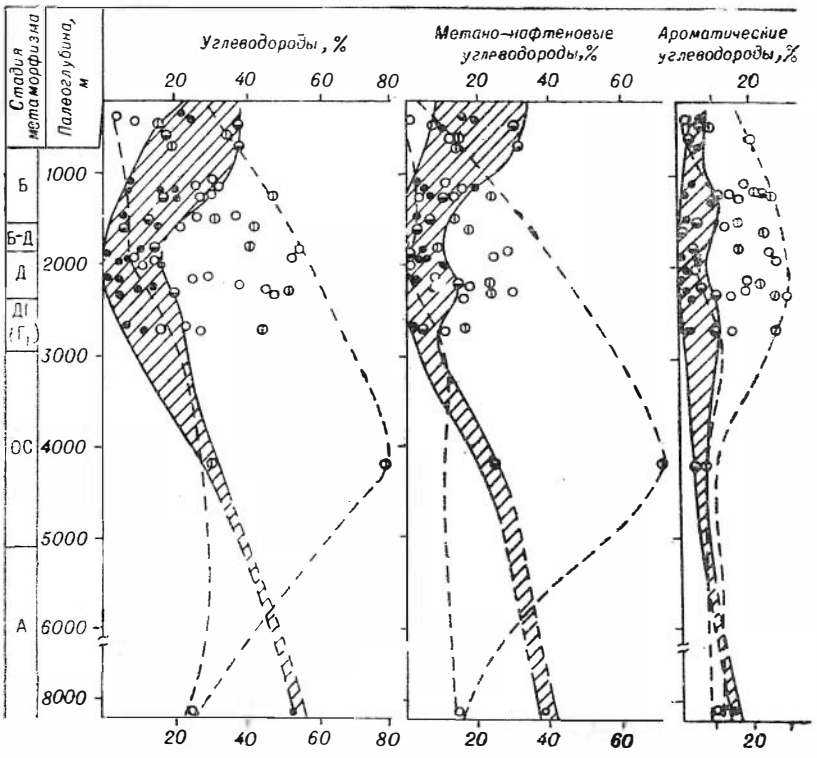
1 — битумоид открытых пор ($ХБ_{нд}$) пород с $C_{орг} > 3\%$; *2*—битумоид закрытых пор ($ХБ_{д}$) пород с закрытых пор ($ХБ_{д}$) пород

В открытых порах наблюдается двоякая картина. Для одной части пород с ростом глубины погружения идет дальнейшее обогащение битумоидом открытых пор за счет перераспределения подвижного битумоида из закрытых пор, а в ряде случаев, возможно, за счет соседних участков породы. На глубине порядка 3700—4100 м величина β и выход битумоида открытых пор для этой группы пород достигают своего максимального значения, резко снижаясь к 4500 м. От 4700 м и глубже количество битумоида в открытых порах становится меньшим, чем в закрытых, т. е. открытые поры потеряли почти все свои подвижные компоненты.

Для другой части пород остаточность битумоида открытых пор наблюдается уже на глубине около 2100 м (Д-стадия метаморфизма РОВ), и количество таких пород с увеличением глубины погружения возрастает. Вследствие низкой битуминозности пород отдававшие открытые поры, могут содержать меньше битумоида, чем закрытые. Для битуминозных пород ($C_{орг} > 1\%$) на невысоких стадиях метаморфизма РОВ такой картины не наблюдается.

Изменение состава битумоидов открытых и закрытых пор с глубиной погружения происходит следующим образом (см. рис. 41).

С погружением до глубины 2000 м диапазон содержания УВ в битумоиде закрытых пор расширяется от 20—35 до 20—45%, т. е. наблюдается небольшое накопление УВ за счет процессов генерации. Отдача УВ почти незаметна. Однако на глубине 3000—3500 м (Г—Ж — стадии метаморфизма РОВ) УВ в битумоиде закрытых пор составляют уже только 15—30%, что является результатом превышения скорости процесса отдачи над процессом генерации углеводородов. Таким образом, эмиграционная поте-



глинистых и карбонатных пород, содержащих сапропланктонитовое с увеличением глубины погружения осадков.

$C_{орг}$ >3%; *3* — битумоид открытых пор ($ХБ_{нд}$) пород с $C_{орг}$ до 3%, *4* — битумоид с $C_{орг}$ до 3%.

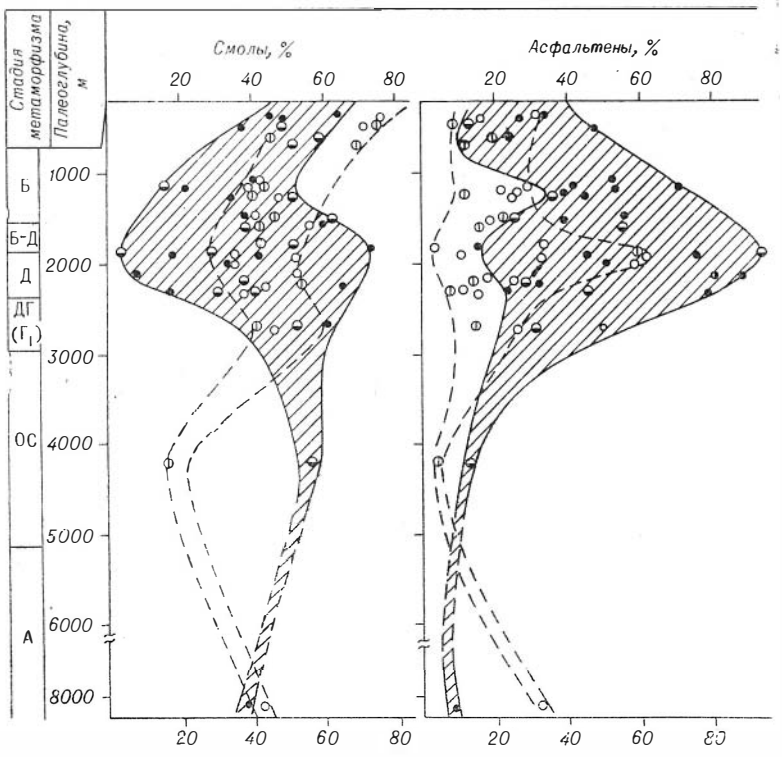
ря основной части углеводородов из системы закрытых пор материнских пород происходит к концу главной фазы нефтеобразования.

Дальнейшее погружение при почти не изменяющемся количестве битумоида в РОВ сопровождается устойчивым возрастанием содержания УВ в битумоиде закрытых пор, достигающего на глубине 8000 м 67—84%. Это объясняется, видимо, в основном катагенетическими преобразованиями битумоида, обусловливающими переход асфальтово-смолистых веществ в нерастворимую часть ОВ при слабой генерации битумоида, и значительным ослаблением эмиграционной потери УВ из закрытых пор.

Изменение содержания метаново-нафтеновых и ароматических УВ с глубиной погружения свидетельствует о том, что отдача из закрытых пор происходит, в основном, за счет метаново-нафтеновых углеводородов. Ароматические углеводороды на глубине около 2000 м в значительно меньшей степени, чем метаново-нафтеновые углеводороды, участвуют в отдаче, что приводит к их некоторому остаточному накоплению в закрытых порах (в основном, за счет полициклических ароматических УВ), но на глубине порядка 2700—3300 м и они более активно участвуют в отдаче из закрытых пор. На более поздних стадиях катагенеза РОВ, после завершения ГФН, при общем увеличении содержания УВ в битумоиде количество метаново-нафтеновых и ароматических УВ становится приблизительно одинаковым, по-видимому, в силу преимущественного ухода метаново-нафтеновых УВ и остаточного накопления ароматических УВ.

В открытых порах материнских пород количество УВ колеблется в широких пределах, в зависимости от степени их участия в процессах перераспределения и миграции. На глубине погружения до 2000—2200 м,

Окончание рис. 42.



так же как и в случае закрытых пор, в битумоиде открытых пор наблюдается увеличение содержания УВ (от 10—30 до 7—42%). Вместе с тем их количество в открытых порах значительно меньше, чем в закрытых — система открытой пористости способствует эмиграции УВ, которая происходит в основном за счет более подвижных метаново-нафтеновых УВ.

С ростом погружения в случае пород с сингенетичным битумоидом, не затронутым или почти не затронутым процессами эмиграции углеводородов, в системе открытой пористости происходит дальнейшее увеличение содержания УВ, количество которых на глубине около 4000 м достигает максимума (80%). Очевидно, что это увеличение количества УВ в битумоидах открытых пор происходит как за счет их генерации, так и в результате активного перемещения УВ из закрытых пор пород.

Пополнение битумоидов открытых пор углеводородами в результате их генерации и выноса из закрытых пор в рассматриваемой зоне глубин столь значительно, что даже при наличии отдачи УВ из открытых пор количество их в битумоидах открытых пор в остаточных сингенетичных разностях достаточно велико и на глубине 3300 м достигает 30%. При погружении на глубину более 4000—4200 м в битумоидах открытых пор наблюдается резкое падение содержания УВ и уже на глубине 4500—4700 м количество их становится меньшим, чем в закрытых порах, то есть открытые поры потеряли в результате эмиграции бо́льшую часть своих УВ. В зоне ПА—А стадий метаморфиза РОВ (на глубине до 8000 м) битумоид открытых пор еще в большей степени обеднен углеводородами по сравнению с битумоидом закрытых пор.

Для смолистых компонентов зависимость их содержания от глубины погружения и катагенетического преобразования РОВ несколько сложнее. При погружении на глубину до 2000 м количество смолистых компонентов в закрытых порах снижается от 53—65 до 35—48% как за счет возможной эмиграционной потери подвижных смол, так, по-видимому,

в большей степени и в результате генерации УВ. С погружением наблюдается увеличение содержания смолистых компонентов, количество которых на глубине около 4000 м достигает прежних пределов. Накопление смол связано, очевидно, с активно идущими процессами отдачи УВ и генерацией битумоида. Дальнейшее погружение ведет к резкому уменьшению содержания смолистых компонентов в битумоиде закрытых пор до 15—30% как за счет увеличения содержания УВ, так и перехода части асфальтово-смолистых компонентов в нерастворимое состояние.

Изменение содержания смолистых компонентов в битумоиде открытых пор идет в том же направлении, с той только разницей, что на больших глубинах их количество, наоборот, возрастает до 50—55%, видимо, за счет остаточного накопления в результате отдачи из открытых пор большей части подвижных компонентов.

Содержание асфальтенов в битумоиде закрытых пор увеличивается с глубиной погружения и в зоне активной отдачи подвижных битуминозных компонентов (~3000 м) достигает максимального значения (20—47%). С дальнейшим ростом глубины погружения их количество резко падает как за счет «облагораживания» битумоида в результате процессов катагенеза, так и, по-видимому, в большей мере — вследствие перехода асфальтовых компонентов в нерастворимое в хлороформе состояние. Для битумоида открытых пор наблюдается та же зависимость, только она менее четко выражена. На больших глубинах (~ 8000 м) количество асфальтенов в закрытых порах снижается до 2—7% и становится меньшим, чем в порах открытых, что объясняется большей остаточностью битумоида открытых пор.

Таким образом, изменение состава битумоида закрытых пор с глубиной погружения под влиянием катагенеза РОВ и процессов отдачи подвижных компонентов можно представить следующим образом.

На глубинах погружения примерно до 2000—2200 м, т. е. до начала проявления ГФН (Д — стадия метаморфизма РОВ), оба процесса — генерации битумоида и отдачи — развиты довольно слабо, но наблюдается некоторое превышение первого из них. Об этом свидетельствуют рост величины β и выхода битумоидов из закрытых пор, которые на глубине 2000—2200 м достигают своего максимального значения, а также некоторое повышение содержания УВ. Вместе с тем имеет место частичная отдача углеводородных (в основном, метаново-нафтеновых) и, возможно, части подвижных смолистых компонентов, а также остаточное накопление асфальтенов.

Дальнейшее погружение до глубины порядка 3000—3500 м ($Г_2$—Ж стадии метаморфизма РОВ) сопровождается резким уменьшением величины β и выхода битумоида — процессы отдачи из закрытых пор превышают генерацию битумоида. Имеет место более активная отдача УВ уже со значительным участием ароматических УВ, более ярко выраженное остаточное накопление асфальтовых и даже смолистых компонентов.

На больших глубинах интенсивность эмиграции значительно уменьшается, отдача из закрытых пор остается на прежнем уровне (коэффициент отдачи K=0,7—0,9). Процессы катагенеза снова активнее влияют на состав битумоида: увеличивается содержание УВ, в которых значительную долю составляют ароматические УВ вследствие их меньшей миграционной способности; количество смолистых и асфальтовых компонентов уменьшается (смолистых — за счет их возможного участия в отдаче, асфальтовых — за счет перехода в нерастворимое состояние. Но нужно учесть, что в значительной мере доля этих компонентов в составе битумоида уменьшается за счет резкого увеличения доли УВ).

Содержание углерода в битумоиде закрытых пор увеличивается до максимального значения (~ 83%) на глубине 2000—2200 м, оставаясь практически неизменным до 3300 м, и далее снижается до 72—79%. Со-

держание водорода почти не меняется, только наблюдается небольшая тенденция к уменьшению его количества в зоне превышения процессов отдачи над процессами катагенеза.

Для закрытых пор пород, содержащих повышенные концентрации РОВ ($C_{орг} > 1\%$) соблюдается та же тенденция в изменении количества и состава битумоида с глубиной погружения. Однако имеется ряд специфических особенностей (см. рис. 42). Доля битумоида закрытых пор битуминозных пород весьма незначительна (3—20%), поэтому его абсолютное количество всегда меньше, чем в открытых порах, даже при очень высокой остаточности битумоида открытых пор. И лишь на высоких стадиях метаморфизма РОВ (ПА—А), несмотря на высокое содержание $C_{орг}$, количество битумоида в открытых порах может быть меньше, чем в закрытых— следствие почти полной отдачи углеводородов из открытых пор.

Изменение величины β и выхода битумоида закрытых пор с глубиной погружения идет более интенсивно, с максимальным значением этих величин на глубине порядка 2000—2300 м. В открытых порах наблюдается значительно более активное накопление битумоида и увеличение β, заканчивающееся уже на глубине порядка 2000 м (Д — стадия метаморфизма РОВ). Дальнейшее погружение сопровождается столь же активным понижением содержания битумоида и величины β, что свидетельствует о более интенсивной эмиграции подвижных компонентов из открытых пор битуминозных пород.

Отдача из закрытых пор подвижных углеводородных и смолистых компонентов начинается значительно раньше, чем в случае малобитуминозных пород, уже на глубине около 1100 м (Б — стадия метаморфизма РОВ), а максимальная отдача наблюдается на глубине 1800—2000 м (Д— стадия метаморфизма РОВ). Связано это, возможно, с большей насыщенностью закрытых пор битумоидом, вследствие чего для накопления газов и легких компонентов, необходимых для создания в закрытых порах давления прорыва и начала отдачи, требуются меньшая преобразованность РОВ и меньшие глубины погружения пород.

Сходные результаты получены для газовых экстрактов из открытых и закрытых пор пород, характеризующих поведение наиболее подвижных битуминозных компонентов (рис. 43). Так же как для хлороформенных экстрактов наблюдается тенденция к увеличению содержания подвижных с газом компонентов с глубиной. Рост величины $\beta_{гэ}$ и количества УВ продолжается до глубин $\sim$ 2000—2600 м. При дальнейшем погружении $\beta_{гэ}$ и абсолютное количество УВ в газовых экстрактах начинают резко снижаться и на глубинах около 4500 м достигают минимальных значений за счет интенсивной эмиграции битумоида. Миграция УВ из закрытых пор несколько задерживается. И если снижение содержания УВ открытых пор начинается на глубине около 1600 м, то в закрытых порах резкое снижение начинается на глубине 2800 м. Глубже 4200 м подвижные с газом компоненты практически отсутствуют как в открытых, так и в закрытых порах. По сравнению с хлороформенными экстрактами активная отдача наиболее подвижных компонентов, растворимых в сжатом газе, начинается на меньших глубинах, что вполне естественно.

Таким образом, раздельное изучение битумоидов открытых и закрытых пор методом последовательной экстракции хлороформом и сжатым газом из недробленых и дробленых пород может дать весьма ценную информацию как для изучения процессов миграции на конкретном участке породы, так и для изучения общих закономерностей развития первичной миграции на последовательных этапах литогенеза и погружения пород.

Большой интерес представляет оценка количественной стороны развития первично-миграционных процессов с ростом глубины погружения осадков. Система открытой пористости материнских пород в одних случаях содержит сингенетичный битумоид, в других —сингенетичный остаточный,

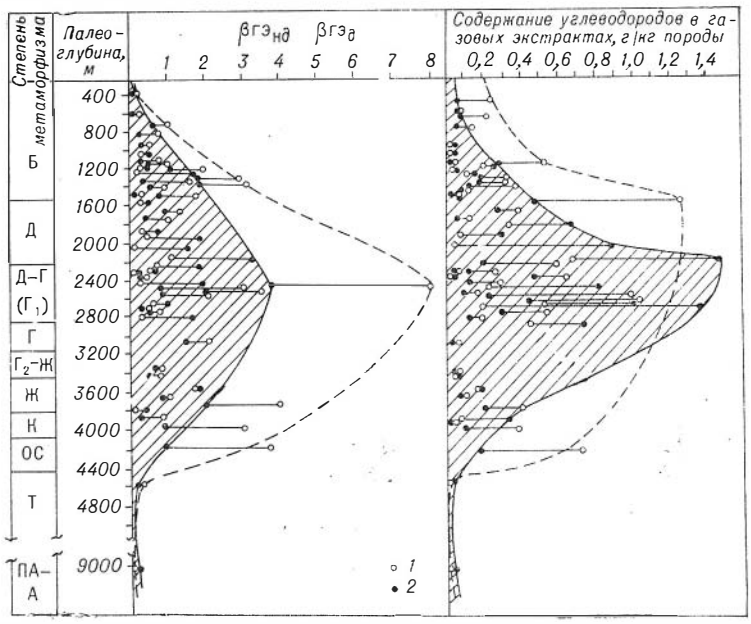


Рис. 43. Изменение относительного содержания в породах газовых экстрактов и углеводородов в газовых экстрактах из недробленой $\beta_{гэ\ нд}$ (1) и дробленой $\beta_{гэ\ д}$ (2) пород с увеличением глубины их погружения.

в третьих — перераспределенный из закрытых пор или других участков породы паравтохтонный битумоид, а в четвертых — может содержать даже чуждый породе аллохтонный битумоид. Все это затрудняет оценку эмиграционных потерь битумоида из материнских пород как по обычным битуминологическим параметрам, характеризующим суммарный битумоид, так и по данным о составе битумоида открытых пор. Наиболее надежны в этом смысле данные о битумоидах закрытых пор, которые участвуют в процессах первичной миграции односторонне — отдают генерирующиеся подвижные компоненты в систему открытой пористости, о чем можно судить по изменению их состава с глубиной. Применение для битумоида закрытых пор обычного метода расчета, предложенного С. Г. Неручевым [162] показывает (рис. 44), что на глубинах до 1—1,2 км величина коэффициента эмиграции не превышает 0,1, т. е. первичная миграция не происходила или была очень слабой. При росте глубины до 2,5 км коэффициент эмиграции в общем возрастает, хотя величина его колеблется в весьма широких пределах от 0 до 0,7. В этой глубинной зоне первично-миграционный вынос битумоида происходил более интенсивно, но еще далеко не из всей системы закрытых пор материнских пород. В более глубокой зоне, характеризующейся проявлением ГФН, и ниже ее (почти до 5 км) интенсивность эмиграции битумоида из закрытых пор достигает максимума; величина $К_э$ во всех случаях оценивается не менее 0,3—0,8. Собственно сингенетичных битумоидов в системе закрытых пор материнских пород в этой глубинной зоне уже не остается; все они в значительной степени носят явно выраженный остаточный характер. Таким образом, первично-миграционный вынос основной части подвижных компонентов битумоида из закрытых пор происходит на ГФН и несколько позже нее, на глубинах почти до 5 км, когда более активно развивается газообразование. При дальнейшем значительном росте глубин до 8 км величина $К_э$ уже почти не возрастает, составляя 0,7—0,9, что означает резкое снижение интенсивности процесса первичной миграции. Потеря основной части би-

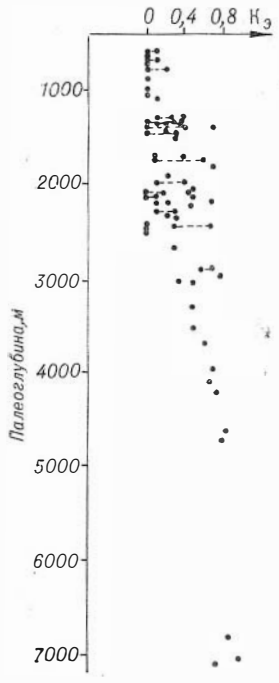


Рис. 44. Предположительная отдача ($К_э$) подвижных битумоидов из закрытых пор глинистых и карбонатных пород, содержащих сапропланктонитовое РОВ, с увеличением глубины погружения осадков.

тумоида из системы открытых пор материнских пород, как было показано выше, происходит несколько позже, чем из закрытых. Однако потом, на значительных глубинах, битумоид открытых пор характеризуется еще большей остаточностью, чем в закрытых порах. Поэтому можно считать, что определенные для закрытых пор величины коэффициентов эмиграции можно с полным основанием распространять на суммарный битумоид материнских пород.

Кроме того, была сделана попытка оценить интенсивность эмиграции метаново-нафтеновых УВ на основании содержания этих УВ в газовых экстрактах из закрытых пор. При метаморфизме РОВ величина отношения $\frac{Me + Nn}{Ar}$ возрастает с ростом глубины, но в случае преобладания процессов эмиграции — снижается из-за бо́льшей подвижности метаново-нафтеновых УВ.

На основании величин соотношений $\frac{Me + Nn}{Ar}$ в битумоиде из закрытых пор пород, не затронутых, точнее, очень слабо затронутых первичной миграцией, нами были рассчитаны возможные величины отношений $\frac{Me + Nn}{Ar}$ для разных уровней глубин погружения и стадий метаморфизма ОВ (табл. 25).

По отличию фактических величин отношений $\frac{Me + Nn}{Ar}$ от рассчитанных (возможных) оценена эмиграционная потеря метаново-нафтеновых углеводородов из материнских пород (рис. 45). При значительном разбросе значений достаточно хорошо заметна общая тенденция возрастания коэффициентов отдачи наиболее подвижных метаново-нафтеновых УВ с ростом глубины погружения материнских пород. На глубинах до 1 км отдача составляет от нескольких до 22%; на глубинах до 2 км — от 15 до 45%, а в зоне проявления ГФН и ниже отдача достигает 70—75%.

Полученные расчетные данные свидетельствуют о том, что первично-миграционный вынос углеводородов и других подвижных компонентов РОВ из материнских пород захватывает значительную часть генерирующихся битуминозных веществ. Рост глубины погружения материнских пород, сопровождающийся повышением температуры и давления в недрах, способствует увеличению суммарных эмиграционных потерь, что находится в полном соответствии с результатами проведенных нами экспериментов по лабораторному моделированию первичной миграции.

Минимальная интенсивность процесса первичной миграции наблюдается в начале катагенеза, максимального развития она достигает в глубинной зоне проявления ГФН и несколько ниже нее. На глубинах порядка 4—5 км коэффициент эмиграции битумоида достигает 0,7—0,8. В более глубокой зо-

Таблица 25

Ориентировочные значения отношений $\frac{Me+Nn}{Ar}$ *в газовом экстракте для различных глубин*

Глубина, м	$\frac{Me+Nn}{Ar}$	Глубина, м	$\frac{Me+Nn}{Ar}$
До 1000	3,7	2100—2650	7,0
1100—1400	4,5	2650—3100	8,0
1400—1650	5,0	3100—3650	9,0
1650—2100	6,0	3650—4100	10,0

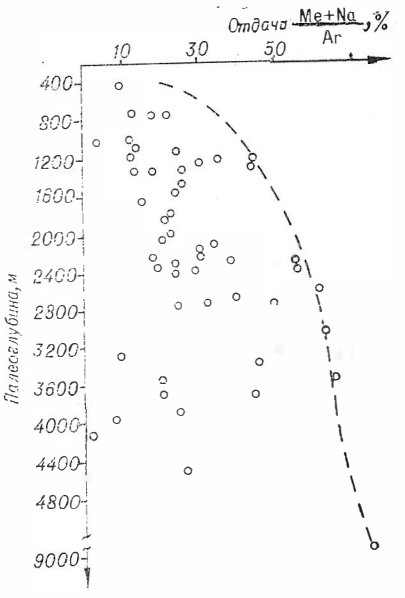


Рис. 45. Предположительная отдача метаново-нафтеновых углеводородов, рассчитанная на основании соотношения $\frac{Me + Na}{Ar}$ в газовых экстрактах из закрытых пор пород, содержащих сапропланктонитовое ОВ.

не погружения осадков, в связи с потерей основной части подвижных компонентов, интенсивность первичной миграции битумоидов резко снижается.

Таким образом, раздельное изучение битумоидов открытых и закрытых пор дает возможность: достаточно объективно установить генетическую принадлежность битумоида; на основании состава битумоида закрытых пор проследить общие закономерности изменения сингенетичных битумоидов на различных этапах катагенеза РОВ; определить состояние миграционных процессов на данном участке породы и выявить различные этапы первичной миграции; исходя из состава битумоида закрытых пор рассчитать количество эмигрировавших и перераспределенных УВ и оценить степень участия РОВ соответствующих отложений в нефтеобразовании.

ГАЗООБРАЗНЫЕ И ДРУГИЕ ОРГАНОГЕННЫЕ ВОДОРАСТВОРЕННЫЕ КОМПОНЕНТЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РОВ В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ СТАДИЯХ ЛИТОГЕНЕЗА ОСАДКОВ

Органическое вещество материнских пород, преобразуясь, поставляет при первичной миграции в водные растворы резервуаров газообразные компоненты, водорастворимые органические вещества и солевые (минеральные) соединения. Существенных новых данных по закономерностям изменения солевых минеральных соединений (йода, брома, аммония, бора, гидрокарбонатов и др.) в процессе литогенеза не получено. Имеющиеся данные обобщены в работах Л. Н. Капченко и в монографии [77].

Ниже освещаются основные закономерности изменения при литогенезе газообразных компонентов и водорастворенных органических веществ в пластовых водах.

Газообразные компоненты. Накопленный к настоящему времени материал позволяет наметить основные пути эволюции газообразных органогенных компонентов подземных вод от стадии диагенеза до стадии позднего катагенеза и метаморфизма.

Стадия диагенеза. Водорастворенные и спонтанные газы на стадии диагенеза осадков изучались В. А. Соколовым, М. И. Субботой, В. В. Вебером, Н. В. Борисовым, Эмери и Хоггеном, Дэнтоном, Хантом и др. Не меньший интерес представляют опыты по искусственному (биогенному) и каталитическому моделированию процесса диагенетического газообразования в илах, проведенные Т. Л. Гинзбург-Карагичевой, В. Т. Малышек, П. А. Шойхет, В. В. Вебером и др. с конца 30-х до 60-х гг. Большинство этих данных уже обобщено в работе В. А. Соколова [223]. К сожалению, изучены газы лишь в верхней пленке донных осадков мощ-

ностью не более нескольких метров и в единичных случаях — не более 7—8 м. Органическое и минеральное вещество этой зоны находится в стадии микробиальной переработки, и генерируемые газы являются в полном смысле слова биогенными, что отличает их коренным образом от газов пластовых вод зоны катагенеза, образующихся при термическом или термокаталитическом преобразовании биогенного РОВ пород.

Газы зоны диагенеза состоят из трех основных компонентов — метана, двуокиси углерода и азота, находящихся в различных соотношениях друг с другом; закономерности изменения этих соотношений в зависимости от различных физико-географических, геологических и геохимических факторов пока достаточно четко не выявляются. Намечается лишь тенденция увеличения содержания метана и уменьшения CO_2 и азота по мере увеличения глубины, вплоть до перехода газов в существенно метановые ($\geqslant$80% CH_4). Упругость газов зоны диагенеза (верхней ее части) как правило, низка и не намного отклоняется от 1 ат. Лишь Эмери и Хоггеном в 1958 г. была определена упругость метанового газа в несколько ат (на глубине 3—7 м от дна) при газонасыщенности 241 см³/л. В. А. Соколов [223] полагает, что в данном случае, вероятно, имеет место подток газов из нефтегазоносных нижележащих отложений (бассейн Санта-Барбара в Калифорнии). Однако состав газа не увязывается до конца с этим предположением, так как содержание тяжелых углеводородов в газе ($\sim$0,01 %) на 2—3 порядка ниже, чем в газах нефтегазовых месторождений Калифорнии.

Огромный материал показывает, что содержание тяжелых углеводородов в метановых газах зоны диагенеза крайне низкое и в редких случаях превышает сотые—тысячные доли %. Лишь в единичных случаях, главным образом в условиях длительных опытов, проводимых в течение нескольких лет в закрытых сосудах, содержание тяжелых углеводородов поднималось до 0,1—0,17% при содержании метана 77,7 и 57,9% (опыты В. В. Вебера, 1965, длительность 9,5 лет). В опытах В. Т. Малышек и др. (1962, см. [223]) отношение высших гомологов от этана до бутана к метану колебалось от 0,01—0,2 до 5,4 и 35,0%, причем оно возрастало по мере снижения содержания метана в газе. Длительность опыта составляла 90—630 сут, самые высокие отношения получены при наибольшей длительности опыта. Это заставляет осторожно относиться к предположению В. А. Соколова о вероятном поверхностном или глубинном загрязнении диагенетнческих газов нефте- или газопродуктами. Однако специфика условий, в которых возникают повышенные концентрации тяжелых углеводородов в составе диагенетических газов, окончательно не ясна.

Тем не менее вывод о специфических низких содержаниях тяжелых углеводородов в диагенетических газах и повышенных концентрациях в их составе двуокиси углерода и азота (воздушного и биогенного) до 20—30% и более остается в силе. Специфичен и изотопный состав углерода биогенного диагенетического метана: он сильно облегчен по сравнению с метаном нефтегазовых залежей [223].

Огромная толща осадков среднего и позднего диагенеза и раннего катагенеза мощностью в десятки — первые сотни метров от дна не охарактеризована в отношении состава растворенных, микровключенных и сорбированных газов. Этот пробел можно восполнить в областях плиоцен-четвертичного и унаследованного современного прогибания и осадконакопления, например в Южно-Каспийском бассейне. Возможно, что именно газовый состав вод порового пространства осадков позволил бы наметить границу между зонами диагенеза и катагенеза по содержанию тяжелых углеводородов. Пока эта граница остается весьма проблематичной.

На глубинах в десятки — первые сотни метров в пределах суши, как правило, господствует обстановка интенсивного водообмена и первично-седиментогенные растворы с сингенетичными им газами замещены

инфильтрогенными, метеогенными водами; растворенные газы обычно являются смешанными, воздушно-биогенными и воздушно-катагенными: сверху углекисло-азотными и азотно-углекислыми, с постепенным переходом вниз в азотные и метаново-азотные газы.

Стадия катагенеза. В подавляющем большинстве изучаемых артезианских бассейнов зона катагенеза (как правило, регрессивного) отделяется от вышележащей зоны гипергенеза системами наиболее региональноно выдержанных и мощных водоупоров. По гидрохимическим данным, эта граница раздела залегает на различных глубинах даже в одном бассейне (от 400—600 до 1000—1200 м) и имеет мощность от 100—200 до 600—800 м. Кроме этого, на флюиды зоны катагенеза накладывалось влияние палеогипергенных этапов. Если учесть широкое развитие в осадочных бассейнах латеральных и вертикальных восходящих потоков флюидов при прогрессивном литогенезе и консолидации осадочных толщ, то станет очевидным, что собственно литогенетические процессы генерации и преобразования состава подвижной газообразной и жидкой фаз порового пространства резервуаров при нарастании глубины будут неизменно затушевываться, а основные геохимические закономерности в формировании и изменении состава вод и особенно растворенных газов будут выступать лишь в качестве расплывчатых тенденций. Это касается и влияния на концентрацию и состав растворенных газов содержания и типа РОВ в материнских толщах (относительно которых флюиды в смежных коллекторах сильно смещаются), и влияния физических условий в самом коллекторе (на химические и фазовые равновесия газов и нефтей).

В большинстве артезианских бассейнов наблюдается обычно сложное, подчас незакономерное распределение концентраций и типов рассеянного органического вещества в осадочном чехле. Наложение на эту неравномерность неоднородности распределения фильтрационных потоков флюидов и катагенетических изменений минерального вещества затрудняет поиски корреляционных связей между составом растворенных газов и характером РОВ. Благоприятны для указанной цели в основном бассейны, чехол которых обладает монофациальным или хотя бы моноформационным рядом отложений. Такие бассейны встречаются очень редко. Это, например, некоторые угленосные бассейны, чехол которых на подавляющую часть мощности, иногда вплоть до фундамента, характеризуется преобладающе гумусовыми концентрированными формами ОВ, терригенным обликом отложений и низкоминерализованными седиментогенными растворами (Донбасс, Кузбасс).

Подземные воды угленосных формаций, ввиду незначительной их обводненности, изучены слабо. Сравнительно полнее изучены свободные, микровключенные и сорбированные газы углей, которые при наличии пластовых и трещинных вод, бесспорно, находятся с последними в равновесии и насыщают их. Для растворенных и свободных газов мощных угленосных формаций (вне влияния зоны гипергенеза) характерен метановый состав с очень низким содержанием тяжелых углеводородов, которые обычно присутствуют в количестве сотых—тысячных долей и менее и лишь в единичных пробах ряда бассейнов в нескольких процентах и редко—первых десятков процентов. Последнее стоит в связи с возможной нефтеносностью отложений, подстилающих угленосные формации (Печорский, Кузнецкий, Кизеловский, Челябинский бассейны и др.). В угленосных формациях этих бассейнов встречались и нефтепроявления.

Низкие содержания тяжелых углеводородов в газах угленосных отложений побудили даже некоторых неоргаников признать их специфическую биогенную природу в противовес газам нефтегазоносных бассейнов, обогащенным тяжелыми углеводородами и имеющим якобы принципиально иное, ювенильное происхождение [7, 6]. Однако специфика угольных газов объясняется прежде всего особенностями состава исходного ОВ,

при метаморфизме которого они образовались. Оно обычно гумусового состава, изначально обеднено липидным материалом, отличается низким содержанием водорода. В отличие от него РОВ пород чаще всего имеет смешанный сапропелево-гумусовый и гумусово-сапропелевый, реже чисто сапропелевый состав, обусловливающий при метаморфизме образование значительного количества гомологов метана [201, 202, 204].

Помимо того, угли обладают несоизмеримо большей сорбционной емкостью (по газу), чем рассеянное органическое вещество; причем тяжелые гомологи метана сорбируются значительно сильнее, чем метан.

Исследования сорбированных углями газов действительно показали более частую встречаемость тяжелых углеводородов (ТУ) в их составе, чем в свободных газах — до 11—12% [118, 119, 131]. Намечается тенденция к зависимости содержания ТУ от степени катагенетического изменения углей: ТУ нет или крайне мало ($\leqslant 10^{-3}$%) в бурых и переходных к каменным углях, максимум — в жирных и коксовых углях и очень мало в сильно катагенетически измененных углях — тощих и антрацитах. Наиболее благоприятный температурный диапазон генерации ТУ в углях от 105 до 180°С при давлениях 350—600 ат [118], что довольно близко совпадает и с границами вертикального распространения в стратисфере нефтяных месторождений (по К. К. Ландесу, и др.).

Вторым типом относительно более или менее монофациального разреза осадочных толщ являются некоторые галогенные формации, примером которых может служить нижнекембрийская соленосная толща Иркутского амфитеатра. Органическое первичносапропелевое вещество этой толщи в силу его низких исходных содержаний и интенсивной диагенетической переработки в среде, богатой окислителями ($CaSO_4$), в стадии катагенеза не способно было дать значительных количеств углеводородов, что и объясняет сравнительно невысокую газонасыщенность подземных вод этого региона (десятки — первые сотни, редко до 700—1000 см³/л на глубинах 1,5—2,5 км), несмотря на значительные содержания тяжелых углеводородов (от нескольких до 30—50% и более). К самоизоляции соровых флюидов нижнекембрийской галогениой толщи приводит и широкое латеральное распространение надежных соляных флюидоупоров, широкое развитие заполнения пор и трещин коллекторов сульфатами и каменной солью.

Подавляющее же большинство осадочных нефтегазоносных бассейнов представлено сложным сочетанием слагающих их фациальных комплексов пород с разными типами и концентрациями ОВ. Кроме того, вопрос изучения соотношений между составом растворенных газов и составом органического вещества смежных глинистых толщ осложняется влиянием вторичных залежей нефти и газа, источник которых может располагаться в стратиграфически и гипсометрически нижележащих осадочных толщах бассейна. Это усугубляется тем, что подавляющее большинство скважин в газонефтеносных и перспективно-газонефтеносных бассейнах бурится именно на антиклинальных поднятиях. И если даже структура оказывается не заполненной углеводородами, то нет уверенности, что их там не было и что наблюдаемые величины упругости и состава растворенных газов не связаны с остаточным влиянием разрушенных залежей. Данных же для прослеживания состава растворенного газа на значительном удалении от залежей вне влияния ореола рассеяния пока совершенно недостаточно.

Однако уже получен ряд интересных закономерностей изменения концентрации и состава растворенных газов, их соотношения со свободными газами углеводородных залежей.

Прежде всего, растворенные газы сильно различаются в нефтегазоносных бассейнах и в бассейнах с неустановленной промышленной нефтегазоносностью, несмотря на значительный объем поисковых работ. При-

меры таких бассейнов — Зея-Буреинский на Дальнем Востоке, северная часть Прибалтийского и Московский (центральная часть Русской платформы).

Растворенные газы наиболее глубоких зон этих бассейнов являются преобладающе азотными с пониженной упругостью (от нескольких до 30—40 ат на глубинах 1—2 км), незначительным содержанием метана (единицы, реже первые десятки процентов) и долями, редко единицами процентов ТУ. Хотя окончательно нефтегазоносность этих бассейнов не выяснена, большинство исследователей очень невысоко оценивает их перспективы.

Многочисленные гидрогеологические работы в большинстве нефтегазоносных бассейнов, проведенные М. С. Гуревичем, В. А. Кротовой, Н. М. Кругликовым, В. Б. Торговановой, В. Н. Корценштейном, Л. М. Зорькиным, М. И. Субботой, В. Ф. Клейменовым, В. А. Терещенко, Э. Е. Лондон, Ю. С. Застежко, А. С. Тердовидовым, В. Н. Пашковским, А. В. Готгильфом, А. Я. Ходжакулиевым, Л. Г. Соколовским, В. И. Висковским, А. Н. Вороновым, Е. В. Стадником, Б. Н. Любомировым, Е. В. Ильиной, Н. Я. Тычино, О. В. Равдоникас, М. И. Зайдельсоном, А. И. Чистовским, Б. В. Озолиным, А. С. Зингером, В. Г. Герасимовым, М. А. Гатальским, Г. А. Толстиковым, А. А. Розиным и др., выявили наиболее общие закономерности в поведении растворенных газов в отдельных регионах. Эти закономерности уточнены нами на более общем материале по всему Союзу, кроме этого, отмечены некоторые новые тенденции в изменении состава газа в зависимости от глубины, возраста отложений и содержания в породах ОВ.

По мере роста глубины погружения отложений в направлении наиболее глубоких прогибов и впадин наблюдается постепенный рост газосодержания и упругости газов, главным образом метана. Такая закономерность отчетливо наблюдается на востоке Русской платформы, в Западной Сибири, Предкавказье, Каракумском бассейне, Азербайджане и многих других районах.

Исключение из этого правила — единичные сравнительно небольшие впадины (Коссовская во внешней зоне Предкарпатского прогиба, Рионская на Кавказе и Северный Устюрт), где в нижнем этаже ниже зоны относительно высокогазонасыщенных вод развиты слабоминерализованные воды с азотным растворенным газом. Малогазонасыщенные метаново-азотные и азотно-метановые воды распространены также в среднем этаже Северо-Каспийского бассейна, т. е. в Прикаспии [98].

Примерами нормального газогидрохимического разреза могут служить Западно-Сибирский бассейн, Волго-Уральская область и Предкавказье (рис. 46—48). Рост газонасыщенности с глубиной в Западной Сибири виден достаточно отчетливо, причем в Березовском газоносном районе он более интенсивен, чем на пустых структурах в южных и частично центральных частях бассейна. В этой части территории воды сильно недонасыщены газом; они могли бы растворить во много раз больше газа, чем в них содержится (см. рис. 46). Данными по газонасыщенности вод других нефтеносных и газоносных районов Западной Сибири мы не располагаем. По данным Л. М. Зорькина [98], газонасыщенность здесь поднимается до 2—3 л/л и выше, т. е. на значительно более высокий уровень, чем в Березовском районе.

Во всех нефтегазоносных бассейнах наблюдается широкий разброс значений газонасыщенности на одних и тех же глубинах, связанный, главным образом, с влиянием ореолов вокруг залежей углеводородов. Значительное влияние оказывают вертикальные перетоки высокогазонасыщенных вод из нижних горизонтов в верхние. Например, так можно трактовать повышенную газонасыщенность вод в пермских отложениях Волго-Уральской области (см. рис. 47, глубина менее 850—1000 м). Ано-

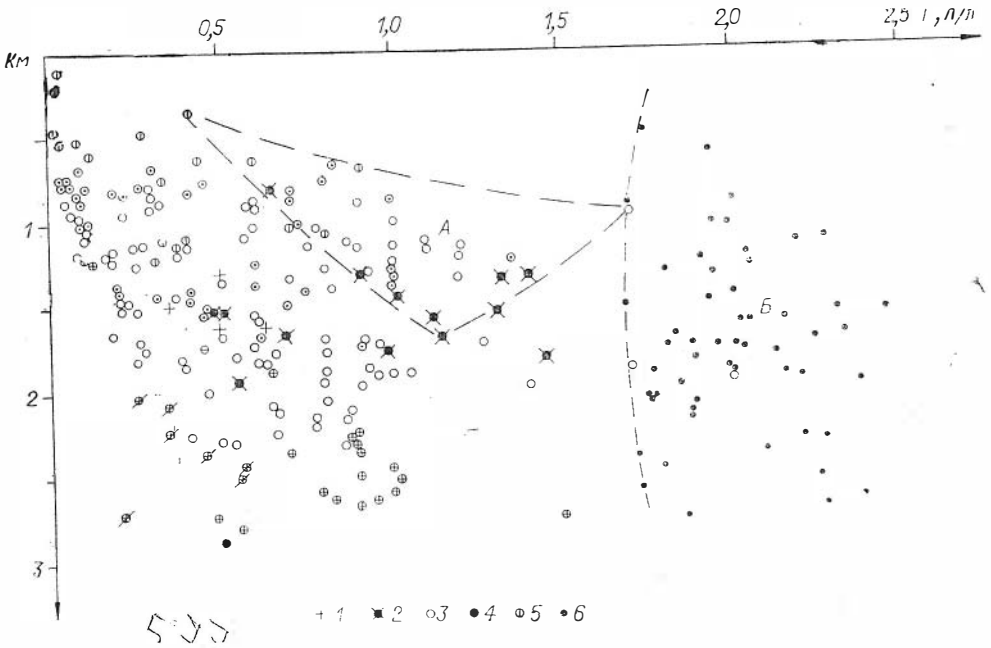


Рис. 46. Зависимость газового фактора подземных вод Западной Сибири от глубины залегания (ВНИГРИ, 1960).

А — данные преимущественно по Березовскому газоносному району, *Б* — расчетные газосодержания пластовых вод при $P_Г = P_{пл}$. *1*—J_1, *2*— J_3 — Cr_1; *3* — неоком; *4* —апт, альб, *5* — Cr_2, *6* — расчетные данные.

малии здесь зафиксированы и по гидрохимическим данным. В нижележащем разрезе карбона и девона газонасыщенность медленно растет до глубины 2800—2900 м, глубже рост значительно интенсифицируется. Упругость растворенного газа в 2—5 и более раз ниже пластового давления. Глубже 3400 м, по двум анализам, намечается снижение содержания растворенного газа.

В Предкавказье рост газонасыщенности с глубиной идет более или менее плавно до глубины 3—3,7 км, с относительно резким максимумом в интервале 3200—3700 м. Глубже намечается некоторое снижение газосодержания (см. рис. 48).

Такой характер изменения по вертикали насыщения пластовых вод газами имеет много общего с изменением по разрезу битумоидных компонентов, легкокипящих углеводородов и газов закрытых пор материнских пород, что освещено в настоящей работе. Это сходство, несомненно, имеет под собой общие генетические корни. Необходимо лишь отметить, что максимум газоотдачи (преимущественно метана) в воду смещен вниз по глубине по сравнению с более сложными нефтяными углеводородами, что наводит на мысль о более поздней генерации и отдаче максимальных количеств газа (метана) по сравнению с жидкими углеводородами, т. е. возникает идея о некотором разобщении главных фаз нефте- и газообразования.

Этот вывод, основанный на изучении закономерностей в распределении газов пластовых вод, подтверждается геохимическими данными по ОВ материнских пород, согласно которым наиболее интенсивное газообразование происходит при погружении осадков на глубину 4—5 км, т. е. примерно на ОС — Т стадиях преобразования ОВ.

Рост региональной газонасыщенности вод в направлении наиболее глубоких прогибов и впадин связан не только с улучшением закрытости недр в прогибах и увеличением давления газа в залежах, как считают многие гидрогеологи, но равным образом и с улучшением геолого-геохимических и физических условий газообразования. Рост газонасыщенно-

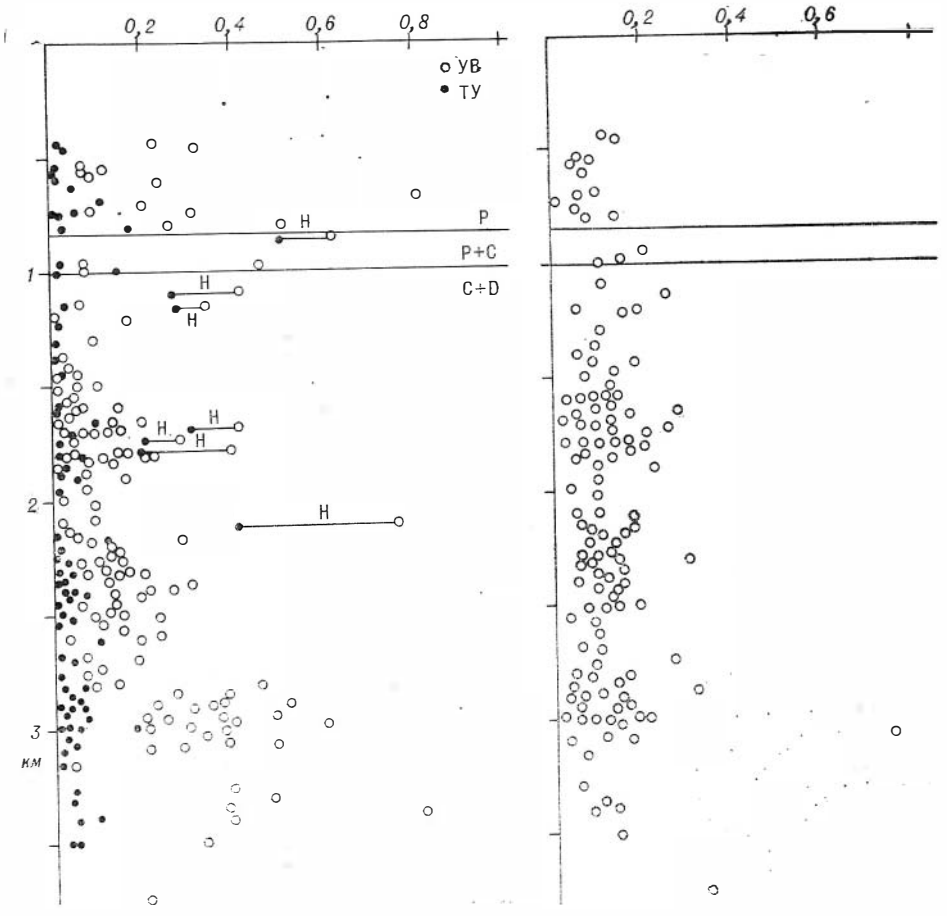


Рис. 47. Зависимость содержания газообразных углеводородов и азота от глубины в пластовых водах Волго-Уральской нефтегазоносной области (Куйбышевское Поволжье). Н — примесь попутного газа из нефти.

сти пластовых вод с глубиной (до 2,5—3,0 км) происходит параллельно с увеличением в составе рассеянного ОВ доли битуминозных компонентов, жидких и газообразных углеводородов. Увеличение газонасыщенности пластовых вод при росте глубины погружения осадков до 2,5—3,0 км, таким образом, — отражение усиливающихся с глубиной процессов нефтегазообразования и эмиграции углеводородов, совершающихся при метаморфизме ОВ вмещающих пород.

В более глубокой зоне погружения (более 3—3,5 км) интенсивность битумообразования резко снижается. Содержание битуминозных компонентов в РОВ материнских пород становится незначительным. Однако в составе газовой фазы РОВ снова проявляется значительный рост содержания метана, в связи с усилением процесса его образования. Это сопровождается дальнейшим интенсивным накоплением метана в пластовых водах.

На примере Западной Сибири отчетливо видна общность закономерностей изменения величин газонасыщенности подземных вод и количеств эмигрирующих из материнских пород углеводородов. Газонасыщенность вод — по Л. М. Зорькину [98], отдача углеводородов из пород — по А. Э. Конторовичу и Е. А. Рогозиной [122]. Повышение содержаний и отдачи углеводородов идет в направлении от прибортовых к наиболее погруженным частям впадины и наиболее интенсивно — к северо-восто-

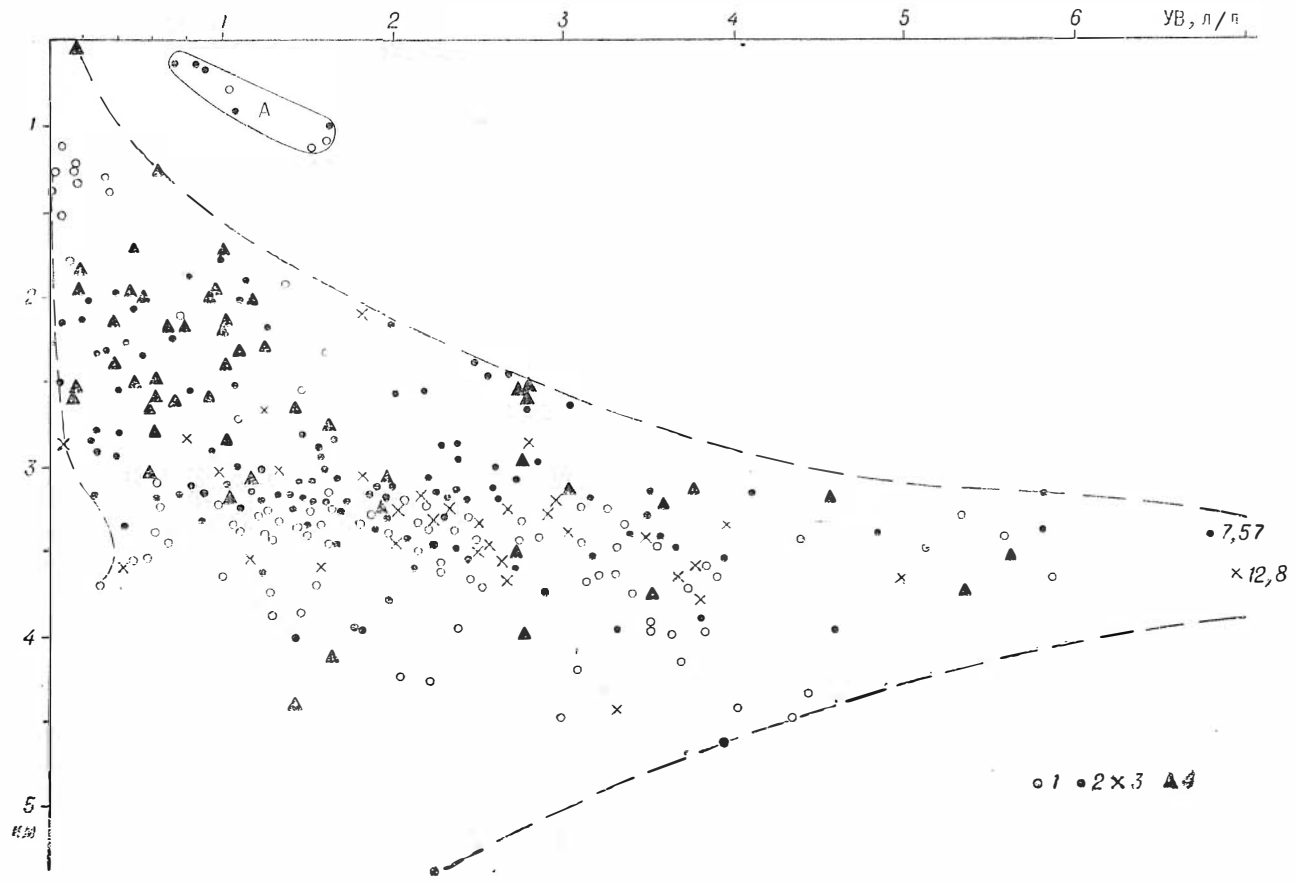


Рис. 48. Зависимость содержания газообразных углеводородов в подземных водах мезозойских отложений Предкавказья от глубины (ВНИИГАЗ, 1963—1968 гг.)

1 — средняя юра, *2* — неоком, *3* — апт, альб, *4* — верхний мел, *А* — газовые залежи Южного Дагестана.

ку от Обь-Иртышского междуречья, к Обской и Тазовской губам. В этом же районе расположено и большинство нефтяных и газовых месторождений, в том числе и уникальных.

Причин обратной или сложной газовой зональности, проявляющейся иногда в одиночных небольших впадинах, может быть несколько:

1. Влияние палеоинфильтрационного режима. В этом случае изменение газового состава тесно связано с опреснением подземных вод, что и имеет место в ряде перечисленных выше впадин. Здесь важно знать, на какой стадии катагенетического изменения находилось ОВ в периоды континентального режима, эрозии и инфильтрации метеорных вод. Обычно в силу очень невысоких скоростей эрозии в депрессионных зонах (впадинах рельефа) снимается слой пород, не выходящих за пределы стадии позднего диагенеза и раннего катагенеза. Промывание и окислительные процессы в зоне гипергенеза захватывают в основном лишь коллекторские пласты. Глинистые водоупорные толщи промываются очень медленно, главным образом при посредстве диффузии, и органическое вещество в них находится как бы в законсервированном состоянии. Так что при дальнейшем этапе погружения и седиментации после достижения данными глинистыми отложениями более высоких стадий катагенетического преобразования, чем до промывания, они могут генерировать новые порции газа, способные к миграции вместе с седиментационными водами. Это приведет к новому повышению газонасыщенности вод в коллекторах, т. е. можно считать обратную и сложную газовую зональность временным эпизодом в истории литогенеза.

Возможен и такой вариант, когда в промытых, погружающихся при новом цикле седиментации зонах, условия для возобновления газообразования не наступили, а в вышележащих молодых осадках оно уже идет полным ходом. В результате в разрезе фиксируется слой пониженной газонасыщенности. Примером этого может быть Прикаспийская впадина, точнее, некоторые ее небольшие районы. Здесь, после длительной позднемезозойской — постмезозойской эрозии и промывания, новый цикл седиментации в палеогене и неогене привел к интенсивному газообразованию в кайнозойских отложениях и формированию залежей газа. В глубоких, не промывавшихся ранее частях разреза (юра—мел), сохранилась высокая газонасыщенность от предыдущего цикла погружения.

При развитии в разрезе галогенных формаций внедрение инфильтрационных вод в палеогипергенные этапы может маскироваться за счет их интенсивного осолонения при растворении соли. Это влияние, однако, можно диагностировать по солевому составу вод.

2. Влияние «погребенных» (по терминологии М. П. Толстого) соленых и рассольных негазонасыщенных вод, замещающих первично-седиментогенные растворы, сингенетичные осадкам. Примером могут служить малогазонасыщенные рассолы верхних частей продуктивной толщи Азербайджана. Глубжезалегающие менее минерализованные глубинные воды сильно газонасыщены [3]. Таким образом, обратная гидрохимическая зональность в Азербайджане по растворенным солям сочетается с нормальной газовой зональностью.

Обратную газовую зональность можно наблюдать только при развитии замещения первичных газонасыщенных растворов в относительно наиболее молодые регрессивные этапы геологической истории осадочных бассейнов. Дальнейшее погружение таких дегазированных зон в течение новых седиментационных этапов приведет к последующему этапу развития газообразования, отжатию седиментогенных газонасыщенных растворов, в результате чего пластовые воды в зонах палеогипергенеза вновь окажутся насыщенными газом.

3. Чередование толщ с резко различным составом и содержанием РОВ. В этом случае изменение га-

зового состава будет сопряжено лишь с содержанием биогенно-активных солевых соединений вод (йода, аммония, сульфатов и др.) и существенно не изменит общую концентрацию солей, основную массу которых всегда составляют хлориды.

Изучение рассмотренных процессов затруднено миграционными явлениями и полифациальностью отдельных гидродинамически взаимосвязанных водоносных горизонтов и даже комплексов. Элементарной системой сочетания обогащенного и обедненного первичным рассеянным органическим веществом пластов пород является система глинистый (газогенерирующий) пласт — коллекторский пласт. Однако в результате миграционных процессов содержание газа в бедных ОВ коллекторах сильно растет, вплоть до насыщения.

Сильно обеднены РОВ красноцветы, широко развитые, например, в неогене Западной Туркмении. Однако в результате миграции углеводородов как по пластам, так и по разломам из стратиграфически нижележащих отложений со стороны области максимального прогибания в районе Южного Каспия коллектора в красноцветах насыщены углеводородными газами вплоть до образования огромных месторождений. Возможно, в будущем, при более детальных газогидрохимических исследованиях не только на продуктивных, но и пустых глубокопогруженных структурах и межструктурных понижениях, и удастся установить различие между газами высокоминерализованных рассолов, сингенетичных пластам эвапоритов продуктивной толщи, и газами слабоминерализованных глубинных вод, мигрирующих (так же, как в Азербайджане) из наиболее глубоких зон прогибания.

4. Одной из теоретически возможных причин обратной газовой зональности может быть глубинное абиогенное окисление углеводородов, особенно при наличии в коллекторах гипса, ангидрита, сидерита, гетита, лимонита и так далее. Экспериментально такое окисление установлено только при температурах 150—300°С и более. Накапливающиеся продукты окисления в виде сероводорода и двуокиси углерода при этом должны обладать высокой упругостью, несмотря на их химическое связывание твердой минеральной фазой коллекторов. При сравнительно низких температурах зоны катагенеза (до 70—100°) о скоростях и масштабах данного процесса судить очень трудно.

Наконец, также теоретически возможной, но маловероятной причиной образования сложной газовой зональности может быть гидродинамическая изолированность некоторых водоносных горизонтов (маловероятно — целых комплексов) в разрезе бассейна при насыщении пластов газом или газонасыщенной водой, поступающей в результате вертикальной разгрузки из нижележащих горизонтов и комплексов. В лучшем случае при этом могут возникнуть локальные аномалии, но не регионально выдержанные водоносные комплексы.

При нормальной газовой зональности с увеличением глубины и ростом газонасыщенности вод одновозрастных толщ нефтегазоносных бассейнов наблюдается тенденция увеличения в составе газа тяжелых углеводородов (рис. 49). Этот рост достаточно заметен до глубин 2—3 км. На глубинах более 3 км в палеозойских отложениях содержание тяжелых углеводородов стабилизируется, а в мезозойских вплоть до глубины 4—4,5 км продолжает сначала медленно возрастать, потом стабилизируется на уровне 6—8% (в среднем) и на глубине 5,4 км снижается до 3,4% (одна проба).

Эта особенность в составе растворенных газов пластовых вод, по-видимому, также отражение специфики процесса генерации газов РОВ пород.

Содержание гомологов метана в составе газовой фазы РОВ, по Е. А. Рогозиной, ничтожно на начальных стадиях преобразования, затем достигает отчетливого максимума на ДГ — Г стадиях (2,6—3 км), после

чего генерация затухает и содержание их в составе РОВ снижается.

В составе свободных газов месторождений эта тенденция к стабилизации и снижению содержания тяжелых углеводородов на глубине более 3 км менее отчетлива.

Распределение азота по глубине в одновозрастных комплексах сложное. До глубины около 3 км в мезокайнозойских отложениях наблюдается очень слабозаметное снижение процентного содержания азота и только на глубинах более 3 км как в мезокайнозойских, так и в палеозойских отложениях содержание азота отчетливо снижается, но количество данных при этом сильно сокращается (данные по Волго-Уральской области и Предкавказью). Это снижение процентного содержания азота в растворенном газе Волго-Уральской области связано не с падением насыщенности вод азотом, а с сильным возрастанием насыщения вод углеводородами с глубиной (см. рис. 47). Содержание же азота по вертикали в абсолютных концентрациях (л/л) примерно постоянно.

Отчетливо наблюдается снижение содержания азота с глубиной в свободных газах залежей, особенно с глубины более 2 км. Возможно, и в залежах это снижение обязано преимущественному росту упругости углеводородов при постоянной упругости азота по глубине.

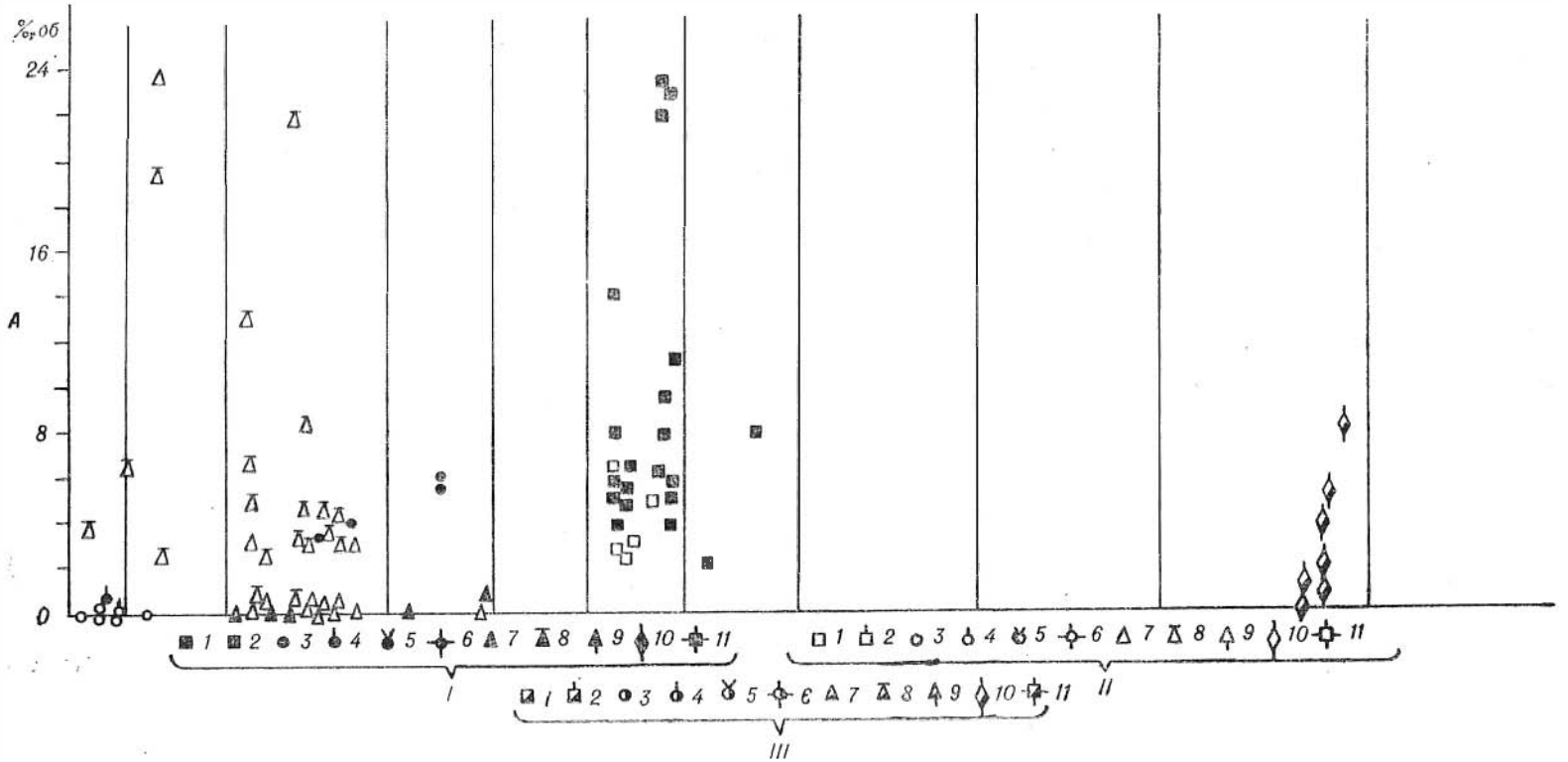
Сравнение процентных содержаний азота в растворенных и свободных газах показывает явное преобладание азота в растворенных газах в 3—5 раз и более (в одновозрастных горизонтах и на одинаковых интервалах глубины).

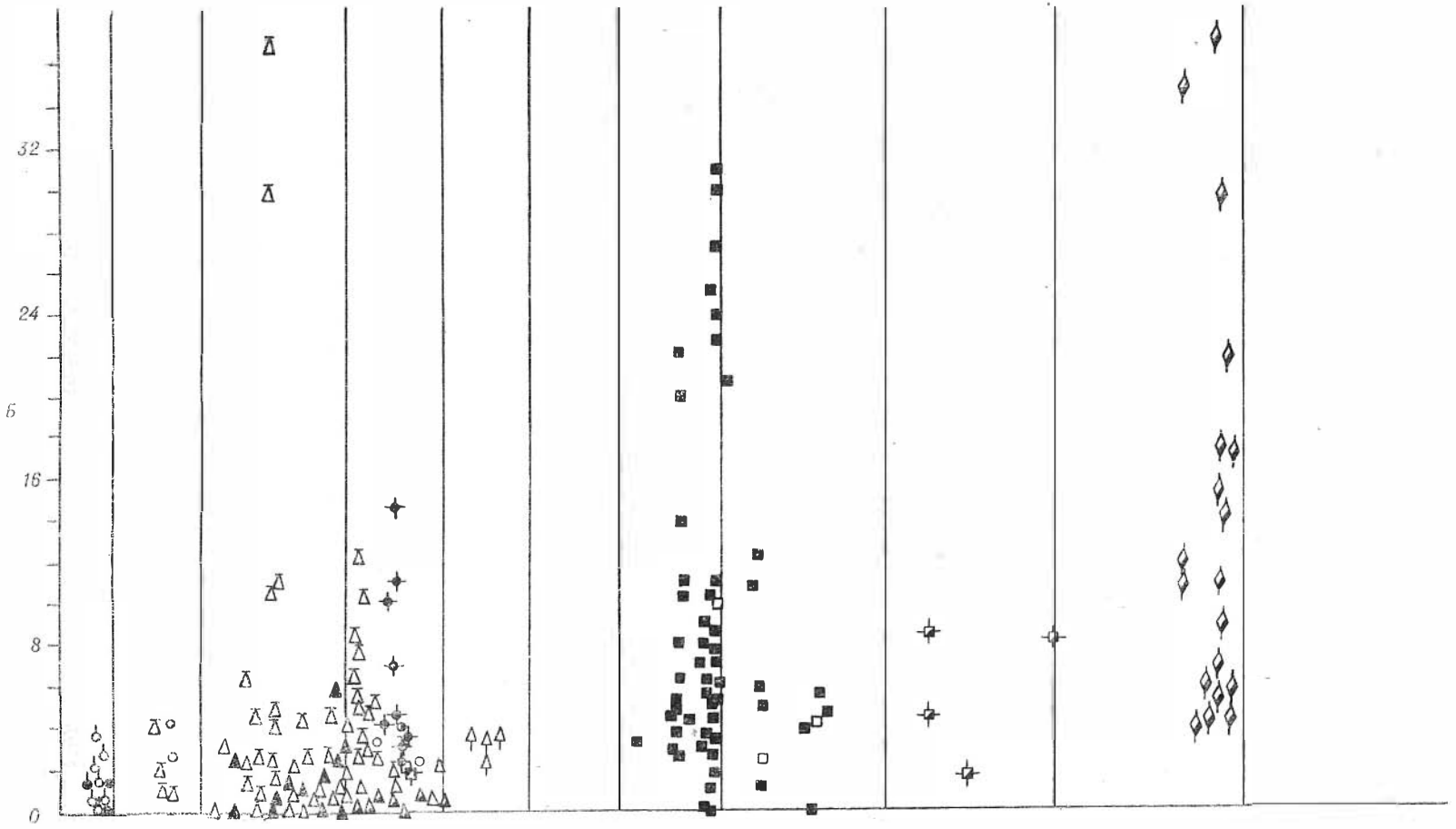
Содержание двуокиси углерода в водах (ниже влияния зоны интенсивного водообмена, где CO_2 — один из основных компонентов) обычно низкое, 1—2%, и только в единичных пробах поднимается выше, до 3—5%. Этот газ весьма активен, и в терригенных коллекторах расходуется при разложении (глинизации) первичных алюмосиликатов. В карбонатных породах возможности увода CO_2 в минеральную фазу и в раствор в виде гидрокарбонатов меньше, и его содержания в газах (растворенных и свободных) несколько выше, чем в случае терригенных коллекторов. Они поднимаются иногда до 7—15% и более. Содержание двуокиси углерода сильно возрастает на глубинах более 3—3,5 км при сильно повышенном геотермическом режиме (до 150—180°С — Предкавказье). Содержание CO_2 в некоторых пробах достигает 10—20 и даже иногда 40%. Однако наряду с высокими содержаниями этого газа на одних и тех же глубинах встречаются и низкие его содержания — до 1% и менее.

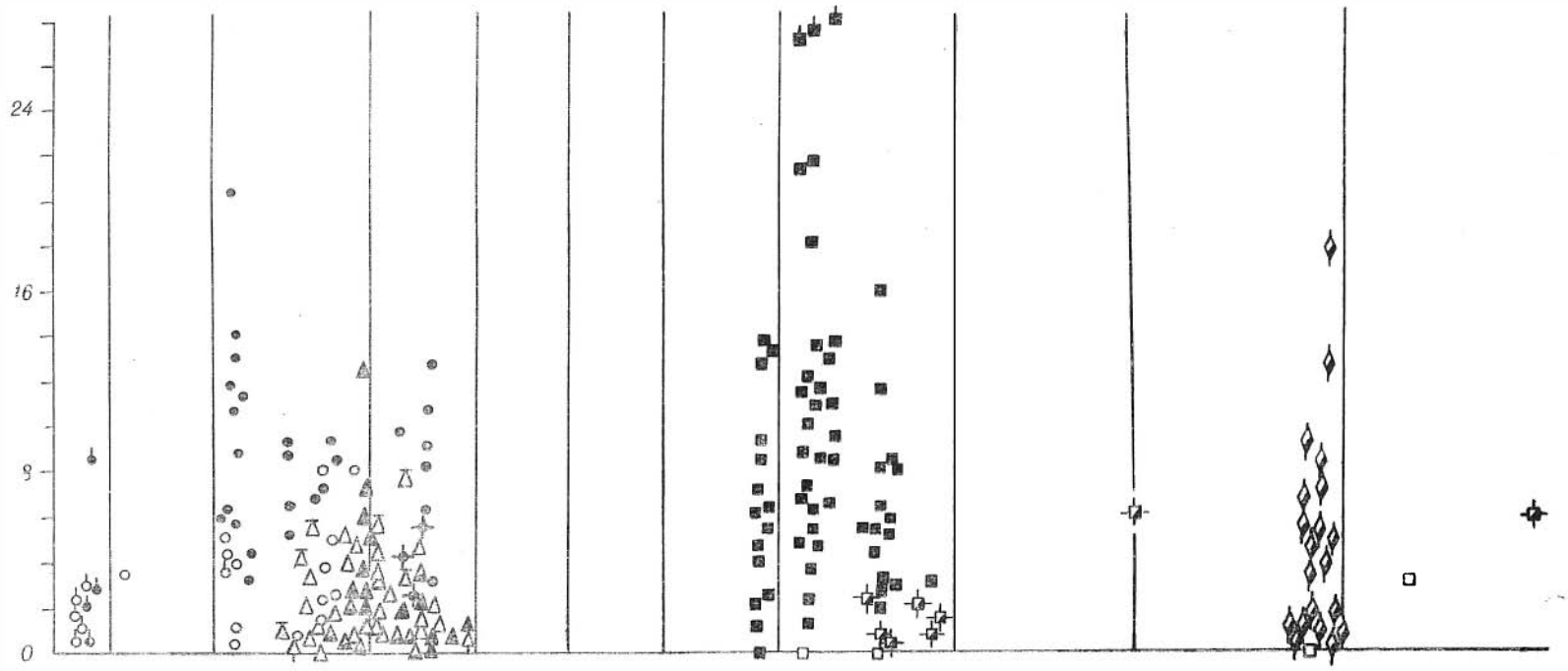
Повышение содержания CO_2 при значительных температурах и давлениях связано как с усилением отдачи CO_2 органическим веществом на больших глубинах, так и с появлением в составе газа «гидролизной» CO_2, образующейся при взаимодействии сидерита, доломита и других карбонатов с водой [113].

Можно полагать, что при дальнейшем нарастании температур в глубоких недрах погружающихся впадин доля двуокиси углерода в составе растворенных газов еще более увеличится, вплоть до перехода их в метано-углекислые и углекислые. Бурение глубоких скважин на глубины до 5 км и более в бассейнах Делавер и Вал-Верде, тяготеющих к подвижной, неотектонически активной зоне, а также в высокотермальной области Салтон Си в Калифорнии подтверждает эти выводы: вместе с водой получены спонтанные и свободные газы, содержащие до 90% и более CO_2. Двуокись углерода, в меньшей степени водород, сероводород, азот и еще реже метан — основные газообразные компоненты зоны метаморфизма ($\geqslant$200°С) и располагающихся в ее пределах гидротермальных минералообразующих систем.

Содержание растворенных в подземных водах нефтегазоносных бассейнов инертных газов, гелия и аргона, имеющих главным образом радиогенную (He) или смешанную, воздушно-радиогенную (Ar) природу,


%, об
24
16
8
0
A
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
I
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
II
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
III


32
24
16
8
0
б


24
16
8
0

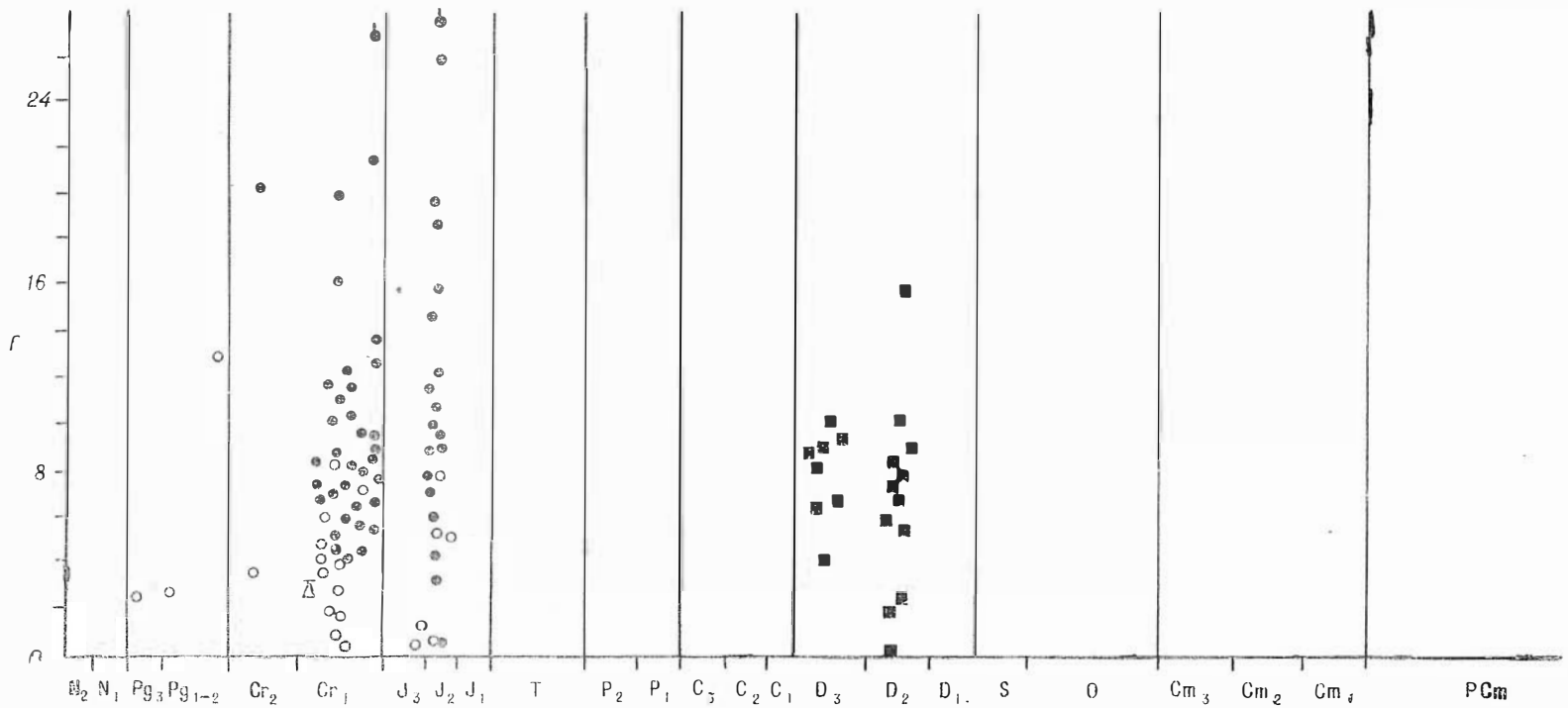


Рис. 49. Зависимость содержания суммы тяжелых углеводородов в водорастворенных газах нефтегазоносных областей от геологического возраста водоносных комплексов для различных интервалов глубины.

I — нефтегазовые и газоконденсатные месторождения, II — газовые месторождения, III — пустые структуры. Нефтегазоносные области: *1* — Волго-Уральская, *2* — Тимано-Печорская, *3* — Предкавказье, *4* — Сахалин, *5* — Крым *6* — Мангышлак, *7* — Западная Сибирь, *8* — Средняя Азия, *9* — Вилюйская синеклиза, *10* — Аппалачский бассейн. *А* — глубина < 1 км, *Б* — глубина 2—1 км, *В* — глубина 2—3 км. *Г* — глубина>3 км.

в водах невелико, и их геохимия, по современным представлениям, не связана прямо с РОВ.

Эпизодически, в небольших количествах, в составе растворенных газов встречается водород. Закономерности в его поведении пока не выявляются.

Сероводород в составе как растворенных, так и свободных газов встречается главным образом в галогенных формациях и может иметь как первичную природу — за счет преобразования серосодержащих органических веществ, возникающих при микробиальной переработке сапропелей, содержащих гипс, еще в стадию диагенеза, так и вторичную природу — за счет взаимодействия растворенных в водах углеводородов или углеводородов залежей с растворенными и рассеянными сульфатами. При сравнительно низких температурах содержания сероводорода в газах измеряются единицами — первыми десятками процентов. В обстановке температур 100—150° встречаются сероводородные газы, в которых сероводород — преобладающий компонент.

Водорастворенное органическое вещество. В подземных водах содержится целый комплекс сложных органических веществ, в том числе нефтяных углеводородов. Суммарная количественная оценка содержания ОВ обычно дается по органическому углероду.

По результатам исследования, среднее значение $C_{орг}$ для приконтурных вод районов Восточной Грузии, Западной Туркмении, Башкирии, Пермской области и Западной Сибири составляет 50—59,8 мг/л. В Ферганской нефтегазоносной области, Грозненско-Дагестанской, Куйбышевской и Оренбургской областях, а также в Ангаро-Ленском бассейне величина $C_{орг}$ — 98,7—124,2 мг/л. Значительно ниже содержание органических веществ в подземных водах Южного Мангышлака, Нижнего Поволжья, севера европейской части СССР, Московской области, Камчатской складчатой области и некоторых других — единицы, реже десятки мг/л. Величина $C_{орг}$, определяемая по методу Е. А. Барс и С. С. Коган, значительно выше, чем концентрация ОВ, получаемая путем извлечения его хлороформом и другими органическими растворителями. Это является несомненным свидетельством, что в водорастворимом ОВ коллекторов преобладающая его часть представлена не углеводородными, а более сложными высокомолекулярными гидрофильными органическими соединениями с высоким содержанием гетероэлементов.

Концентрации ОВ, определяемые по методике ВСЕГИНГЕО, согласно которой $C_{орг}$ выражается суммой трех групп органических веществ — нелетучих, летучих основных и нейтральных и летучих кислых — изменяется приблизительно в тех же пределах.

Влияние залежей нефти на содержание водорастворенного ОВ по величине $C_{орг}$ ощущается на расстоянии до 2,5 км.

Вне влияния залежей концентрированию органических веществ в водах способствуют обогащенность пород рассеянным органическим веществом, затрудненный водообмен и повышенные температуры.

Заметное влияние на содержание растворенного в пластовых водах ОВ оказывает глубина погружения осадков, отражающая степень катагенетического преобразования ОВ (рис. 50).

На глубине 0,5—1,5 км, по преобладающему количеству данных, содержание водорастворенных органических веществ находится на уровне до 60—75 мг/л. В интервале 1,5—2,5 км оно довольно резко возрастает — до 100—110 мг/л, а по более редким крайним значениям — до 220 мг/л. При дальнейшем нарастании глубины концентрация водорастворенного ОВ в пластовых водах заметно снижается (см. рис. 50).

Те же закономерности характерны и для отдельных компонентов водорастворенного ОВ, в частности для нафтеновых кислот и карбоновых кислот жирного ряда. Максимальное количество водорастворенных ОВ в пластовых водах появляется, таким образом, в глубинной зоне,

в которой интенсивно происходят процессы битумообразования из ОВ материнских пород.

Четкой зависимости между содержанием в водах органических веществ и минерализацией не устанавливается.

Наибольшие концентрации органических веществ отмечаются в пресных водах гидрокарбонатно - натриевого и хлоридно-гидрокарбонатно - натриевого состава.

Изученность состава и закономерностей распределения водорастворенного органического вещества в пластовых водах еще крайне низка. Однако совершенно очевидно, что насыщение пластовых вод водорастворенными органическими веществами происходит одновременно и параллельно с развитием процессов генерации при первично-эмиграционном выносе битуминозных веществ из материнских пород.

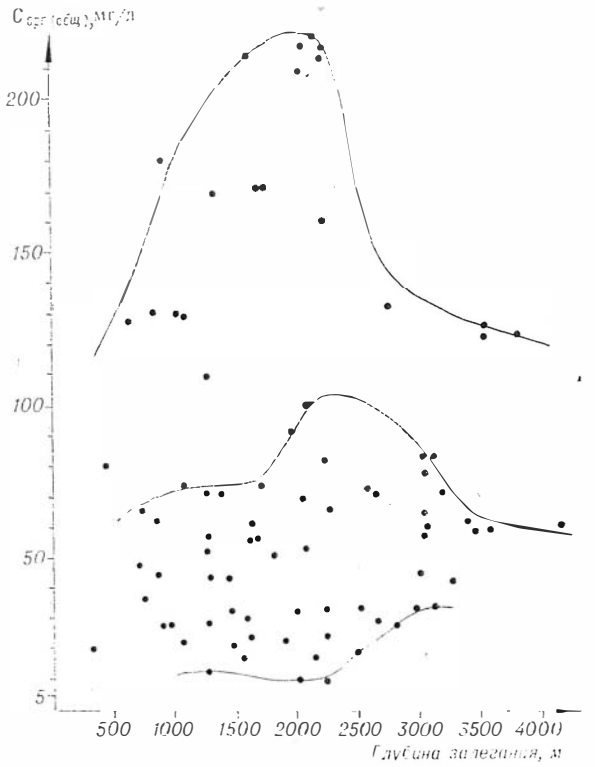


Рис. 50. Зависимость содержания $C_{орг}$ в пластовых водах (данные Е. А. Барс и С. С. Коган) от глубины погружения отложений.

Дальнейшее изучение водорастворенного ОВ пластовых вод —одна из наиболее важных задач для познания процесса миграции и аккумуляции нефти в залежах.

Глава 6

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СТОРОНА ГЕНЕРАЦИИ И ЭМИГРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ МАТЕРИНСКИХ ПОРОД

Выявленные и охарактеризованные нами по прямым экспериментальным данным закономерности в изменении состава и молекулярной структуры небитуминозной части РОВ, а также в изменении состава и количества битумоидных и газовых компонентов характеризуют, до некоторой степени, лишь внешнюю, чисто качественную картину развития процессов генерации углеводородов нефти и газа при погружении осадков. Это вполне понятно, поскольку одновременно с генерацией углеводородов и других летучих продуктов метаморфизма ОВ начинают весьма интенсивно развиваться процессы их первично-миграционного перерас-

пределения и выноса из материнских пород в резервуары. В материнских породах после осуществления процессов генерации и эмиграции всегда фиксируются лишь только остаточные количества генерировавшихся подвижных продуктов метаморфизма ОВ, тем меньшие, чем более миграционноспособными они являются.

Поэтому наиболее близкое к истине представление о стадийности процесса, о составе и количестве образующихся продуктов можно получить не непосредственно по экспериментальным данным, а лишь проведя на их основе теоретические расчеты битумо- и газопродуктивности РОВ.

Строгой и полностью разработанной общей системы расчетов для реконструкции количества и состава подвижных жидких и газообразных продуктов, образующихся при метаморфизме ОВ, до сих пор нет, хотя попыток в этом направлении предпринято немало.

Исследования в области создания теоретических методов расчета состава и количества генерирующихся продуктов впервые были выполнены для наиболее простой системы — гумусового ОВ углей, метаморфизм которого сопровождается в основном генерацией газов, при ничтожном количестве битумоидных компонентов.

Наиболее логична и хорошо обоснована система балансовых расчетов В. А. Успенского [239], в основу которой были положены данные по элементарному составу углей двух следующих друг за другом стадий метаморфизма. Потеря массы органического вещества в ходе процесса углефикации приравнивалась им к количеству образовавшихся летучих продуктов (вода, двуокись углерода, метан, сероводород и аммиак).

В. А. Успенским дана система балансовых уравнений, решение которых позволяет оценить газопродуктивность углей. Несколько условно количество органической массы, оставшейся от предыдущей стадии углефикации — величина M в процентах на исходное вещество. Однако при соблюдении основного условия расчета — ни одна из искомых величин не может иметь отрицательное значение — значение величины M заключается в сравнительно небольшой диапазон возможных для него числовых выражений.

Оценка газопродуктивности РОВ впервые была проведена В. П. Козловым и Л. В. Токаревым [119]. Авторы перенесли с некоторой долей условности расчеты В. А. Успенского по углям на ОВ вмещающих пород Донецкого каменноугольного бассейна, считая, что закономерности изменения углей отображают общий характер метаморфических процессов.

Е. А. Рогозиной [203] был проведен по методу В. А. Успенского расчет летучих продуктов углефикации углей различных генетических классов на разных стадиях метаморфизма. Сопоставление результатов расчета с такими основными характеристиками углей как $\frac{C}{H}$, V^r и $\frac{C:H}{V^r}$ позволило установить, что при метаморфизме обогащение углеродом гумусовых разностей происходит более интенсивно, чем сапропелевых. Причина этого явления могла заключаться в появлении гомологов метана в сапропелевых разностях или в различном соотношении воды и двуокиси углерода в продуктах углефикации гумусовых и сапропелевых разностей углей. Допускалось совместное влияние обоих факторов.

На основе проведенных расчетов и экспериментальных данных по изучению газовых компонентов РОВ [202] было предложено при применении балансовых уравнений В. А. Успенского расчет образующегося углеводородного газа для сапропелитов вести по пропану, для сапропелито-гумитов — по метану.

Вся потеря массы ОВ при метаморфизме относилась за счет образования воды и газов; генерация битумоида в этой системе расчетов не учитывалась.

Дальнейшая разработка методики [122] позволила при оценке газопродуктивности органического вещества приближенно учесть новообразование битумоидов. Изменения в системе расчетов сводились к частичной реконструкции элементарного состава керогена ОВ, находящегося на разных стадиях, за счет количества и элементарного состава битумоидов. Органическому веществу расчетным путем «возвращается» доля потерь его массы, пошедшая на новообразование битумоидов. Остальная потеря массы ОВ при переходе его от одной стадии метаморфизма к другой относилась, как и прежде, за счет новообразования воды и газов — двуокиси углерода, углеводородов, аммиака и сероводорода.

При расчете продуктов преобразования РОВ класса сапропелитов углеводороды рассчитывались, как и ранее, по пропану, а в классе сапропелито-гумитов — по метану.

Принятая система расчета не позволяла теоретически определить состав и количество образующихся битуминозных продуктов. Поэтому сведения о битумоидах были заложены в систему расчетных уравнений по прямым экспериментальным данным, характеризующим почти всегда, (за исключением начального этапа катагенеза) в той или иной мере остаточное количество и остаточный их состав, к тому же без учета спиртобензольного битумоида.

Л. В. Токарев и А. Ф. Турыкин [233] по методу, в основе которого также лежит принцип расчетов В. А. Успенского, попытались оценить не только количество генерирующихся газов, но и жидких нефтяных углеводородов. Авторы исключили из балансовых уравнений серу и сероводород, а в качестве углеводородов взяли метан и «средний нефтяной углеводород» ($CH_{2,84}$) в отношении 1 : 1.

Применение этой методики расчета для оценки газогенерирующей способности различных типов ОВ позволило Л. В. Токареву и А. Ф. Турыкину придти к заключению, что сапропелевое ОВ генерирует газов больше, чем гумусовое.

Принципиально обоснована попытка авторов ввести в уравнения материального баланса процесса преобразования ОВ углеводороды нефтяного ряда, но ими совершенно условно было взято соотношение между углеводородами. Это сознавали и сами авторы, и оценивая результаты расчетов, основывались в своих дальнейших построениях на данных, полученных без учета «нефтяного углеводорода». Таким образом, охарактеризованные теоретические методы количественной оценки продуктов генерации при метаморфизме ОВ давали, по существу, представление только о количестве генерирующихся газов, но не о всем комплексе образующихся битуминозных веществ. Сведения о возможном количестве битумоидов в продуктах генерации вводились в расчет или по непосредственным эмпирическим данным, явно недостаточно полным [122], или совершенно условно [233].

А. К. Каримов [107, 108] в балансовых расчетах использовал некоторые положения метода В. А. Успенского и данные по выходу летучих веществ. Введя ряд допущений, он попытался оценить количественно генерацию как газов, так и жидких (нефтяных) углеводородов.

С. Г. Неручевым в 1972 г. на основе закономерностей изменения битумоидной фракции на последовательных стадиях метаморфизма ОВ проведен расчет количества генерирующихся битуминозных веществ. Сущность расчета заключалась в том, что для разных стадий метаморфизма ОВ и глубин погружения осадков сначала определялись коэффициенты эмиграции битумоида, а затем, с их учетом, рассчитывалось доэмиграционное количество битумоида, образовавшегося при достижении РОВ определенной стадии метаморфизма. Было установлено, что сапропелевое РОВ при росте метаморфизма от буроугольной до жирной стадии генерирует в среднем 15% битумоида, а с учетом низкокипящих углеводородов — до 20—25%.

Аналогичный расчет, выполненный для гумусового ОВ, показал, что оно генерирует не более 2% битумоида. Предложенная методика расчета не учитывала изменения состава керогена и не позволяла оценить количество генерирующихся газов.

Совершенно ясно, что максимально приближенное к истине представление о битумо- и газопродуктивности РОВ может дать только общая теория балансового расчета, в основе которой должны лежать данные об изменении состава керогена, обусловливающие генерацию всей гаммы летучих продуктов метаморфизма ОВ от спиртобензольного битумоида до газовых компонентов включительно. В стройном и законченном виде такая общая теория балансовых расчетов битумо- и газопродуктивности РОВ пока не создана, хотя разработка ее, по нашему мнению, имеет первостепенное значение и совершенно необходима.

Нами выполнены пока лишь предварительные расчеты с попыткой, хотя и недостаточно строгой, количественной оценки всей гаммы веществ, генерирующихся при метаморфизме РОВ.

Для оценки потери массы ОВ на выделение летучих продуктов, генерирующихся при его метаморфизме, использован способ, предложенный В. Ф. Линецким [141], применявшийся также А. Э. Конторовичем [121].

Согласно этому методу, потеря массы ОВ на выделение генерирующихся летучих продуктов от одной до другой стадии метаморфизма оценивается на основе данных об изменении выхода летучих веществ.

Определяемая экспериментально величина выхода летучих веществ из небитуминозной части РОВ, — конечно, чисто технологическая характеристика. Однако она вполне достоверно отражает потенциальную возможность РОВ выделить при термическом разложении определенную долю образующихся летучих подвижных продуктов. Если на начальной стадии метаморфизма количество потенциально-летучих веществ в РОВ составляло $V_н$, а на конечной стадии становится значительно меньшим $V_к$, то это следует понимать таким образом, что от начальной до конечной стадии метаморфизма РОВ потеряло в природных условиях на выделение летучих продуктов определенную массу, равную $V_н - V_к$, или потеряло от исходного количества РОВ долю, равную $n = \frac{V_н - V_к}{1 - V_к}$, где n — потеря массы РОВ в долях от исходного количества.

Нам представляется, что эта формула достаточно строго обоснована и дает в расчетах вполне достоверные результаты.

Это подтверждается проверкой, основанной на балансовом обсчете прямых экспериментальных данных Е. А. Глебовской (1972) по моделированию процесса метаморфизма сапропелевого угля. Учитывая, по ее материалам, изменение состава угля после термической деструкции и изменение выхода летучих веществ, мы убедились, что система почти идеально балансируется. Таким образом, расход массы ОВ на выделение летучих продуктов метаморфизма, определяемый по методу В. Ф. Линецкого, дает достаточно точные результаты. Зная потерю массы РОВ, а также его состав на начальной стадии до выделения подвижных продуктов и после их выделения на конечной стадии метаморфизма, путем простого балансового расчета легко определить суммарный элементарный состав продуктов, генерировавшихся при метаморфизме РОВ.

Пусть $C_н$, $H_н$, $N_н$, $S_н$, $O_н$ и $C_к$, $H_к$, $N_к$, $S_к$, $O_к$—соответствующие параметры элементарного состава дебитуминизированного керогена на начальной и конечной стадиях метаморфизма, а $C_г$, $H_г$, $N_г$, $S_г$, $O_г$ — параметры суммарного элементарного состава генерировавшихся летучих продуктов. Содержание любого химического элемента в исходном РОВ должно быть равно его количеству в остаточном РОВ на конечной стадии ме-

таморфизма и в генерировавшемся продукте:

$$C_н = (1 - n)\ C_к + nC_г\ . \quad (1)$$

Откуда

$$C_г = \frac{C_н - C_к + nC_к}{n}. \quad (2)$$

Соответствующим образом определяются и все остальные параметры суммарного элементарного состава генерировавшихся при метаморфизме продуктов.

После определения суммарного элементарного состава генерировавшегося продукта метаморфизма РОВ его следует разложить на основные составляющие, образующиеся в процессе преобразования РОВ — CO_2, NH_3, H_2O, H_2S, CH_4, его гомологи, H_2, N_2 и битумоид в целом, с учетом в его составе доли нефтяных УВ, а также вычислить соотношения этих веществ.

Теоретически можно ожидать, что один и тот же суммарный элементарный состав генерировавшегося продукта можно представить себе в виде бесконечно большого сочетания примерно тех же самых веществ в разных соотношениях.

Однако почти в каждом конкретном случае, как будет показано ниже, система имеет вполне определенное и достаточно жесткое решение. Теоретически возможные варианты не влияют сколько-нибудь существенно на основные смысловые результаты количественного расчета продуктов генерации, являющегося, конечно, не идеальным, а приближенным. При балансовом анализе использовались к тому же все имеющиеся непосредственные экспериментальные данные, характеризующие состав и возможное количество генерирующихся продуктов на изучаемой стадии.

Кроме того, результаты балансового анализа, проведенного таким способом, контролировались независимым расчетом по методу В. А. Успенского.

БАЛАНСОВАЯ СТОРОНА И ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ГЕНЕРАЦИИ ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Весьма существенные первоначальные преобразования рассеянного органического вещества происходят, как показано нами, на стадии диагенеза осадков.

Стадия диагенетических преобразований — важнейший подготовительный этап в геохимической истории РОВ, специфика которого определяет дальнейшее поведение РОВ на стадиях катагенеза и метаморфизма, на которых происходит генерация основной массы жидких и газообразных углеводородов. Отличия в проявлении этих процессов, в количестве и составе генерирующихся продуктов при одном и том же исходном сапропелевом типе РОВ пород определяются во многом различной интенсивностью произошедших диагенетических процессов.

Прошедшее диагенетическую переработку РОВ при дальнейшем погружении осадков выходит из зоны развития биохимических процессов и вступает в весьма длительный этап катагенетических превращений, совершающихся под воздействием нарастающих с глубиной абиогенных факторов — температуры и давления.

Изучение закономерностей изменения состава основной небитуминозной части РОВ и всего комплекса битуминозных веществ, образующихся при погружении осадков, показывает, что процесс катагенетического превращения ОВ происходит крайне неравномерно. В нем следует выделять в ходе погружения и литогенеза осадков несколько этапов или фаз, каждая из которых характеризуется специфической направленностью изменения

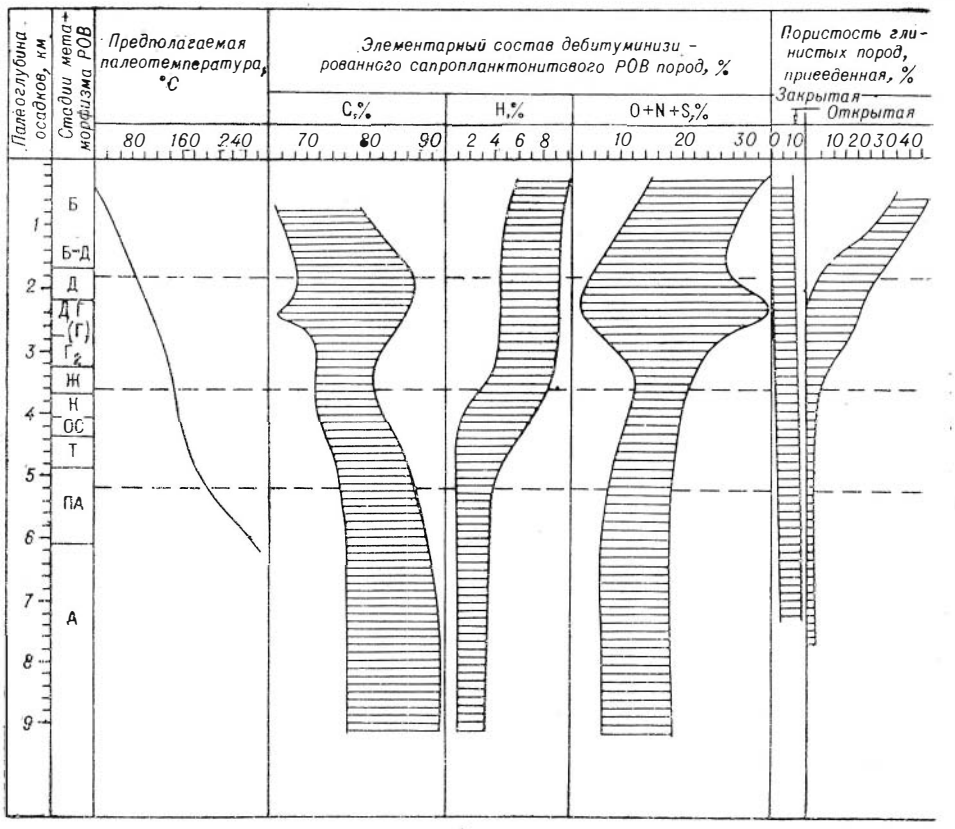


Рис. 51. Стадии преобразования РОВ

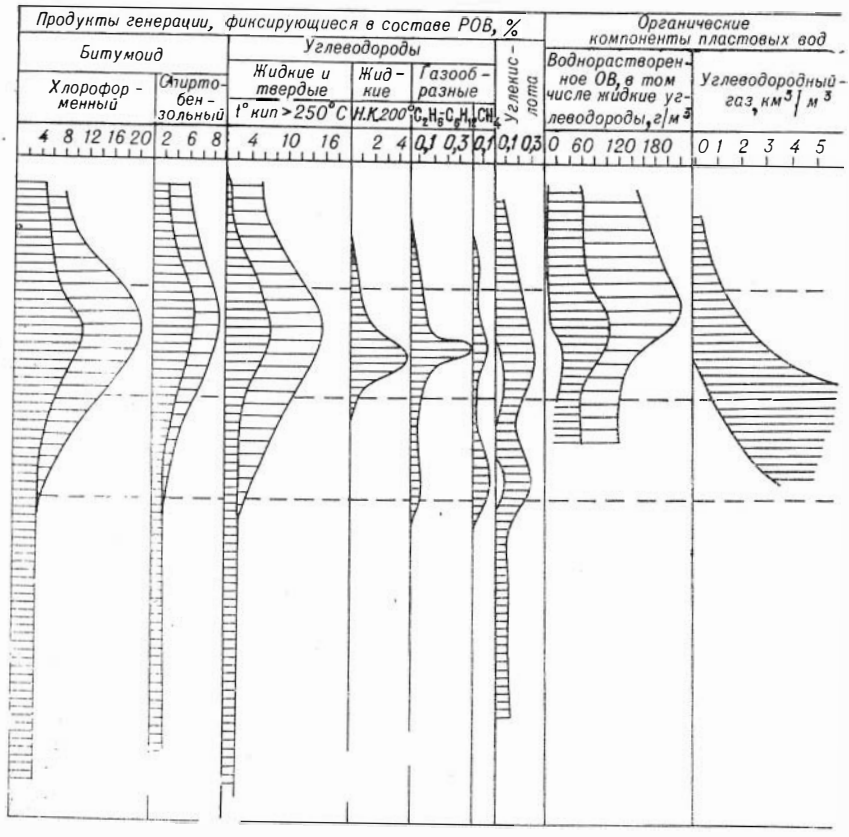
1 — битумоид в целом, *2* — нефтяные углеводороды, *3* — газообразные углеводороды, *4* —дву

состава и молекулярной структуры РОВ, а в соответствии с этим различной интенсивностью генерации и характерным составом образующихся подвижных продуктов.

Начальная фаза нефтегазообразования (I) выделяется нами в интервале глубин погружения пород от 100—200 м до 1,8—2 км и соответствует росту метаморфизма РОВ от начала буроугольной до начала длиннопламенной стадии. Судя по геотермическому режиму в молодых, еще и сейчас продолжающих погружаться впадинах, где современная температура наиболее близка к максимальной палеотемпературе, погружение пород на этом этапе сопровождалось ростом температуры примерно до 80—90°С. Глинистые породы, содержащие РОВ, в начале этого этапа характеризовались максимальной открытой пористостью — до 45—50% (рис. 51), которая к окончанию его под нагрузкой вышележащих осадков значительно снижается, не превышая уже 25—27%.

Основная небитуминозная часть РОВ на этом этапе испытывает постепенное изменение, заключающееся в росте содержания углерода и потере гетероэлементов при почти постоянном уровне водорода и относительно небольшом снижении выхода летучих веществ. Содержание хлороформенного и спиртобензольного битумоида в составе РОВ повышается, но незначительно. Возрастает содержание высокомолекулярных УВ и крайне незначительно, почти неощутимо — содержание низкокипящих жидких и газообразных УВ и углекислоты. Битумоид РОВ постепенно теряет гетероэлементы и обогащается углеводородами.

Характер изменения состава нерастворимой части сапропелевого РОВ пород (потеря гетероэлементов, в основном — кислорода), а также не-



и генерация углеводородов.

окись углеводорода, *5* — сероводород, *6* — эмиграция нефтяных углеводородов.

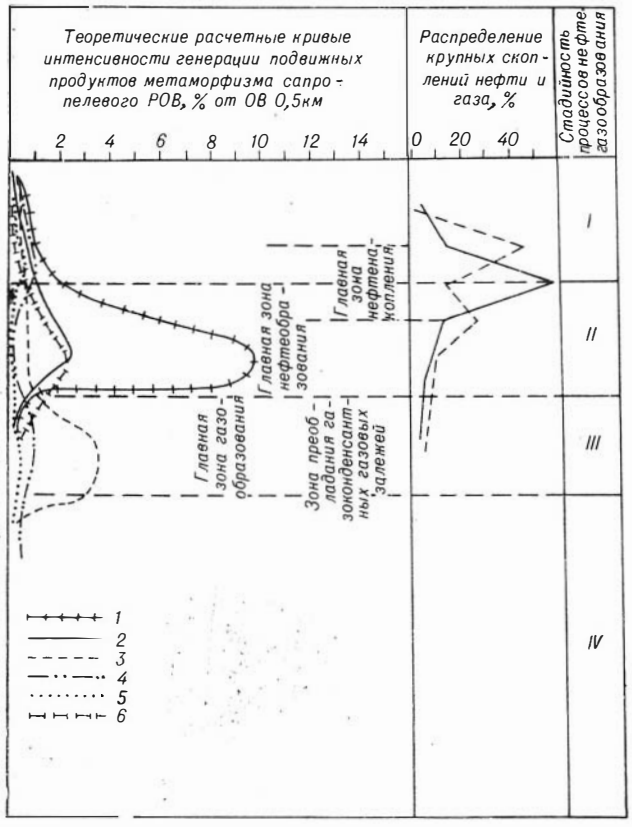
большое увеличение в нем доли битумоидных и углеводородных компонентов свидетельствуют о том, что процессы их образования на этом этапе происходили слабо. Вполне возможно даже, что интенсивность процесса битумообразования вообще была исключительно низкой, так как слабый рост содержания битумоида и УВ в РОВ может быть обусловлен в основном не их генерацией, а относительным накоплением вследствие потери массы РОВ на образование других, неуглеводородных продуктов. Из гетероэлементов небитуминозной части РОВ наиболее активно на этой стадии терялся кислород, содержание которого снижается вдвое. Это позволяет заключить, что в генерировавшихся летучих продуктах метаморфизма должны были резко преобладать насыщенные кислородом продукты — углекислота и вода. Это вполне соответствует общему мнению: первоначальный этап катагенетического преобразования любого ОВ, в том числе и гумусовых углей, сопровождается развитием процессов дегидратации и декарбоксилирования, с потерей непрочных карбоксильных и гидроксильных функциональных групп.

Первично-миграционные процессы перемещения битумоидов на этом этапе, судя по результатам проведенных исследований, уже начинаются, хотя и не достигают значительной активности.

При большом уплотнении глинистых материнских пород генерирующиеся летучие продукты метаморфизма, несомненно, должны были отжиматься вместе с водой в поровую систему пластов — коллекторов.

Результаты изучения органогенных компонентов в пластовых водах (см. рис. 51) свидетельствуют, что содержание водорастворенного ОВ и углеводородного газа в них несколько повышается, но незначительно.

Окончание рис. 51



Это также подтверждает, что в составе генерировавшихся и эмигрировавших из материнских пород продуктов битумоидные компоненты и углеводородный газ еще не играли существенной роли. Количество и состав генерировавшихся на этом этапе продуктов метаморфизма РОВ в первом приближении можно оценить путем балансового анализа изменений, происходящих в составе РОВ.

Дебитуминизированный кероген в начале катагенетического процесса и к концу рассматриваемой его стадии (глубина 1,8 км) характеризуется в среднем следующими параметрами состава:

$C_н$ — 68%; $H_н$ — 7,8%; $N_н$ — 2,0%; $S_н$ — 5,9%; $O_н$ — 16,3%; $V_н^г$ — 74%; $C_к$— 77%; $H_к$— 7,2%; $N_к$— 2,2%; $S_к$ — 5,3%; $O_к$ — 8,3%; $V_к^г$ — 68%.

Расход РОВ на выделение летучих продуктов метаморфизма составляет $n_1 = \frac{V_н - V_к}{1 - V_к} = \frac{74 - 68}{100 - 68} = 18\%$.

По формуле (2) для углерода и аналогичным формулам для других химических элементов суммарный состав генерировавшихся на этом этапе продуктов метаморфизма определяется как $C_г$ — 27%; $H_г$ — 10,5%, $N_г$ — 1,1%, $S_г$ — 8,4, $O_г$ — 52,7%. Сумма составляет 99,7%, т. е. несбалансировавшаяся разница ничтожна, всего 0,3%. Относим ее к кислороду, содержание которого напосредственно не определяется и дается по разности, т. е. принимаем $O_г$=53%. Тот факт, что балансовая система удовлетворительно решается, является несомненным свидетельством достаточной достоверности полученных расчетных данных.

Содержание кислорода в генерировавшемся продукте, равное 53%, подтверждает наше заключение, следовавшее непосредственно из экспериментальных данных, согласно которому преобладающую долю в генерировавшихся летучих продуктах должны составлять насыщенные кислородом вещества, такие как CO_2 и H_2O. Низкое содержание углерода (27%) является несомненным показателем того, что в составе генерировавшихся веществ могла заметную роль играть углекислота (С — 27,2%), но никак не битумоидные, тем более углеводородные компоненты (С — 80—86%). Следовательно, полученные расчетные данные подтверждают наше мнение о том, что на рассматриваемой стадии катагенеза генерация битумоида и УВ газа происходила относительно слабо.

Поскольку первично-миграционная потеря битумоида на этом этапе весьма незначительна, представление о количестве и составе генерировавшегося битумоида можно получить непосредственно из экспериментальных данных.

Содержание хлороформенного битумоида в РОВ на этом этапе возрастает от 5 до 7%, т. е. на 2%, а спиртобензольного — от 3 до 6%, т. е. на 3%. Суммарная генерация битумоида составляет, таким образом, 5% от массы РОВ на конечной стадии, или 4% от исходной массы РОВ.

Средний состав генерирующегося битумоида в зоне максимальной генерации по разностям, не испытавшим значительной эмиграционной потери нефтяных УВ, оценивается как С — 78; Н — 9,5; О+N+S — 12,5%. С учетом этого и зная количество генерировавшегося битумоида, примерно равное 4%, расчетным путем можно определить суммарный элементарный состав остальной части генерировавшихся летучих продуктов, за вычетом битумоида следующим образом:

$C_г$ — 27; $H_г$ — 10,5; $O+N+S_г$ — 62,5 — состав летучих продуктов, генерировавшихся в количестве 18% от исходной массы РОВ.

$C_б$ — 78; $H_б$ — 9,5; $O+N+S_б$ — 12,5 — состав битумоида, генерировавшегося в количестве 4%.

C_x; H_x; $O+N+S_x$ — элементарный состав остальных летучих продуктов (за вычетом битумоида), генерировавшихся в количестве 18—4= 14% от исходной массы РОВ.

Исходя из этого:

$$C_x = \frac{18\,C_г - 4C_б}{14} = 12{,}4\%,$$

$$H_x = \frac{18\,H_г - 4H_б}{14} = 8{,}5\%,$$

$$O_x = \frac{18\,(O+N+S)_г - 4\,(O+N+S)_б}{14} = 79{,}1\%.$$

Элементарный состав этих летучих продуктов выглядит следующим образом: С — 12,4%; Н — 8,5%; N — 1,0%; S — 10,6%; О—67,5%.

Перейдя на атомные соотношения, получим $C_{10}H_{85}N_1S_3O_{42}$.

При решении этой системы следует учитывать, что, согласно экспериментальным данным, состав углеводородного газа сапропелевого РОВ в среднем отвечает пропану — C_3H_8.

Система дает единственное удовлетворительно балансирующееся решение, если ее представить в виде:

$$NH_3+3H_2S+4CO_2+2C_3H_8+3H_2O+O_2.$$

Получается, что на начальной стадии катагенетического преобразования сапропелевое ОВ генерировало в сумме 18% подвижных веществ, соотношения которых показаны в табл. 26.

Результаты теоретических расчетов подтверждают наше мнение, что основную роль в продуктах генерации на этой стадии (более 60%) играли насыщенные кислородом продукты — H_2O, CO_2; в заметном количестве генерировался сероводород. Генерация битумоида происходила довольно слабо и еще более слабо — генерация углеводородного газа.

Чтобы оценить достоверность расчетов генерации летучих продуктов, приведенных в табл. 26, для этого же этапа мы рассчитали общую потерю массы ОВ по абсолютно независимому методу В. А. Успенского. Потеря органической массы на генерацию летучих продуктов, включая и битумоид, на начальной фазе нефтегазообразования по методу В. А. Успенского составила 19,23 г.

Таблица 26

Продукты генерации начальной фазы нефтегазообразования

Компонент	% на исходную массу РОВ	Состав смеси генерирующихся продуктов, %
Битумоид	4	22,2
NH_3	0,2	1,1
H_2S	1,4	8,0
CO_2	2.6	14,4
H_2O	7,7	42,7
УВ газ (C_3H_8)	1,3	7,2
O_2	0,8	4,4
Σ	18,0	100,0

По методу С. Г. Неручева (см. табл. 26) потеря ОВ на генерацию летучих продуктов на этом этапе составила 18,0 г, из них 4 г приходится на битумоид.

Оба метода дают хорошее совпадение по потере общей массы органического вещества. От расчета индивидуального состава образующихся компонентов (H_2O, CO_2, C_3H_8, H_2O и NH_3) по методу В. А. Успенского на этом этапе мы пока отказались, поскольку без введения поправки на количество и состав битумоида несколько завышается количество летучих продуктов и искажается соотношение между ними.

Таким образом, определение потери массы ОВ на генерацию летучих продуктов можно производить и тем и другим методами. Почти полное совпадение результатов свидетельствует о их достоверности и об удовлетворительной теоретической обоснованности обоих методов.

Ранее проведенными расчетами А. Э. Конторовича и Е. А. Рогозиной [122] образование углеводородного газа на этом этапе катагенеза оценено в 3,5% от массы исходного ОВ для сапропелитов и в 1,3% для сапропелито-гумитов. Таким образом, проведенная нами оценка масштаба генерации газообразных УВ на начальном этапе катагенеза (1,3% от массы исходного ОВ) находится в полном соответствии с ранее полученными данными.

Конечно, не стоит идеализировать результаты выполненного теоретического расчета продуктов генерации, но в первом приближении они, видимо, дают вполне достоверную картину. Зная суммарную генерацию индивидуальных летучих продуктов к концу рассматриваемого этапа, а также генерацию их на последующих этапах, легко получить представление о величине интенсивности генерации (γ), которую мы предлагаем определять, как количество любого продукта в % от ОВ, образующегося при росте глубины погружения осадков на 0,5 км. Такой показатель значительно лучше и нагляднее, чем просто суммарная генерация характеризует динамику процесса генерации веществ, образующихся при метаморфическом преобразовании РОВ.

Интенсивность генерации углекислоты, воды и сероводорода в течение первого этапа категенеза сначала нарастает, а затем, по мере отщепления функциональных групп, снижается (см. рис. 51). Интенсивность генерации битумоида и УВ газа незначительна, но постепенно увеличивается с глубиной.

Таким образом, результаты комплексных экспериментальных геохимических исследований и проведенных на этой основе теоретических балансовых расчетов позволяют охарактеризовать рассмотренный этап катагенетического преобразования сапропелевого РОВ как начальную фазу нефтегазообразования. Она характеризуется довольно слабой генерацией битумоида и УВ газа при интенсивном образовании CO_2, H_2O, H_2S и NH_3. Процессы первично-миграционного перераспределения битумоидов, к тому же в основном не новообразованных, а унаследованных от диагенеза, совершаются еще сравнительно слабо.

В отличие от битумоидов эмиграция генерирующихся углеводородных газов из материнских пород в пласты-коллекторы происходит на этом этапе активно. Хотя доля углеводородных газов в летучих продуктах, генерируемых РОВ, на этом этапе сравнительно невелика (см. табл. 26), абсолютные массы газа могут составлять большие количества и обуслов-

ливать в благоприятных для аккумуляции условиях формирование крупных газовых скоплений.

Главная фаза нефтеобразования (II). Второй этап катагенетической эволюции РОВ охватывает стадии его метаморфизма от длиннопламенной до жирной включительно и происходит при погружении осадков через глубинную зону примерно от 1,8—2 км до 3,5—3,7 км. Судя по геотермическому режиму в молодых, еще погружающихся бассейнах, преобразование РОВ на этом этапе происходило при росте температуры от 80—90°С до 140—160°С. Н. Б. Вассоевичем [39] и О. А. Радченко [198] уже были отмечены наиболее характерные особенности этого этапа, заключающиеся в активной генерации жидких углеводородов за счет частичной деструкции сапропелевого ОВ. Значительная активизация процесса генерации нефтяных углеводородов на этом этапе послужила основанием для выделения его под наименованием главной фазы нефтеобразования. А. Э. Конторович [124] несколько ранее указанных исследователей на том же основании предложил выделять по глубинному принципу главную зону нефтеобразования. Следует согласиться, что выделение рассматриваемого этапа, как главной фазы нефтеобразования, вполне обоснованно. Проведенные комплексные исследования дают возможность подтвердить эти выводы и глубже, чем ранее, охарактеризовать происходившие процессы нефтегазообразования.

Прежде всего на этом этапе происходит инверсия в изменении состава основной по массе небитуминозной части РОВ. Это парадоксальное изменение состава керогена было отмечено нами ранее [164] на сравнительно небольшом экспериментальном материале, в основном по Западной Сибири.

В настоящее время обобщение всего имеющегося материала по сапропелевому РОВ различных бассейнов позволяет с уверенностью заключить, что снижение содержания углерода и водорода при относительном накоплении гетероэлементов является характернейшим признаком превращения РОВ на главной фазе нефтеобразования (см. рис. 41). Сущность происходящих изменений заключается в деструкции основной части липидного материала сапропелевого РОВ, приводящей к массовой генерации битуминозных веществ, в том числе и нефтяных УВ. В остаточном после термического разложения сапропелевом РОВ происходит относительное накопление более стойких «гумоидных» веществ типа меланоидинов, которые характеризуются низким содержанием углерода и водорода и высоким — гетероэлементов.

Эти коренные изменения в составе нерастворимой части РОВ, которые могут быть вызваны лишь генерацией значительного количества битуминозных веществ с более высоким содержанием углерода и водорода и более низким — гетероэлементов, действительно сопровождаются значительным и резким возрастанием количества битумоида и всей гаммы углеводородов в составе РОВ пород. Как видим (см. рис. 51), резкому изменению состава керогена в этой же зоне глубин соответствует значительное возрастание количества хлороформенного битумоида — до 10—11% по преобладающему количеству данных, а по более редким значениям даже до 18—20%. Одновременно достигает максимума (7—12%) содержание более кислого спиртобензольного битумоида. Фиксируется резкое возрастание содержания высокомолекулярных углеводородов с температурой кипения более 250°С — до 7—15% на РОВ (см. рис. 51), низкокипящих жидких углеводородов, входящих в состав РОВ (до 3—5%), которые являются аналогом бензиновых фракций нефти и, наконец, заметное возрастание, в несколько раз, количества газообразных компонентов — гомологов метана, метана и углекислоты. Максимальная насыщенность РОВ всей гаммой генерирующихся углеводородов в виде отчетливого пика, соответствующего пику в изменении состава керогена, наблюдается на глубине 2,5—2,7 км (ДГ стадия). При этом с уменьшением молекулярного веса и возрастанием подвижности генерирующихся продуктов их количество в ОВ уменьшается

в геометрической прогрессии. Так, если максимальное количество хлороформенного битумоида на этом уровне принять за единицу, то содержание входящих в его состав высокомолекулярных УВ составит 0,7, низкокипящих жидких УВ — 0,25, гомологов метана — 0,025 и метана 0,01. Таким образом, фиксирующиеся соотношения в составе углеводородных продуктов в первую очередь явно отражают их миграционную способность: чем более высокой является подвижность УВ, тем меньше остается их в составе РОВ. Поэтому непосредственно по соотношениям разных групп углеводородов в составе РОВ нельзя оценивать количественную сторону процесса их генерации. Наименьшим является коэффициент эмиграции для высокомолекулярных УВ битумоида и максимальным, почти равным 100% — для метана.

Значительное увеличение в составе РОВ количества битумоида и УВ может происходить только в том случае, когда интенсивность их генерации превышает интенсивность эмиграционных потерь, как это имеет место до глубины 2,5—2,7 км. С дальнейшим ростом глубины соотношения этих процессов становятся обратными: генерация УВ ослабевает, а интенсивность эмиграции их из материнских пород достигает максимального развития. В результате этого к концу главной фазы нефтеобразования в РОВ материнских пород значительно снижается содержание хлороформенного и спиртобензольного битумоидов, а также всей гаммы углеводородов. Судя по падению количества хлороформенного битумоида в РОВ и сдвигам в его составе, величина коэффициента эмиграции высокомолекулярных УВ с $t_{кип} > 250°C$ к концу главной фазы достигает в среднем не менее 60%, а низкокипящих и газообразных — приближается, повидимому, к 100%. Это приводит к значительному обеднению РОВ генерировавшимися УВ. Закономерность резкого истощения РОВ пород битумоидными, в том числе углеводородными компонентами с определенного уровня глубины, где интенсивность эмиграции начинает превышать скорость их образования, установлена впервые в работах ВНИГРИ и получила, после подтверждения ее во многих бассейнах, наименование закономерности Неручева [50, 126, 249].

Резкое истощение РОВ материнских пород битумоидом и всей гаммой УВ происходит к концу главной фазы нефтеобразования в интервале глубин примерно 2,7—3,7 км, одновременно с резким и окончательным снижением открытой пористости глинистых пород от 20% до минимального уровня, не превышающего 5% (см. рис. 51). При дальнейшем значительном росте глубины погружения пористость глинистых пород уже почти не уменьшается; достигнув минимального значения, остается почти постоянным и количество битумоида в РОВ. Таким образом, потеря основной массы битумоида и нефтяных УВ несомненно определяется резким снижением емкости материнских пород и происходит на этапе их интенсивного уплотнения вместе с отжимающимися седиментационными водами. Примерно к этому этапу приурочено также проявление эффекта Пауэрса, связанного с переходом монтмориллонита в гидрослюды при коренном изменении структуры глинистых пород и потере ими больших количеств связанной воды.

Естественно, что максимальное развитие процессов генерации и эмиграции битумоида и нефтяных углеводородов из материнских пород сопровождается одновременным и резким увеличением количества водорастворенного органического вещества в водах пластов-коллекторов. Значительно нарастает в пластовых водах и содержание углеводородных газов. Однако, если количество водорастворенного ОВ достигает максимума на уровне примерно 2,5 км и затем, по мере снижения интенсивности генерации и эмиграции битумоида, начинает с глубиной уменьшаться, то количество водорастворенных газообразных УВ с ростом глубины продолжает возрастать. Максимальное их количество в водах приурочено к более глубинной зоне, что несомненно отражает специфику процесса о б

разования углеводородного газа, достигающего максимальной активности только после завершения главной фазы нефтеобразования.

Таким образом, главная фаза нефтеобразования характеризуется максимальным проявлением генерации битумоида, в том числе жидких нефтяных углеводородов, при явно подчиненном количестве генерирующихся углеводородных газов, максимум образования которых приходит на более позднем этапе.

Судя по возрастанию количества хлороформенного битумоида в РОВ непосредственно по экспериментальным данным, его генерация на главной фазе составляет минимум 4% (см. рис. 51), а спиртобензольного — не менее 2—3% от массы РОВ, т. е. в сумме генерация битумоидных компонентов на главной фазе в среднем не менее 6—7% от массы ОВ на этой стадии, или не менее — 3—3,5% от исходной массы РОВ. Однако прямые экспериментальные данные по содержанию битумоида и тем более углеводородов в РОВ и породах характеризуют их реликтовое количество, оставшееся после осуществления интенсивно прошедших процессов эмиграции, и потому далеко не полностью отражают количественную сторону процесса их генерации. Судя по сдвигам в составе хлороформенного битумоида, вызванным потерей наиболее подвижных углеводородных веществ, эмиграционная потеря одних только высокомолекулярных УВ битумоида к концу главной фазы достигает в среднем не менее 60%. С учетом этого генерация только высокомолекулярных УВ хлороформенного битумоида на главной фазе может быть оценена не менее 10% от массы ОВ на этой стадии, или порядка 5% от исходной массы. Следовательно, суммарная генерация жидких УВ (с $t_{кип} > 250°$ и $t_{кип} < 250°C$) должна составлять по самым скромным подсчетам 15—20% от массы ОВ на этой стадии, или не менее 7—10% от исходной массы его. Учитывая, что помимо жидких углеводородов явно генерировалось и эмигрировало из пород вместе с водой значительное количество более сложных асфальтово-смолистых веществ, входящих в состав хлороформенного и спиртобензольного битумоидов, общая масса генерировавшихся битуминозных продуктов была, вероятно, в несколько раз больше массы жидких углеводородов, входящих в их состав.

В начале и конце главной фазы нефтеобразования сапропелевое РОВ пород характеризуется в среднем следующими параметрами состава:

$$C_н - 77\%,\ H_н - 7{,}2\%,\ N_н - 2{,}2\%,\ S_н - 5{,}3\%,\ O_н - 8{,}3\%,\ V^г_н - 6{,}8\%,$$
$$C_к - 76{,}6\%,\ H_к - 6{,}0\%,\ N_к - 1{,}7\%,\ S_к - 4{,}0\%,\ O_к - 11{,}7\%,\ V^г_к - 52\%.$$

Потеря массы РОВ на выделение подвижных продуктов метаморфизма на этом этапе составляет в соответствии с (1) $n_{г.ф} = \frac{(68 - 52)\ 100}{100 - 52} = 33$ или 27% от исходной массы РОВ в начале категенеза. Иначе говоря, на главной фазе нефтеобразования на генерацию битуминозных веществ, в том числе жидких и газообразных УВ, а также других летучих продуктов метаморфизма, расходовалось около 1/3 от исходной массы РОВ.

Состав смеси генерировавшихся продуктов в соответствии с (2) определяется на главной фазе как $C_г - 77{,}6\%$, $H_г - 9{,}8$, $N_г - 3{,}2$, $O_г - 1{,}4$, $S_г - 8$ ($\Sigma ONS - 12{,}6\%$). Система хорошо балансируется, что явно свидетельствует о достоверности принятых в расчете осредненных параметров РОВ. По составу суммарный генерировавшийся продукт отвечает нашим представлениям о битумоиде со значительным содержанием асфальтово-смолистых веществ.

В зоне максимальной генерации по разностям битумоида, не испытавшим заметной эмиграционной потери УВ, хлороформенный битумоид при количестве около 5% на ОВ содержит в среднем C — 80, H — 10, ONS — 10%.

Спиртобензольный битумоид в количестве около 3% на ОВ содержит в среднем С — 74, Н — 8,7 и ONS — 17,3%

Отсюда средний состав генерировавшейся смеси битуминозных веществ представлен С — 77,7, Н — 9,5, ONS — 12,8%. Средний состав смеси хлороформенного и спиртобензольного битумоидов РОВ, не искаженный эмиграционной потерей УВ, почти идеально совпадает с составом продукта генерации, который определен балансовым расчетом по изменению состава небитуминозной части РОВ.

Следовательно, наш вывод о резком преобладании в составе генерировавшихся продуктов метаморфизма довольно кислых и циклических по структуре битуминозных веществ находит подтверждение в прямых экспериментальных данных.

При среднем уровне водорода 9,8% единственно возможен вывод о крайне незначительной роли в продуктах генерации газообразных углеводородов (пропан — Н — 18, метан — Н — 25%), и незначительной роли других соединений водорода, таких как H_2S и H_2O. Судя по небольшому содержанию кислорода, весьма скромная роль в составе генерировавшихся продуктов должна была принадлежать и углекислоте. Эти выводы в значительной мере не отвечают распространенным представлениям, но тем не менее единственно возможные. Генерация основной массы битуминозных веществ, в том числе жидких углеводородов, сопровождалась на главной фазе нефтеобразования лишь незначительным количеством углеводородного газа. Поэтому эмиграционная потеря битуминозных веществ из материнских пород во время проявления главной фазы нефтеобразования могла происходить преимущественно вместе с седиментационными водами, но не в газорастворенном состоянии. Именно поэтому, основная потеря битуминозных компонентов из РОВ происходит одновременно с резким снижением пористости глинистых пород.

На момент максимальной эмиграционной потери (на уровне 5 км) в материнских породах остается до 4% хлороформенного битумоида и до 2% — спиртобензольного.

Суммарное их содержание в РОВ составляет до 6%, или 3,6% на исходную массу ОВ.

Хлороформенный битумоид ОВ содержит С — 73, Н — 10, ONS — 17%, спиртобензольный — С — 69, Н — 9,2, ONS — 21,8%; их средний состав оценивается в соответствии с этим как С — 71,7, Н — 9,7, ONS — 18,6%.

Общая генерация продуктов метаморфизма, как уже упоминалось, 33% от исходной массы ОВ на начало этапа. Из них 3,6% находится в материнских породах в виде остаточного хлороформенного и спиртобензольного битумоидов. Зная суммарный состав генерировавшихся продуктов и состав битумоида, оставшегося в материнских породах (ничтожным количеством низкокипящих и газообразных УВ можно пренебречь), расчетным путем легко получить представление о составе подвижных веществ, которые эмигрировали из материнских пород.

Состав продуктов генерации, покинувших материнские породы, определяется как $С_{эм}$ — 78,3; $Н_{эм}$ — 9,8, $ONS_{эм}$ — 11,8%; количество их составляет 29,4% (33—36%) от массы исходного сапропелевого ОВ.

Состав эмигрировавшей системы очень незначительно отличается от состава генерировавшихся продуктов. В смеси эмигрировавших из материнских пород продуктов метаморфизма, судя по ее составу, должны были резко преобладать битуминозные вещества, содержащие определенное количество жидких и газообразных УВ, при ничтожном количестве H_2S, H_2O и CO_2, которым можно пренебречь. Дифференциация этой системы в пластовых условиях в водной среде приводит к образованию определенного количества нефти (средний состав С — 85, Н — 13, ONS — 2%), свободного и водорастворенного углеводородного газа (в среднем для сапропелевого ОВ пропан, С — 82, Н — 18%) и водорастворенного ОВ.

О составе последнего, несмотря на многолетние исследования, данных очень мало. Известно, что углеводороды и даже хлороформенный битумоид в целом составляют обычно небольшую его долю; преобладающая часть представлена, видимо, гидрофильными циклическими высокомолекулярными веществами с низким содержанием углерода и водорода и достаточно высоким — гетероэлементов.

Судя по тому, что специалисты по водорастворенному ОВ для пересчета $C_{орг}$ на ОВ рекомендуют применять коэффициент 2, содержание углерода в ОВ подразумевается близким к 50%. Нам представляется, правда, что такое мнение навряд ли достаточно обосновано и правильно. Имеющиеся экспериментальные данные по характеристике некоторых неуглеводородных водорастворенных ОВ приведены в табл. 27.

К сожалению, до сих пор суммарный элементарный состав водорастворенного ОВ достоверно не известен; изучались лишь его отдельные компоненты. Исправить это положение сейчас не представляется возможным, нужны специальные целенаправленные исследования в течение ряда лет. Содержание углерода в водорастворенном ОВ большей частью колеблется от 70,5 до 76,2%, суммы гетероэлементов — 13,7 до 19,5%; содержание водорода от 8 до 10%. Пока мы принимаем несколько условно следующий состав водорастворенного ОВ: С — 75, Н — 8, ONS — 17%, хотя в дальнейшем это, естественно, потребует значительной корректировки (см. табл. 27). Таким образом, мы знаем суммарный состав выделившейся из материнских пород смеси образовавшихся продуктов и состав основных ее компонентов — нефти, углеводородного газа и водорастворенного ОВ, но не знаем их количественных соотношений. Для их определения снова воспользуемся системой балансового анализа. Пусть $C_{эм}$, $H_{эм}$, $ONS_{эм}$—параметры суммарного элементарного состава эмигрировавшей смеси продуктов; $C_н$, $H_н$, $ONS_н$— соответствующие параметры состава нефти; $C_г$, $H_г$, $ONS_г$ — углеводородного газа и $C_в$, $H_в$, $ONS_в$ — водорастворенного ОВ. Доля нефти в суммарном продукте эмиграции — X, углеводородного газа — Y и водорастворенного ОВ — Z.

В соответствии с материальным балансом системы можно записать, что

$$XC_н + YC_г + ZC_в = C_{эм},$$
$$XH_н + YH_г + ZH_в = H_{эм},$$
$$XONS_н + YONS_г + ZONS_в = ONS_{эм},$$
$$X + Y + Z = 1.$$

Использование приведенных выше средних параметров элементарного состава эмигрировавшего продукта, нефти, углеводородного газа и водо-

Таблица 27

Состав водорастворенных ОВ

Наименование	Элементарный состав, %			Источник
	С	Н	О + N + S	
Фенолы	76,21	10,0	13,74	Геохим. лаб. ВНИГРИ
Кислоты:				
жирные	74,36	8.98	16,66	»
	70,56	9,94	19,50	»
нафтеновые	74,0	9,15	16,87	»
	73,94	9,56	16,50	М. Н. Дудова, ВСЕГИНГЕО, 1967
Хлороформенный битумоид	72,90	9,55	17,50	Лаб. первичной миграции ВНИГРИ
	62,4	8,6	29,0	
Изобутиловый экстракт	65,4	8,9	25,2	

растворенного ОВ дает следующее решение балансовой системы: $X=0{,}3$; $Y=0{,}04$; $Z=0{,}66$, или в пересчете на массу исходного органического вещества в начале катагенеза: углеводородного газа — 1,2, нефти — 8,8 и водорастворенного ОВ — 19,4%. Таким образом, основная часть эмигрировавших битуминозных продуктов является источником формирования водорастворенного ОВ, а меньшая — нефтяных углеводородов и углеводородного газа, которые также в значительной мере находятся в водорастворенном состоянии и только частично, в виде обособившейся фазы, образуют при благоприятных условиях залежи нефти и газа в ловушках.

Учитывая невысокую точность заложенных параметров среднего элементарного состава, особенно водорастворененного ОВ, на результаты проведенного балансового анализа следует смотреть как на сугубо приближенные. Однако общий смысл их нам кажется вполне разумным. Мы указывали, что в системе, содержащей 9,8% водорода, можно предполагать наличие лишь весьма незначительного количества углеводородного газа, содержащего не менее 18% водорода и вполне определенное, но явно не преобладающее количество нефти, содержащей в среднем не менее 13% водорода.

Попробуем оценить результаты проведенного балансового расчета с другой стороны, с привлечением выявленных эмпирических закономерностей.

На начальном этапе нефтегазообразования содержание метана и его гомологов в РОВ ничтожно и нарастает с глубиной, достигая отчетливого максимума на главной фазе (см. рис. 51). Генерация углеводородного газа на начальном этапе, согласно достаточно жестким балансовым расчетам, составляет 1,3% от исходной массы ОВ. На главной фазе нефтеобразования генерация углеводородного газа определена нами в количестве 1,2% от исходной массы ОВ. Формальный вывод из этих расчетов должен сводиться к тому, что интенсивность процесса образования углеводородного газа из РОВ остается прежней. Однако, судя по тому, что количество газообразных УВ в составе газовой фазы РОВ заметно возрастает, можно полагать, что генерация его во время главной фазы нефтеобразования оценена нами излишне скромно. Вполне вероятно, что на главной фазе нефтеобразования она была все-таки более интенсивной и хотя бы вдвое превышала уровень генерации углеводородного газа на начальном этапе, т. е. составляла, допустим, не 1,2, а 2,4—2,5% от исходной массы ОВ. В то же время вряд ли она могла быть большей, так как в системе с уровнем водорода 9,8% углеводородного газа может быть весьма немного.

Содержание хлороформенного битумоида в РОВ на момент максимальной эмиграционной потери нефтяных углеводородов (на уровне 5 км) не превышает 4%. Коэффициент эмиграции определялся, как предложено ранее, по сдвигам в составе хлороформенного битумоида, исходя из предположения, что эмигрировавший продукт имел в основе углеводородный состав и не отличался от среднего состава нефти (С — 85, Н — 13, ONS — 2%)

$$K = \frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{эм} - C_{ост}} = \frac{82{,}8 - 73{,}4}{85{,}0 - 73{,}4} = 0{,}8.$$

Современное содержание хлороформенного битумоида в РОВ пород на глубине 5 км составляет в среднем до 2,5%. При величине коэффициента эмиграции 0,8 это всего 20% от исходного его количества до потери нефтяных углеводородов. Таким образом, исходное доэмиграционное количество хлороформенного битумоида в РОВ достигало в среднем 12,5%. Эмиграционная потеря нефтяных УВ составляет 80% от этого количества, или 10% от массы ОВ на этом этапе. Переходя на исходную массу ОВ (суммарный расход ОВ к концу главной фазы — 18+27%), получаем,

что на момент максимального развития эмиграции ОВ потеряло 6% нефтяных углеводородов. Балансовый расчет, основанный на анализе изменений состава керогена, происходящих во время главной фазы нефтеобразования, привел нас к выводу, что нефтяные углеводороды в составе эмигрировавшей смеси составляли 8,8% от массы ОВ на начало этого этапа или 7,2% исходной. Как видим, абсолютно независимые способы определения количества нефтяных углеводородов, эмигрировавших из материнских пород во время главной фазы, дают практически один и тот же результат — количество нефтяных углеводородов составляло 8 — 8,8% от массы сапропелевого РОВ в начале этого этапа, или 6 — 7,2% от исходной массы.

Итак, используя независимые методы, мы получаем, что на главной фазе нефтеобразования сапропелевое РОВ генерировало в сумме 33% подвижных продуктов, соотношения которых показаны в табл. 28.

Таким образом, при термическом разложении липидного материала сапропелевое РОВ пород на главной фазе действительно генерировало огромное количество битуминозных веществ — 25% от исходной массы, однако количество нефтяных углеводородов в этой системе не превышало 24—26%, а углеводородного газа было еще меньше — не более 3,6—7%.

Мы не считаем, что проведенный балансовый анализ продуктов генерации является идеальным, но в первом приближении он дает, видимо, вполне достоверную картину.

Разложив суммарную генерацию продуктов — битумоида в целом, нефтяных углеводородов и углеводородного газа в отдельности — на равные отрезки погружения пород (0,5 км), получаем представление об интенсивности процесса генерации битумоида, нефтяных УВ и углеводородного газа (см. рис. 51). Видно, что при переходе к главной фазе интенсивность процесса битумообразования резко возрастает, достигая максимума на уровне 3—3,2 км, а затем так же резко снижается, достигая почти нулевого уровня на глубине 4 км. Интенсивность образования жидких углеводородов нефти полностью повторяет картину генерации битумоида в целом. Интенсивность эмиграции нефтяных УВ, определянная аналогичным способом, следует за интенсивностью их генерации. Она достигает максимума на глубине 3 км и затем значительно ослабевает к концу главной фазы. Генерация УВ газа при переходе к главной фазе или остается такой же, как на начальном этапе, или незначительно возрастает. В отличие от образования жидких углеводородов интенсивность генерации углеводородного газа к концу главной фазы нефтеобразования не ослабевает, а возрастает, чему в пластовых водах соответствует неуклонно растущая с глубиной концентрация водорастворенных углеводородных газов.

Таким образом, главная фаза нефтеобразования характеризуется интенсивной генерацией основной массы битумоидных компонентов, в том числе нефтяных углеводородов, при резко подчиненном количестве газообразных. Одновременно с генерацией происходит эмиграция основной части битуминозных компонентов, в том числе нефтяных УВ, вместе с водой из материнских пород в пластовые воды. Изучение состояния пер-

Таблица 28

Продукты генерации главной фазы нефтеобразования

Название	% на исходную массу РОВ в начале данного этапа	Состав смеси генерирующихся продуктов	% на исходную массу ОВ в начале катагенеза
Нефть (С—85, Н—13, ONS—2% . .	8,8	26,6—24,2	7,2
Углеводородный газ (C_3H_8)	1,2—2,4	3,6—7,2	1,0—2,0
Остаточный битумоид материнских пород (С—71,7, Н—9,7, ONS — 18,6%)	3,6	11,0	2,9
Водорастворенное ОВ (С—75, Н — 8, ONS — 17%)	19,4—19,0	58,0—57,6	15,9—14,9
	33	100	27,0

вично-миграционных процессов показывает, что система открытой пористости глинистых пород к концу главной фазы резко уменьшается в объеме и теряет значительную часть битумопда; почти вся масса остаточного битумоида связана с системой закрытой пористости глинистых пород, объем которой при росте глубины в отличие от открытой пористости не уменьшается. В соответствии с этим, достигнув минимального значения, содержание битумоида и нефтяных УВ в РОВ стабилизируется. Интенсивная эмиграция битуминозных веществ, нефтяных и газообразных УВ из материнских пород обеспечивает заметное накопление их в пластовых водах и обособление в виде свободной фазы в ловушках.

Главная фаза газообразования (III). Поведение рассеянного органического вещества пород в глубинной зоне более 3,5—4 км до наших исследований было, по существу, совершенно не изучено. Полученный экспериментальный материал впервые позволяет охарактеризовать процессы преобразования РОВ в этой глубинной зоне и охарактеризовать специфику происходящих процессов генерации летучих продуктов метаморфизма ОВ. Поскольку экспериментальных данных по характеристике сапропелевого РОВ в этой глубинной зоне значительно меньше, чем по верхним зонам глубин, изучавшимся многими коллективами исследователей минимум 20—30 лет, наши построения и выводы в дальнейшем потребуют, разумеется, подтверждения на более обширном материале; потребуют они, конечно, и известных уточнений. Однако даже сравнительно ограниченный фактический материал, но по специально подобранным и комплексно изученным коллекциям образцов позволяет вполне достоверно охарактеризовать основную сущность процессов, происходящих в сапропелевом РОВ на значительных глубинах. Положение упрощается вследствие того, что после потери основной части липидного материала сапропелевое ОВ становится по своим характеристикам весьма однородным, а потому даже сравнительно небольшое количество экспериментальных данных дает вполне стройную картину.

В зоне глубин 3,6—5,0 км выделяется весьма характерный этап преобразования сапропелевого РОВ. Он охватывает стадии метаморфизма ОВ от конца жирной до конца тощей — начала полуантрацитовой и предположительно сопровождается ростом температуры в недрах от 140—160 до 200—220°С. Уплотнения глинистых пород на этом этапе погружения осадков уже почти не происходит; они становятся жесткими, почти полностью литифицированными. Основной объем пористости глинистых пород определяется не открытой, а закрытой пористостью.

Основная по массе небитуминозная часть сапропелевого РОВ испытывает на этом этапе значительные изменения состава: в ней возрастает содержание углерода, резко падает содержание водорода и несколько снижается количество гетероэлементов.

Таким резким снижением количества водорода сапропелевое ОВ характеризуется лишь на данном этапе, что позволяет думать о значительной интенсификации процесса образования углеводородных газов. Содержание хлороформенного и спиртобензольного битумоидов, а также углеводородов с $t_{кип} > 250$°С вследствие интенсивной эмиграции их из материнских пород к концу главной фазы нефтеобразования достигло невысоких значений и на этом этапе погружения понижается уже довольно слабо. Поэтому можно полагать, что процессы эмиграции битуминозных веществ на рассматриваемом этапе происходили весьма слабо, замедляясь с ростом глубины погружения, а процессы их генерации также имели весьма слабое развитие. Есть основание считать, что потенциал битумообразования сапропелевого РОВ пород был почти полностью исчерпан на предыдущем этапе погружения осадков, во время главной фазы нефтеобразования.

Поведение газовой фазы рассеянного сапропелевого ОВ имеет совсем другой характер. К концу главной фазы нефтеобразования, вследствие почти полной эмиграционной потери, РОВ уже почти не содержало мета-

на и его гомологов; на рассматриваемом этапе РОВ снова характеризуется заметным повышением количества углеводородного газа, в составе которого преобладает метан. Дальнейшее развитие процесса метаморфизма РОВ изменило соотношение метана и его гомологов. Если до Г — Ж стадий метаморфизма в составе газообразных углеводородов сапропелевого РОВ резко преобладали гомологи метана, то на более высоких К — Т стадиях уже явно преобладает метан, что является вполне естественным проявлением сущности метаморфических изменений в системе ОВ. На этой стадии погружения в составе РОВ снова заметно повышается не только количество углеводородного газа, но и углекислоты. Количество метана и углекислоты в составе РОВ на этом этапе погружения осадков сначала значительно повышается, достигает максимума и снова уменьшается. По-видимому, это отражает происходящее усиление генерации метана и углекислоты, а затем значительное ослабление этого процесса.

Изменение состава керогена, характеризующееся резким падением содержания водорода, служит несомненным подтверждением интенсивной генерации углеводородных газов на этом этапе. Естественно, что усилившаяся генерация углеводородных газов и углекислоты сопровождается интенсивной потерей их в пластовые воды.

Как видим, насыщенность пластовых вод углеводородным газом именно в этой глубинной зоне достигает наибольших значений (см. рис. 51), что также является прямым подтверждением максимального развития процесса генерации углеводородного газа.

Таким образом, качественный анализ изменений, происходящих с сапропелевым РОВ пород, а также данные по водорастворимым газам позволяют заключить, что рассматриваемый этап погружения пород характеризуется затуханием процесса битумообразования и в то же время максимальным развитием процесса газообразования. В составе газов, судя по резкому снижению количества водорода в РОВ, главную роль должны были играть углеводороды. Все это вместе взятое позволяет впервые выделить **главную фазу газообразования,** которая сменяет главную фазу нефтеобразования при достижении сапропелевым РОВ пород К —Т стадий метаморфизма в интервале глубин погружения осадков от 3,6—3,8 до 5,0 км.

В начале и конце главной фазы газообразования сапропелевое рассеянное ОВ пород характеризуется в среднем следующими параметрами состава:

$C_н$ — 76,6%, $H_н$ — 6,0%, $N_н$ — 1,7%, $S_н$ — 4%, $O_н$ — 11,7%, $V^г_н$ — 52,%

$C_к$ — 81,2%, $H_к$ — 2,4%, $N_к$ — 1,1%, $S_к$ — 3,5%, $O_к$ — 11,8%, $V^г_к$ —38%.

Суммарный расход сапропелевого РОВ на выделение летучих продуктов метаморфизма составляет на этом этапе, согласно (1), 22% от исходной массы.

Суммарный элементарный состав смеси генерировавшихся продуктов, согласно (2), определяется как $C_г$ — 60,2%, $H_г$ — 18,7, $N_г$ — 3,8, $S_г$ — 5,7 и $O_г$ — 11,6%. Система почти идеально балансируется ($O_г$ — расчетное 11,3%, $O_г$ по разности — 11,6%), что служит показателем как реальности заложенных в расчет средних параметров, так и достоверности определенного суммарного элементарного состава смеси генерировавшихся продуктов. Полученное высокое содержание водорода в смеси генерировавшихся продуктов (18,7) подтверждает наше мнение о преобладании в них углеводородных газов (метан — Н — 25%, пропан — Н — 18%).

Таким образом, результаты теоретического балансового расчета состава генерирующихся продуктов подтверждают наше мнение, основанное на эмпирических данных, что этот этап метаморфизма РОВ действительно следует рассматривать в качестве главной фазы газообразования. На выделение летучих продуктов затрачена значительная доля от исход-

ной массы РОВ (22%), причем в составе их явно преобладали газообразные углеводороды.

Перейдя на атомные соотношения, состав генерировавшихся на главной фазе газообразования продуктов можно представить как

$$C_{50}H_{187}N_2S_1O_8.$$

Система удовлетворительно решается только в одном варианте, если ее представить в виде: $4CO_2$, $46CH_4$, N_2, H_2S и следы водорода; как видим, метан в ней действительно является резко преобладающим компонентом, об этом свидетельствуют и эспериментальные данные по составу газовой фазы РОВ. Состав продуктов генерации представлен в табл. 29.

Специфика процесса преобразования РОВ на главной фазе газообразования (значительное ослабление генерации битумоидных веществ) позволила применить для балансовых расчетов метод В. А. Успенского.

Затухание процесса битумообразования и метановый характер углеводородной части газовой фазы дает основание отнести всю потерю массы ОВ на газообразование и вести расчет на метан.

На органическое вещество начала этого этапа общая потеря составила 20,1 г, распределившись по компонентам следующим образом (табл. 30).

Общая потеря массы, количество метана и его доля в составе генерирующихся продуктов исключительно близки к данным, рассчитанным по методу С. Г. Неручева (см. табл. 29).

Получение одинаковых результатов двумя независимыми друг от друга методами говорит о применимости обоих методов и достоверности исходных теоретических положений, лежащих в их основе.

Только на главной фазе нефтеобразования расчет по методу В. А. Успенского не дает эффекта, поскольку в нем не учитывается генерация основного по массе продукта — битумоидных веществ.

В принципе такой расчет может быть выполнен по методике Е. А. Рогозиной — А. Э. Конторовича, однако в исходные данные в этом случае необходимо заложить сведения о количестве и составе генерирующегося битумоида.

Разложив суммарную генерацню продуктов, образующихся на главной фазе газообразования, на интервалы погружения в 0,5 км, получаем представление об изменении интенсивности процесса газообразования с ростом глубины погружения и степени метаморфизма РОВ пород.

Как видим, главная фаза газообразования характеризуется сначала увеличением интенсивности образования H_2S и CO_2 и особенно CH_4, а затем резким ее спадом до минимальных значений. Интенсивность образования CO_2 и H_2S во время главной фазы газообразования примерно того же порядка, что и на начальной стадии катагенеза. Интенсивность генерации углеводородного газа на главной фазе газообразо-

Таблица 29

Продукты генерации главной фазы газообразования (расчет по методу С. Г. Неручева)

Продукты генерации	Вес. % на исходную массу РОВ в начале данного этапа	Состав смеси генерировавшихся продуктов, вес. %	% на исходную массу РОВ в начале катагенеза
CO_2	4,2	19,0	2,3
CH_4	16,6	75,3	9,1
N_2	0,5	2,1	0,3
H_2S	0,8	3,6	0,4
H_2	Сл.	Сл.	Сл.
Σ	22,1	100	12,1

Таблица 30

Продукты генерации главной фазы газообразования (расчет по методу В. А. Успенского)

Продукты генерации	Вес. % на исходную массу РОВ в начале данного этапа	Состав смеси генерировавшихся продуктов, вес. %
H_2O	1,19	5,9
CO_2	1,64	8,2
CH_4	15,01	74,7
H_2S	1,27	6,3
NH_3	0,99	4,9
Σ	20,1	100

вания примерно в 5—10 раз выше, чем на предыдущих этапах катагенетического превращения РОВ.

В целом эта фаза газообразования характеризуется интенсивной генерацией основной массы газообразных УВ, преимущественно метана, при резко подчиненном количестве углекислоты и сероводорода. В составе генерирующихся газов могут присутствовать и действительно имеются по экспериментальным данным следы водорода. Одновременно с генерацией происходит эмиграция образующегося газа из материнских пород, что приводит к предельному насыщению пластовых вод углеводородным газом и к образованию его залежей. Интенсивная эмиграция газа из материнских пород сопровождается, по-видимому, выносом незначительного количества жидких углеводородов, в основном легких метаново-нафтеновых, в газорастворенном состоянии, что способствует образованию газоконденсатных залежей. К концу главной фазы газообразования, при достижении РОВ пород начала полуантрацитовой стадии метаморфизма, все эти процессы значительно ослабевают.

Фаза затухания процессов нефтегазообразования (IV). Сапропелевое рассеянное органическое вещество пород, достигшее в процессе погружения осадков глубин более 5 км и полуантрацитовой стадии метаморфизма, при дальнейшем погружении (до 7—8 км) достигает стабильного состояния и изменяется весьма незначительно (см. рис. 51). Сущность происходящих изменений заключается в незначительном обуглероживании РОВ и слабой потере гетероэлементов при почти постоянном минимальном уровне содержания водорода.

Количество хлороформенного и спиртобензольного битумоидов, а также высокомолекулярных УВ, достигшее минимального уровня на предыдущем этапе, с ростом глубины остается почти постоянным. В составе газовой фазы РОВ содержание углеводородных компонентов становится небольшим, но еще сохраняется заметное количество углекислоты.

Процессы битумообразования на этом этапе не происходят, видимо, совсем или очень слабо, а интенсивность генерации углеводородного газа также значительно снижается. В продуктах генерации основную роль, очевидно, играет углекислота, при подчиненном количестве азота и сероводорода. Общее количество генерирующихся летучих продуктов на этом весьма протяженном этапе погружения осадков (5—8 км) незначительно и не превышает 15% от исходной массы ОВ. Суммарный состав продуктов генерации, согласно данным, оценивается, как $C_г$ — 55,6%, $H_г$ — 3,5, $N_г$ — 0,8, $S_г$ — 3,6 и $O_г$ — 3,5%. Основную роль в нем, как видим, играли углерод и кислород, отщеплявшиеся при метаморфизме РОВ.

Перейдя на атомные соотношения, можно представить себе состав генерирующихся летучих продуктов в виде $C_{46}H_{35}S_1$, O_2 или $H_2S+8CH_4+H+CO_2+37C$; другого решения эта система не имеет. В отличие от всех предыдущих на данной стадии катагенеза система летучих продуктов автономно не решается: из РОВ пород должна происходить значительная потеря углерода, но само РОВ не в состоянии обеспечить его уход в виде подвижных летучих продуктов. На первый взгляд, это крайне загадочное, если не бессмысленное, положение помогает понять высказывание В. А. Успенского о том, что в высокотемпературных условиях метаморфизма РОВ пород может участвовать в своеобразных природных «металлургических процессах», сгорая, как в доменной печи, при восстановлении окислов металлов. В 1973 г. Э. А. Развозжаева убедительно показала, что в метаморфизованных толщах при росте метаморфизма действительно уменьшается содержание $C_{орг}$ в породах вследствие его взаимодействия с Fe_2O_3, содержащимся в тех же породах, по схеме $C+Fe_2O_3 \rightarrow FeO+CO_2$. Видимо, этот же, или аналогичный, процесс имеет место и в нашем случае, на глубинах 5—9 км (табл. 31).

Как видно из результатов балансовых расчетов, на этой стадии еще продолжал генерироваться метан, но резко подавляющая масса летучих

Таблица 31

Состав продуктов генерации

Продукты генерации	Вес. % на исходную массу РОВ в начале данного этапа	Смеси генерирующихся продуктов, вес %	% на исходную массу РОВ в начале катагенеза
H_2S	0,2	1,4	0,1
CH_4	1,0	6,6	0,4
H	Сл.	Сл.	Сл.
CO_2	13,8	92	5,9
Σ	15,0	100	6,4

продуктов метаморфизма РОВ была представлена углекислотой. Причем на этой стадии ее образуется больше, чем на всех предыдущих этапах катагенеза РОВ. Это полностью согласуется с имеющимися фактическими данными. Известно, например, что в Предкавказье при температуре до 150—180°С содержание CO_2 в газах пластовых вод достигает 10 — 20, иногда даже 40%. При бурении на глубину более 5 км в бассейнах Делавер и Вал-Верде, а также в высокотермальной области Салтон Си в Калифорнии вместе с водой были получены спонтанные и свободные газы, содержавшие CO_2 до 90% и более.

Имеющиеся материалы позволяют охарактеризовать этап погружения осадков на глубину более 5—6 км как фазу затухания процессов нефтегазообразования. Таким образом, погружение осадков в глубоких частях многих впадин на глубину более 5—6 км обычно не сопровождается образованием значительных дополнительных количеств углеводородов.

Подведем некоторые общие итоги, характризующие количественную сторону и стадийность генерации жидких и газообразных углеводородов.

Проведенный балансовый анализ показал, что в расчете на исходную массу сапропелевое РОВ генерирует более 20% битуминозных веществ, включая 7—8% нефтяных углеводородов, и 12—13% газообразных углеводородов, т. е. значительно больше, чем предполагалось ранее. Эти новые данные, несомненно, должны учитываться при оценке перспектив нефтегазоносности и подсчете прогнозных запасов на генетической основе.

Выполенные исследования и балансовые подсчеты на большом фактическом материале подтвердили принципиальную правильность высказываний Н. Б. Вассоевича, В. А. Соколова и ряда других исследователей о существовании определенной стадийности и глубинной зональности генерации углеводородов нефти и газа и других летучих продуктов метаморфизма ОВ. На начальном этапе катагенеза, совершающемся при погружении осадков примерно на глубину до 2 км, метаморфизм ОВ сопровождается генерацией значительного количества неуглеводородных летучих продуктов — углекислоты, сероводорода и воды, а также битумоида (4%), в состав которого входят нефтяные углеводороды (1—2%) и углеводородного газа (1, 3%). Нефтяные углеводороды в этих условиях еще почти не испытывают первично-миграционных перемещений и в основном остаются в связанном, сорбированном состоянии в материнских породах. Газообразные продукты, напротив, легко эмигрируют из материнских пород и поступают в насыщенные водой коллекторы. Углекислота и сероводород при этом полностью растворяются в воде и удаляются из нее при взаимодействии с минеральной частью пород. В результате основными компонентами, могущими испытывать миграцию и аккумуляцию в залежах, остаются углеводородные газы. Поэтому первый этап катагенеза является, по существу, этапом газообразования и газонакопления. На следующем этапе — главной фазе нефтеобразования — происходит генерация и эмиграция из материнских пород огромного количества жидких нефтяных углеводородов при незначительном количестве углеводородных газов, в которых при метаморфизме сапропелевого ОВ преобладают гомологи метана. В более глубокой зоне (обычно 3,5—5 км) главная фаза газообразования характеризуется генерацией огромного количества углеводородного газа (до 9—10% от исходной массы сапропелевого ОВ) при весьма небольшом коли-

честве жидких углеводородов. Этот газ отличается по составу от углеводородного, генерировавшегося на предыдущих этапах. В нем резко преобладает метан над его гомологами. По-видимому, отличается этот газ от образовавшегося в верхних зонах и по изотопному составу. Установление более тонких и надежных критериев диагностики углеводородных газов, генерирующихся на различных стадиях погружения осадков, является весьма важной задачей будущих исследований.

Происходящий после главной фазы газообразования этап затухания процессов нефтегазообразования характеризуется в диапазоне глубин от 5—6 км до 8—10 км весьма слабой генерацией жидких углеводородов и относительно слабой генерацией углеводородного газа, преимущественно метана. Наиболее существенной чертой этого этапа является развитие собственно метаморфических процессов, в ходе которых РОВ взаимодействует с минеральной частью пород, в основном с окислами железа, что сопровождается генерацией огромных количеств углекислоты, становящейся резко преобладающим компонентом образующегося газа.

По преобладанию углекислоты в составе газов этот завершающий этап катагенеза РОВ весьма сходен с начальным. Однако, если на начальном этапе катагенеза углекислота полностью растворяется в водах и, реагируя с минеральной частью пород, удаляется из них, то на конечном этапе катагенеза она остается в водах в растворенном и даже в свободном состоянии, определяя углекисло-метановый состав газов зоны больших глубин. Если ранее генезис углекисло-метановых газов считался обязательно связанным с поступлением их из фундамента, из глубоких недр, то теперь, в свете выполненных исследований, углекислые газы зоны больших глубин вполне возможно рассматривать как закономерный продукт, генерирующийся на заключительном этапе метаморфизма органического вещества осадочных пород. Таким образом, отпадает необходимость в гипотезе не только поступления углеводородных, но и углекислых газов из глубинных недр Земли.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА ПО ГЛУБИННЫМ ЗОНАМ ОСАДОЧНЫХ БАССЕЙНОВ КАК ОТРАЖЕНИЕ УСЛОВИЙ И СТАДИЙНОСТИ ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изучение закономерностей распределения крупных скоплений нефти и газа Н. Т. Линдтропом, Г. С. Преображенской, В. В. Потеряевой и др. свидетельствует о крайней неравномерности распределения масс нефти и углеводородного газа к глубинным зонам осадочного чехла.

В СССР совершенно отчетливо наблюдается приуроченность основной массы нефти (82%) и газа (83%) крупных и близких к ним месторождений к зоне глубин от 0,6 до 2,4 км. Кривая распределения запасов нефти (см. рис. 51) свидетельствует о преобладающей концентрации их в еще более узком диапазоне глубин — от 1,2 до 2,4 км с отчетливо выраженным пиком на уровне 1,8 км. Узкая глубинная зона (1,8—2,4 км) вполне заслуживает наименования главной зоны нефтеносности, поскольку в ней сконцентрировано 70% от общей массы нефти. С ростом глубины количество нефти и газа в осадках резко сокращается, причем это невозможно объяснить слабой разведанностью более глубокой зоны — по крайней мере в интервале глубин 2,5—3,5 км нефтегазоносные осадочные бассейны достаточно хорошо разведаны как в СССР, так и за рубежом.

Основная масса запасов углеводородного газа несколько смещена кверху от главной зоны нефтеносности, с проявлением максимума газоносности на уровне 1,2 км (45%). Распределение крупных скоплений нефти и газа по мировым данным [189], дает в принципе аналогичную карти-

ну — максимум нефтегазоносности фиксируется в интервале глубин 1,5—2,5 км.

Таким образом, несмотря на существенные различия в строении отдельных нефтегазоносных бассейнов, в возрасте нефтегазоносных комплексов, их литологии, типе и особенностях чередования резервуаров и покрышек, в гидрогеологическом и геотермическом режимах, главная зона нефтеносности приурочена к вполне определенной узкой глубинной зоне осадочного покрова.

Это позволяет сделать вывод, что все вместе взятые указанные геологические факторы, влияющие на закономерности распределения залежей, не являются главной причиной сосредоточения основной массы нефти в интервале глубин 1,8—2,4 км. Основная и общая для всех бассейнов причина,— несомненно, в самих условиях развития процесса нефтеобразования.

Проведенный нами анализ стадийности процесса преобразования РОВ пород и количественной стороны генерации углеводородов с несомненностью свидетельствует, что преобладающая масса битумоида в целом и жидких углеводородов нефти генерируется в глубинной зоне осуществления главной фазы нефтеобразования, примерно от 2 до 3,5 км, с проявлением максимальной интенсивности нефтеобразования на уровне 3 км (см. рис. 51).

Как видим, главная зона нефтеносности, в которой находится 70% запасов нефти, незначительно смещена кверху от главной зоны нефтеобразования, занимает ее верхнюю часть, захватывая к тому же несколько более высокий гипсометрический уровень.

Основная часть запасов выявленных газообразных углеводородов залегает на еще более высоком гипсометрическом уровне, чем нефть (1, 2 км). Сосредоточение основных выявленных запасов углеводородного газа на этом гипсометрическом уровне, видимо, обусловлено в основном генерацией его в верхней зоне, а частично, возможно, и миграцией из более глубоких зон осадочного покрова. Процесс образования газообразных УВ в отличие от генерации нефти происходит с начала погружения осадков во всех глубинных зонах с постепенно нарастающей при росте глубины интенсивностью, однако главная фаза газообразования развивается позже образования нефти — в диапазоне глубин порядка 3,6—5 км.

Таким образом, если для менее подвижных УВ нефти мы имеем хорошее соответствие между гипсометрическим положением главной зоны нефтеобразования и главной зоны нефтеносности, то для значительно более подвижного углеводородного газа такого соответствия нет, по крайней мере, по выявленным запасам газа.

Тем не менее проявление главной фазы газообразования в глубинной зоне 3,6—5 км все же определенным образом влияет на характер нефтегазоносности недр. На глубинах более 3—3,5 км отчетливо начинает проявляться тенденция резкого преобладания газоконденсатных и газовых залежей над нефтяными, что, несомненно, является отражением затухания в этой зоне процесса нефтеобразования и значительной активизации процесса генерации газообразных углеводородов. Основная масса генерирующегося в этой зоне углеводородного газа, возможно, перемешается в процессе миграции на более высокий гипсометрический уровень, где фиксируется отчетливый пик газоносности. Однако глубинная зона порядка 3,6—5,0 км, соответствующая главной зоне газообразования, пока еще слабо разведана и нет достаточных оснований отрицать возможность существования в ней второго, глубинного, пика газоносности. Преобладающая масса углеводородного газа генерировалась именно здесь; при наличии благоприятных условий, особенно удовлетворительного качества покрышек, здесь вполне возможно обнаружение больших запасов газа, может быть, даже более значительных, чем в зоне умеренных глубин. Это предположение (основанием для которого является открытие главной фазы га-

зообразования) необходимо проверить в ходе дальнейших поисковоразведочных работ.

Рассмотрим возможный механизм концентрации основных запасов нефти в верхней части глубинной зоны проявления главной фазы нефтеобразования.

Главная фаза нефтеобразования, как показано нами, развивается при погружении нефтематеринских пород с рассеянным сапропелевым ОВ через глубинную зону от 2 до 3,5 км. По мере дальнейшего погружения бассейна в объеме материнских пород, переживших главную фазу нефтеобразования и опустившихся на большую глубину, процесс нефтеобразования затухает. На смену им в зону глубин 2—3,5 км вовлекается новый объем материнских пород, в котором развивается главная фаза нефтеобразования и т. д., до конца погружения бассейна.

На каждом этапе погружения бассейна при прохождении очередным объемом материнских пород глубинной зоны проявления главной фазы нефтеобразования (2—3,5 км) интенсивно генерировавшиеся битуминозные вещества, в том числе и нефтяные УВ, а также углеводородные газы, перемещаясь в резервуары, могли мигрировать, естественно, только вверх по восстанию пластов, значительно повышая концентрацию органических веществ в пластовых водах в верхней части этой зоны и непосредственно выше нее. В породах, опустившихся при дальнейшем погружении ниже главной зоны нефтеобразования, оставалась, таким образом, уже лишь только часть образовавшихся нефтяных углеводородов.

Процесс нефтеобразования в этой зоне прекращается, однако начинается интенсивное газообразование. Это способствует выносу остаточных нефтяных УВ вместе с газом из материнских пород в резервуары, а по ним опять вверх по восстанию пластов — в новый объем пород, вступивших к этому моменту в главную зону нефтеобразования, а из него, вместе с активно генерирующимися здесь нефтяными углеводородами и газами,— в верхнюю часть этой зоны и несколько выше нее.

Таким образом, нефтематеринская толща испытывает прогрессирующее погружение, а основная масса нефтяных углеводородов и других битуминозных веществ, образовывавшихся к каждому последующему моменту времени в зоне 2—3,5 км, постепенно «суммируется» и значительно повышает их концентрацию в ограниченном объеме пластовых вод в верхней части этой глубинной зоны и непосредственно выше нее. Иначе говоря, пережившие главную фазу нефтеобразования материнские породы в процессе погружения бассейна могут уходить на большую глубину, но основная масса последовательно генерирующихся в каждом объеме пород нефтяных углеводородов и других битуминозных веществ должна оставаться и постепенно повышать их концентрацию в пластовых водах на определенном гипсометрическом уровне, чуть выше глубинной зоны проявления главной фазы нефтеобразования.

Такое течение процесса с последовательным вовлечением все новых объемов материнских пород в главную зону нефтеобразования при последовательном смещении основной массы генерирующихся битуминозных веществ, в том числе нефтяных УВ, несколько выше нее, должно привести в итоге в определенный момент к суммированию преобладающей части нефтяных УВ, образовавшихся последовательно во всем объеме материнских пород, в небольшом объеме пластовых вод в верхней части глубинной зоны нефтеобразования. Постепенная концентрация огромной массы битуминозных веществ и нефтяных УВ из всего объема материнских пород в узкой гипсометрической зоне должна приводить, несомненно, к предельному насыщению пластовых вод битумоидом, нефтяными углеводородами и газами и к появлению условий для их дифференциации и аккумуляции в ловушках в виде обособившейся фазы. В этом, видимо, и заключается «секрет», каким образом первично-дисперсные нефтяные УВ

могут образовать крупные скопления в ловушках. Вполне естественно поэтому, что преобладающая часть запасов нефти (70%) приурочена именно к этой глубинной зоне.

При погружении осадков в более глубокую зону в материнских породах остается уже лишь незначительная часть образовавшихся в них нефтяных УВ. Могут вместе с нефтематеринской толщей погружаться в более глубокую зону и образовавшиеся в ней залежи нефти. Наступление главной фазы газообразования в глубинной зоне 3,5—5,0 км должно приводить к выносу из материнских пород вместе с газом остаточных количеств нефтяных УВ, к вытеснению газом нефти из ловушек и к образованию в этой зоне газоконденсатных и газовых залежей, что обычно и имеет место во всех нефтегазоносных бассейнах.

Однако какова роль газоконденсатных и газовых залежей этой глубинной зоны в общем балансе запасов углеводородов, пока не ясно. Основная масса газообразных углеводородов генерировалась, как теперь стало известно, именно в этой глубинной зоне и в значительно больших количествах, чем считалось ранее. Судя по максимальной газонасыщенности пластовых вод, здесь имелись вполне благоприятные условия для формирования газовых залежей. Если изолирующие свойства глинистых покрышек в этой зоне еще сохраняются, то не исключена возможность открытия новой и значительной по запасам глубинной зоны газоносности.

В зоне свыше 5—6 км процессы нефтегазообразования постепенно затухают. Генерировавшаяся на предыдущем этапе основная масса углеводородного газа сразу же поступала в резервуары и по ним могла испытывать миграционное перемещение, естественно, только вверх по восстанию. Поэтому при погружении осадков в глубинную зону более 5—6 км основная часть газа должна была оставаться и накапливаться на гипсометрически более высоком уровне. В зону глубин более 5—6 км должны были погружаться осадки, в значительной мере лишенные не только нефти, но и преобладающей части углеводородного газа. Конечно, вместе с осадками могли погружаться и образовавшиеся в них на предыдущих этапах нефтяные и газовые залежи. Однако с ростом глубины и температуры в недрах значительно ухудшаются коллекторские свойства пород, ухудшаются изолирующие свойства покрышек, увеличивается подвижность углеводородов. Дополнительного поступления углеводородов из материнских пород в ловушки уже почти не происходит. Все это вместе взятое в бессейнах с нормальным палеогеотермическим режимом предопределяет, по нашему мнению, невысокую перспективность газонефтеносности глубинной зоны более 5—6 км. В бассейнах, характеризующихся на стадии погружения значительно более низкими палеотемпературами, главные фазы нефте- и газообразования могли развиваться в более глубоких зонах, определяя тем самым возможность нахождения залежей нефти и газа на значительно больших глубинах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авчян Г. М., Озерская М. Л.* Закономерность уплотнения осадочных пород с глубиной.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1968, № 2, с. 137—141.
2. *Авчян Г. М.* Физические свойства осадочных пород при высоких давлениях и температурах. М., «Недра», 1972. 145 с.
3. *Агамирзаева И. А., Везирова Р. Х., Нариманов Н. Р.* Водорастворенные газы Балаханы-Сабунчи-Раманинского месторождения во взаимосвязи с солевым составом воды. —«Изв. вузов. Нефть и газ», 1971, № 2, с. 17—20.
4. *Алешина В. И.* Разрушение хитина бактериями, восстанавливающими сульфаты, и изменение окислительно-восстановительных условий в процессе восстановления сульфатов. —«Микробиология», 1938, т. VII, вып. 7, с. 850—859.
5. *Альтовский М. Е.* Гидрогеологические показатели нефтегазоносности. М., «Недра», 1967. 121 с.
6. *Амикс Дж., Басс Д., Уайтинг Р.* Физика нефтяного пласта. М., Гостоптехиздат, 1962, 572 с.
7. *Аммосов И. И.* Стадии изменения осадочных пород и парагенетические отношения горючих ископаемых.—«Сов. геология», 1961, № 4, с. 7—24.
8. *Аммосов И. И., Тан-Сю-И.* Стадии изменения углей и парагенетические отношения горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1961, 119. с.
9. *Аммосов И. И., Горшков В. И.* Рассеянные угольные включения нефтеносных отложений Западно-Сибирской низменности.— В кн.: Материалы к IX совещанию работников лабораторий геол. организаций. Л., «Недра», 1965, вып. 8, с. 149—153.
10. *Аммосов И. И. Еремин И. В.* Температура образования жирных углей в недрах. «Химия тверд. топлива», 1971, № 6, с. 12—20.
11. *Антонова Т. Ф.* Некоторые физические свойства глинистых пород юры и неокома Западной Сибири. Новосибирск, 1964, с. 118—122. (Труды СНИИГГиМС, вып 32.).
12. *Баранова Т. Э.* О диагностике типа органического вещества горных пород методами люминесцентной битуминологии.— «Бюл. науч.-техн. информ.», 1968, № 8, с. 52—57.
13. *Барановская Е. К.* Эволюция водорастворенного органического вещества при литогенезе осадков.— В кн.: Методы и направления исследования органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей. М., 1972, с. 31.
14. *Барс Е. А.* Воды нефтяных месторождений.— В кн.: Геология нефти. Т. 1, М., Гостоптехиздат, 1960, с. 140—175.
15. *Барс Е. А., Коган С. С., Михеева Н. И.* О соотношении летучих и нелетучих компонентов органических веществ в пластовых водах нефтяных месторождений. «Нефтегазовая геол. и геофиз.», 1964, № 10, с. 49—51.
16. *Барс Е. А., Коган С. С.* Органическое вещество подземных вод нефтегазоносных областей. (Методика анализа и интерпретации). М., «Недра», 1965, 90 с.
17. *Барс Е. А.* Органическое вещество подземных вод нефтегазоносных отложений и задачи его изучения.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., изд. ВНИИОЭНГ, с. 3—17.
18. *Барс Е. А., Коган С. С.* Оценка компонентов органического вещества подземных вод как возможных показателей нефтегазоносности. — В кн.: Методические исследования в области изучения органического вещества подземных вод нефтегазоносных областей. М., «Наука», 1974, с. 7—15.
19. *Белецкая С. Н.* Об улучшении способа подачи газа при извлечении рассеянных битумоидов из пород на установке высокого давления. — «Геохим. сб. ВНИГРИ», 1963, № 8, с. 246—249.
20. *Белецкая С. Н.* Изучение растворения рассеянных битумоидов пород в сжатых газах.—«Бюл. науч.-техн. информ.», 1964, № 2(52), с. 75—80.
21. *Белецкая С. Н.* Моделирование процесса первичной миграции нефти в однофазовом газовом состоянии.— «Геохим. сб. ВНИГРИ», 1964б, № 9, с. 57—63.
22. *Белецкая С. Н.* Влияние влаги на извлечение рассеянных битумоидов из осадочных пород сжатым газом.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., изд. ВНИИОЭНГ, 1967а, с. 293—301.
23. *Белецкая С. Н.* Экспериментальное изучение механизма первичной миграции рассеянных битумоидов из осадочных пород в однофазном газовом состоянии.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967б, с. 420—428.
24. *Белецкая С. Н.* Изучение распределения рассеянных битумоидов в поровой сис-

теме пород в связи с вопросами оценки состояния миграционных процессов.— «Геол. нефти и газа», 1972, № 11, с. 39—45.
25. *Белецкая С. Н., Сырова Г. М.* Изучение распределения битумоидов в поровой системе майкопских глин Северного Кавказа.— В кн.: Геохимические исследования нефти и газа. Л., 1971, с. 279—292. (Труды ВНИГРИ, вып. 294, сб. 12).
26. *Белецкая С. Н., Сырова Г. М.* Изучение распределения рассеянных битумоидов в поровой системе пород в связи с вопросами оценки состояния миграционных процессов.— «Геол. нефти и газа», 1972, № 3, с. 44—52.
27. *Битумоидные* компоненты основных генетических классов рассеянного органического вещества пород и их генерация в процессе катагенеза.— В кн.: Вопросы нефтеобразования в осадочных бассейнах различного типа и возраста. Л. 1972. (Труды ВНИГРИ, вып. 310).
28. *Блох А. М.* Структура воды и геологические процессы. М., «Недра», 1969. 216 с.
29. *Богомолов А. И.* Геохимия процессов преобразования липидных компонентов органического вещества в углеводороды и закономерности в составе нефтей. Автореф. докт. дис. Л., 1969. 53 с.
30. *Богомолов Г. В.* Предисловие.— В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. Минск, «Наука и техника», 1968, с. 3—6.
31. *Бордовский О. К.* Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра», 1964. 128 с.
32. *Бордовский О. К.* Органическое вещество современных морских и океанских осадков. Автореф. докт. дис. М., 1971. 52 с.
33. *Быкова Е. Л.* Метод определения органических кислот в высокоминерализованных подземных водах перегонкой с водяным паром с потенциометрическим концом.—«Бюл. науч.-техн. информ.», № 3 (58), 1964, с. 94—99.
34. *Вассоевич Н. Б.* Микронефть. Л., Гостоптехиздат, 1959, с. 131—132. (Труды ВНИГРИ, вып. 132.)
35. *Вассоевич Н. Б.* Опыт построения типовой кривой гравитационного уплотнения глинистых осадков. Новости нефтяной техники.—«Геология», 1960, № 4, с. 11—15.
36. *Вассоевич Н. Б., Броневицкий А. В.* К изучению плотности и пористости горных пород. Л., Гостоптехиздат, 1962, с. 478—484. (Труды ВНИГРИ, вып. 190).
37. *Вассоевич Н. Б., Абрамсон Б. Я.* Критерии для опознания аллохтонных битумоидов в осадочных горных породах.— В кн.: Геологические исследования на нефть и газ в Волго-Уральской области. М., изд. ЦНИИТЭ нефтегаз, 1964, с. 22—31.
38. *Вассоевич Н. Б., Неручев С. Г.* Возникновение, последующая эволюция и первичная миграция микронефти.—В кн.: Геология нефти. М., «Наука», 1964, с. 9—20.
39. *Вассоевич Н. Б.* Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние).—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 11, с. 135—156.
40. *Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А.* Геологические и геохимические улики образования нефти за счет живого вещества.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., 1967, с. 5—22.
41. *Вассоевич Н. Б.* Исходное вещество для нефти и газа.— В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., «Недра», 1972, с. 39—70.
42. *Вебер В. В., Туркельтауб Н. М.* Образование газообразных углеводородов в зависимости от фаций отложений.—«Геол. нефти и газа», 1965, с. 41—48.
43. *Вещественный* состав, диагенетические и катагенные изменения рассеянного органического вещества пород вендских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра.— В кн.: Вопросы нефтегазообразования в осадочных бассейнах различного типа и возраста. Л., 1972, с. 128—151. (Труды ВНИГРИ, вып. 310).
44. *Войцеховская А. Г.* Изучение вещественного состава рассеянного органического вещества осадочных пород обычными петрографическими методами (на примере мезозойских отложений Усть-Енисейской синеклизы).—«Уч. зап. НИИГА, Регион. геол.», 1968, вып. 13, с. 195—204.
45. *Войцеховская А. Г.* Изучение рассеянного органического вещества осадочных пород с помощью петрографической и люминесцентно-петрографической микроскопии.— В кн.: Оптические методы исследования нефтей и органического вещества пород. М., 1970, с. 230—234, (Труды ВНИГРИ, вып. 97).
46. *Войцеховская А. Г.* Изучение рассеянного органического вещества осадочных пород на основе петрографических и люминесцентно-петрографических методов исследования.— В кн.: Новые методы изучения рассеянного органического вещества. Л., 1971, с. 21—32. (Труды НИИГА).
47. *Войцеховская А. Г.* Характеристика сапропелевого органического вещества различных подтипов.— В кн.: Новые методы изучения рассеянного органического вещества. Л., 1971,с. 33—36. (Труды НИИГА).
48. *Вышемирский В. С.* Геологические условия метаморфизма углей и нефтей. Саратов, изд. Саратов. гос. ун-та, 1963. 377 с.
49. *Вышемирский В. С., Гонцов А. А., Крымова В. Н.* Экспериментальное изучение новообразования и эмиграции битумоидов при уплотнении глин.—«Геол. и геофиз.», 1971, № 1, с. 17—19.
50. *Вышемирский В. С., Конторович А. Э., Трофимук А. А.* Миграция рассеянных битумоидов. Новосибирск, «Наука», 1971. 168 с.

51. *Главная* фаза нефтеобразования.—«Вестник МГУ. Сер. геол.», 1969, № 6, с. 3—27.
52. *Геология* и разведка нефтяных и газовых месторождений. — В кн.: Материалы VII Международного нефтяного конгресса. М., «Недра», 1970. 208 с.
53. *Геология* месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. II. М., «Недра», 1968. 607 с.
54. *Геология* месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. VII (Кузнецкий, Горловский бассейны и другие угольные месторождения Западной Сибири). М., «Недра», 1969. 912 с. (Кузнецкий угольный бассейн, с. 11—785).
55. *Геология* месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. III. (Печорский угольный бассейн и другие месторождения угля Коми АССР и Ненецкого национального округа). М., «Недра», 1965. 491 с. (Печорский бассейн, с. 9—442).
56. *Геология* месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. II. Подмосковный бассейн и другие месторождения угля Центральной и Восточной областей европейской части РСФСР. М., Госгеолтехиздат, 1962. 570 с. (Подмосковный бассейн, с. 11—442).
57. *Геология* месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. VI. Угольные бассейны и месторождения Средней Азии. М., «Недра», 1968. 599 с.
58. *Геология* месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. IV. Угольные бассейны и месторождения Урала. М., «Недра», 1967. 476 с. (Челябинский бассейн, с. 174—251).
59. *Герасюто З. С.* Некоторые результаты изучения органического вещества природных вод.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., изд. ВНИИОЭНГ и ИГиРГИ, 1967, с. 211—223.
60. *Герасюто З. С.* Органическое вещество вод и его нефтепоисковое значение. Л., 1969, с. 217—233. (Труды ВНИГРИ, вып. 277).
61. *Гербер М. И.* Адсорбция глинами асфальтово-смолистых компонентов нефти.— В кн.: Геохим. сб. № 4. Л., Гостоптехиздат, 1967, с. 131—139.
62. *Гербер М. И., Двали М. Ф.* Природные сжатые газы как вероятный фактор миграции нефти из материнских пород. Л., Гостоптехиздат, 1961, 83 с.
63. *Гербер М. И., Жузе Т. П., Паткова В. В.* О первичной миграции в газовой фазе.— В кн.: Миграция нефти и газа и фазовые равновесия в углеводородных системах при высоких давлениях. М., изд. ИГиРГИ, 1969, с. 83—96.
64. *Гербер М. И., Орлова В. С.* Исследование углеводородов донных отложений Каспийского моря.—«Геол. нефти и газа», 1972, № 3, с. 52—57.
65. *Гинзбург А. И.* К вопросу об эволюции фюзена при метаморфизме в углях Средней Азии — В кн.: Материалы Всес. науч.-исслед. геол. ин-та, 1956, вып. 8, с. 252—258.
66. *Гинзбург А. И.* Петрографическая характеристика сапропелитов и сапрогумолитов.— «Сов. геология», 1962, № 8, с. 62—78.
67. *Гинзбург А. И.* Зависимость химического состава и физических свойств сапропелитов и сапрогумолитов от содержания микрокомпонентов группы альгинита.— «Литология и полезн. ископ.», 1964, № 5, с. 51—67.
68. *Гинзбург А. И., Богданов В. В.* К вопросу о природе керогена менилитовых сланцев Карпат.—«Химия тверд. топлива», 1968, № 3, с. 77—84.
69. *Гинзбург А. И.* Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев (на примере некоторых месторождений СССР).—«Литология и полезн. ископ.», 1969, № 4, с. 39—54.
70. *Глебовская Е. А.* Применение инфракрасной спектрометрии в нефтяной геохимии. Л., «Недра», 1971. 141 с.
71. *Голицын М. В., Козлова Л. Е., Кузнецова А. А.* Метаморфизм каустобиолитов Карагандинского бассейна. М., «Наука», 1970. 135 с.
72. *Гороян В. И.* Изучение процессов разгазирования нефти. (Для подсчета запасов и выбора схемы обустройства промысла.) М., Гостоптехиздат, 1963. 107 с.
73. *Горская А. И.* Исследование органического вещества четвертичных и современных осадков различных фаций.— В кн.: Битумообразование в четвертичных осадках и генезис нефти. М., Гостоптехиздат, 1960, с. 191—221.
74. *Горшков В. И.* Температуры стадийного преобразования углей в недрах (в аспекте взглядов, развиваемых И. И. Аммосовым).—«Химия тверд. топлива», 1972, № 5, с. 3—13.
75. *Гребень А. Е.* Люминесцентный микрохроматографический анализ битумоидов на бумаге.— В кн.: Тезиты V Коми республиканской молодежной научной конференции. Сыктывкар, 1972, с. 160—161.
76. *Гринберг И. В., Петриковская М. Е.* Исследование изотопного состава органического вещества горючих ископаемых. Киев, Изд-во АН УССР, 1965. 148 с.
77. *Гуревич А. Е., Капченко Л. Н., Кругликов Н. М.* Теоретические основы нефтяной гидрогеологии. Л., «Недра», 1972. 271 с.
78. *Гусева А. И., Парнов Е. И.* Значение температурных характеристик при изучении поверхностных явлений в процессах нефтеобразования.—«Нефтегаз. геол. и геофиз.», 1963, № 1, с. 26—28.
79. *Гусейнов М. Ф., Абдурашитов С. А., Таиров Н. Д.* Влияние содержания воды в пористой среде на адсорбцию поверхностно-активных компонентов нефти.— «Азерб. нефт. хоз-во», 1968, № 2, с. 27—29.

80. *Двали М. Ф.* Возможные факторы и процессы первичной миграции.— В кн.: Проблема миграции нефти и формирование нефтяных и газовых скоплений. М., 1959а, с. 25—40.
81. *Двали М. Ф.* Возможные факторы и процессы первичной миграции нефти.— В кн.: Исследования ВНИГРИ в области нефтяной геологии. Л., 1959б, с. 204—241. (Труды ВНИГРИ, вып. 132).
82. *Двали М. Ф.* Нефтематеринские свиты и принципы их диагностики. Л., Гостоптехиздат, 1963. 379 с.
83. *Дегенс Э.* Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1968. 299 с.
84. *Дробот Д. И.* Геохимические критерии оценки перспектив нефтегазоносности вендских и нижнекембрийских отложений Иркутского нефтегазоносного бассейна. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1968. 22 с.
85. *Дудова М. Я.* Нафтеновые кислоты подземных вод и методы их исследования.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., изд. ВНИИОЭНГ и ИГиРГИ, 1967, с. 247—257.
86. *Еременко Н. А., Неручев С. Г.* Первичная миграция в процессе погружения и литогенеза осадков.—«Геол. нефти и газа», 1968, № 9, с. 5—8.
87. *Ермаков Н. П.* Геохимические системы включений в минералах (включения минералообразующих сред — источник генетической информации). М., «Недра», 1972. 376 с.
88. *Жестков Д. К.* Опыт исследования битумов в малых навесках. Ю. Сахалинск, изд. СахКНИИ СО АН СССР, 1969. 28 с.
89. *Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н.* Сжатые углеводородные газы как растворители нефти и ее тяжелых остатков.—«Изв. АН СССР. ОТН», 1957, № 11, с. 63—68, сообщение I; «Изв. АН СССР. ОТН», 1957, № 12, с. 83—86, сообщение II.
90. *Жузе Т. П., Юшкевич Г. Н., Ушакова Г. С.* Об использовании данных по составу фаз в системе нефть — газ при высоких давлениях для суждений о генезисе некоторых залежей.—«Геол. нефти и газа», 1963, № 4, с. 12—17.
91. *Жукова А. В.* Вещественный состав и степень метаморфизма рассеянных угольных включений в пермских, триасовых и юрских отложениях Средне-Вилюйской площади Якутии.— В кн.: Геохимические исследования нефти и газа. 1971, с. 154—156. (Труды ВНИГРИ, вып. 294).
92. *Зеличенко И. А., Рогозина Е. А., Черников К. А.* Анализ балансовой стороны процесса метаморфизма рассеянного органического вещества для оценки объема генерируемых газов.— «Бюл. науч.-техн. информ.», 1967, вып. 3, с. 43—44.
93. *Зеличенко И. А., Черников К. А.* Геохимические критерии диагностики типов битумоидов. — В кн.: Исследования нефтеносности эпигерцинских плит. М., «Недра», 1967, с. 35—39. (Бюл. научн.-техн. информ, № 3).
94. *Зеличенко И. А.* К исследованию зависимости состава сингенетичных хлороформенных битумоидов от генетического класса и степени метаморфизма органического вещества.— В кн.: Геохимические исследования нефти и газа. Л., 1971, с. 41—50. (Труды ВНИГРИ, вып. 294).
95. *Зеличенко И. А.* Особенности катагенетического преобразования битумоидных компонентов ОВ различных генетических типов. Автореф. канд. дис. Л., 1972. 24 с.
96. *Зингер А. С.* Газогидрохимические критерии оценки нефтегазоносности локальных структур (на примере Нижнего Поволжья). Саратов, изд. Сарат. ун-та, 1966. 435 с. (Труды НВНИГГ, вып. V).
97. *Зингер А. С.* Органическое вещество подземных вод и его использование для прямой оценки нефтегазоносности локальных структур (на примере Нижнего Поволжья).— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., изд. ВНИИОЭНГ, 1967, с. 51—62.
98. *Зорькин Л. М.* Региональные закономерности газонасыщения пластовых вод нефтегазоносных бассейнов.—«Сов. геол.», 1969, № 2, с. 87—95.
99. *Иванов Г. А.* Угленосные формации. Л., «Наука», 1967. 407 с.
100. *Иванцова В. В.* О составе и распределении низкокипящих углеводородов в мезозойских породах Западной Сибири.—«Геол. и геофиз.», 1966, № 5, с. 13—20.
101. *Гербер М. И. Жузе Т. П., Поткова В. В., Гусаров А. В.* Изучение битума, извлеченного из осадочных пород сжатыми углеводородными газами.— В кн.: Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 31—40.
102. *Гербер М. И., Жузе Т. П., Кондратьев В. Н., Поткова В. В., Гусаров А. В.* Изучение битумоидов, извлеченных из осадочных пород сжатыми углеводородными газами.—«Геол. нефти и газа», 1966, № 6, с. 40—45.
103. *Йовчев Р. И., Рыжова В. Н.* Подземные воды северной Болгарии. София, 1962.
104. *Гербер М. И., Орлова В. С., Багиров В. И., Куприн П. Н.* Исследование УВ донных отложений Каспийского моря.— «Геол. нефти и газа», 1972, № 3, с. 52—57.
105. *Калинина О. А.* Сводные данные по плотности и пористости горных пород и опыт их геологического истолкования.— В кн.: Геология и нефтеносность Тимано-Печорской области. Л., 1959, с. 304—346. (Труды ВНИГРИ, вып. 33).
106. *Капелюшников М. А., Жузе Т. П., Закс С. Л.* Физическое состояние нефти,

газа и воды в условиях нефтяного пласта.—«Изв. АН СССР. ОТН», № 11, 1952, с. 1700—1711.
107. *Каримов А. К.* Количественная оценка «углеводородов карбонизации» органического вещества горных пород.—«Узб. геол. ж.», 1963, № 4, с. 10—17.
108. *Каримов А. К.* О вероятных количествах углеводородов, выделяющихся при карбонизации захороненного органического вещества.—«Геол. нефти и газа», 1964, № 12, с. 18—22.
109. *Карцев А. А.* Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1963. 353 с.
110. *Левенштейн М. Л., Иносова К. И., Лившиц М. М., Коротков Г. В., Матюшенко П. С., Котикин А. М., Савкова В. П.* Качественная характеристика углей Донецкого бассейна.— В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 1., М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 297—422.
111. *Керн Р., Вайсброд А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. М., «Мир,» 1966. 278 с.
112. *Ким Н. Г., Летушова И. А.* Закономерности изменения химических свойств углей в ряду регионального метаморфизма.— В кн.: Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. Л., «Наука», 1968, с. 106—121.
113. *Киссин И. Г., Пахомов С. И.* К геохимии углекислого газа в глубоких зонах подземной гидросферы.—«Геохимия», 1969, № 4, с. 460—471.
114. *Киссин И. Г., Пахомов С. И.* О метаморфизации морской воды при повышенных температурах.—«Докл. АН СССР», 1969, т. 187, № 2, с. 428—431.
115. *Киссин И. Г., Пахомов С. И.* О миграции рассеянного органического вещества из осадочных пород в водных растворах при повышенных температурах.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1971, № 9, с. 134—143.
116. *Кобранова В. Н.* Физические свойства горных пород (петрофизика). М., Гостоптехиздат, 1962. 490 с.
117. *Ковалев Л. В., Жузе Т. П.* О растворимости нефтей в газах и о составе смолистых соединений, переходящих вместе с УВ в газовую среду.— В кн.: Вопросы геохимии нефтеносных областей. М., ГосИНТИ, 1960, с. 90—98.
118. *Козлов В. П.* О тяжелых углеводородах в газах углей Донбасса.— «Геол. нефти и газа», 1960, № 6, с. 46—48.
119. *Козлов В. П., Токарев Л. В.* Масштабы газообразования в осадочных толщах (на примере Донецкого бассейна).—«Сов. геология», 1961, № 7, с. 19—33.
120. *Козлова Л. Е., Корнева Т. А.* Качественное и количественное определение РОВ пород с помощью дериватографа системы Паулик. М., 1969. (Тезисы докл. на IV Всесоюз. совещ. по термографии.)
121. *Конторович А. Э.* Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности в связи с оценкой перспектив их нефтегазоносности. Автореф. канд. дис. Новосибирск, изд. НГУ, 1964. 20 с.
122. *Конторович А. Э., Рогозина Е. А.* Масштабы образования углеводородных газов в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности.— В кн.: Геология и нефтегазоносность юго-востока Западно-Сибирской плиты. Новосибирск, 1967, с. 13—25. (Труды СНИИГГиМС, вып. 65).
123. *Конторович А. Э., Парпарова Г. М., Трушков П. А.* Метаморфизм органического вещества и некоторые вопросы нефтегазоносности (на примере мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности).—«Геол. и геофиз.», 1967, № 2, с. 16—29.
124. *Конторович А. Э., Фомичев А. С.* Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л., «Недра», 1967. 223 с.
125. *Конторович А. Э.* Геохимические методы оценки перспектив нефтегазоносности крупных территорий (на примере мезозойских отложений Западно-Сибирской плиты). Автореф. докт. дис. Новосибирск, изд. НГУ, 1968. 49 с.
126. *Конторович А. Э.* Теоретические основы объемно-генетического метода оценки потенциальных ресурсов нефти и газа. Новосибирск, 1970, с. 4—51. (Труды СНИИГГиМС, вып. 95).
127. *Конторович А. Э., Неручев С. Г.* Катагенез рассеянного органического вещества и нефтегазообразование.— В кн.: Проблемы нефтеносности Сибири. Новосибирск, «Наука», 1971, с. 51—69.
128. *Конторович А. Э., Рогозина Е. А., Трофимук А. А.* Первичная миграция углеводородов и диагностика нефтегазопроизводящих толщ.— В кн.: Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. М., «Недра», 1972, с. 227—260.
129. *Конторович А. Э., Трушков П. А., Фомичев А. С.* Условия накопления и преобразования органического вещества в осадочных толщах. — В кн.: Закономерности размещения и условия формирования залежей нефти и газа в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. М., «Недра», 1972, с. 201—227.
130. *Корженевская Е. С., Лапо А. В.* Микрокомпоненты клареновых углей Донецкого бассейна различных групп углефикации (по данным глубокого разделения в тяжелых жидкостях).— В кн.: Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. Л., «Наука», 1968, с. 132—151.

131. *Косенко Б. М., Яновская Г. Б.* Новые данные о тяжелых углеводородах в угольных газах юго-западной части Донбасса.—«Геол. ж.», 1964, т. 24, вып. 4, с. 71—75.
132. *Котлуков В. А., Гинзбург А. И.* Сланцевые формации СССР.— В кн.: Угольные формации и их генезис. (VI Всесоюзное угольное совещание, Ворошиловград). М., 1970, с. 49—56.
133. *Котов В. С.* Температурные превращения углеводородов и вертикальная термогеохимическая зональность осадочной толщи Азово-Кубанской впадины.— В кн.: Геотермические исследования и использование тепла Земли. М., «Наука», 1966, с. 216—219.
134. *Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышева А. С., Сенникова В. Н.* К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества пород. В кн.: Вопросы образования нефти. Л., Гостоптехиздат, 1958, с. 221—312. (Тр. ВНИГРИ, вып. 128).
135. *Красавина Т. Н.* Термографическое исследование концентрированных и рассеянных форм разных типов природных органических веществ и графитов. Автореф. канд. дис. Л., ВСЕГЕИ, 1973. 25 с.
136. *Крылова И. М., Сарбеева Л. И.* Петрографическая характеристика углей класса гелитолитов на различных стадиях регионального метаморфизма (Донецкий и Кузнецкий бассейны).— В кн.: Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. Л., «Наука», 1968, с. 68—87.
137. *Кудрявцев Н. А.* Глубинные разломы и нефтяные месторождения. Л., Гостоптехиздат, 1963. 220 с.
138. *Курбанмурадов А.* Глубокие воды Юго-Западного Туркменистана и перспективы нефтегазоносности этого района по гидрогеологическим данным. Ашхабад, Изд-во АН ТуркмССР, 1963. 145 с.
139. *Лебедева Г. В., Черников К. А.* О катагенетических изменениях глинистых пород неокома Центрального Приобья и рассеянного в них органического вещества.—«Геол. нефти и газа», 1969, № 9, с. 23—26.
140. *Левенштейн М. Л.* Основные проблемы регионального метаморфизма углей.— В кн.: Геология угольных месторождений. (Материалы 3-го Всес. совещания по твердым горючим ископаемым). Т. 1. М., «Наука», 1969, с. 113—123.
141. *Линецкий В. Ф.* Роль глин в формировании залежей нефти и газа. — В кн.: Теоретические вопросы нефтяной геологии. Киев, Изд-во АН УССР,1962. с. 26—41.
142. *Линецкий В. Ф.* Миграция нефти и формирование ее залежей. Киев, «Наукова думка», 1965. 198 с.
143. *Ломтадзе В. Д.* Инженерная геология. Инженерная петрология. Л., «Недра», 1970. 527 с.
144. *Лопатин Н. В.* О главной фазе нефтеобразования.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1969, № 5, с. 69—75.
145. *Лопатин Н. В.* Температура и геологическое время как факторы углефикации. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.,», 1971, № 3, с. 95—106.
146. *Лысак С. В.* Геотермические условия и термальные воды южной части Восточной Сибири. М., «Наука», 1968.
147. *Мазанкина К. Т., Штеренберг Л. Е.* Структурная анизотропия генетических типов антрацитов.—«Докл. АН СССР», 1958, т. 119, № 4, с. 782—784.
148. *Макаров К. К.* Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности южного склона Анабарской антеклизы (Восточная Сибирь). Автореф.канд.дис.Л.,1970. 23 с.
149. *Манская С. М., Дроздова Т. В.* Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964. 315 с.
150. *Махмудов А. Х., Рогозина Е. А.* К вопросу о фазовом состоянии и давлении флюидов в закрытых порах глинистых пород.—В кн.: Вопросы нефтеобразования в осадочных бассейнах различного типа и возраста. Л., 1972, с. 86—97.
151. *Мизулина Н. Б., Ботнева Т. А.* О люминесцентно-микроскопической характеристике разных типов исходного органического вещества.— В кн.: Оптические методы исследования нефтей и органического вещества пород. М., 1970, с. 235—242. (Труды ВНИГНИ, вып. 97).
152. *Мишунина З. А.* Карбонатные формации и их нефтепроизводящие свиты.— В кн.: Нефтепроизводящие свиты карбонатных формаций. Л., «Недра», 1971, с. 10—103. (Труды ВНИГРИ, вып. 287).
153. *Мовесян С. Г.* Опыт экспрессного экстрагирования битумных пород.—«Азерб. нефт. хоз-во», 1947, № 1—2, с. 12—15.
154. *Намиот А. Ю., Бондарева М. М.* Расчет растворимости природного газа в пластовых водах.— В кн.: Разработка нефтяных месторождений и гидродинамика пласта. М., Гостоптехиздат, 1959, с. 212—244. (Труды ВНИИОЭНГ, вып. 21).
155. *Намиот А. Ю., Бондарева М. М.* Растворимость газов в воде под давлением. М., Гостоптехиздат, 1963. 147 с.
156. *Киссин И. Г., Барс Е. А., Коган С. С., Пахомов С. И., Терновой Ю. В.* Некоторые данные о влиянии повышенных температур на переход органического вещества из горных пород в водные растворы.—«Докл. АН СССР», 1969, т. 189, № 5, с. 1103—1106.
157. *Вассоевич Н. Б., Гусева А. Н., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В.* Некоторые

проблемы катагенеза органического вещества в связи с нефтеобразованием.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. Тезисы докл. II Всесоюзн. семинара. М., 1970, с. 33—37.
158. *Неручев С. Г.* Об изменении состава автохтонных бутумоидов органического вещества глинистых пород под воздействием факторов метаморфизма и нефтеотдачи.—«Докл. АН СССР», 1964, т. 157, № 4, с. 901—903.
159. *Неручев С. Г., Акаев Б. А.* О влиянии геохимических фаций на степень битуминозности органического вещества пород.—«Докл. АН СССР», 1965, т. 163, № 4, с. 988—990.
160. *Неручев С. Г., Ковачева И. С.* О влиянии геологических условий на величину нефтеотдачи материнских пород.—«Докл. АН СССР», 1965, т. 162, № 4, с. 913—914.
161. *Неручев С. Г.* Закономерности преобразования рассеянного органического вещества в погружающихся осадках как основа для диагностики нефтепроизводивших отложений.— В кн. Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967, с. 71—77.
162. *Неручев С. Г.* Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., «Недра», 1969. 240 с.
163. *Неручев С. Г., Филатов С. С., Черников К. А.* Распределение и состав органического вещества и его битумоидных компонентов в связи с геохимическими фациями.—«Геохим. сборник», № 10. Л., 1969, с. 119—123 (Труды ВНИГРИ, вып. 279).
164. *Неручев С. Г.* Катагенез рассеянного органического вещества и генерация нефти и газа в процессе погружения осадков.—«Докл. АН СССР», 1970, т. 194, № 5, с. 1186—1189.
165. *Нестеренко Л. Л.* Особенности химической структуры и свойств микрокомпонентов каменных углей.— В кн.: Труды Лаб. геологии угля АН СССР. М.—Л., 1956, вып. 6, с. 121—129.
166. *Нестеров И. И.* Уплотнение глинистых пород.—«Сов. геология», 1965, № 12, с. 69—80.
167. *Нестеров И. И.* Критерии прогнозов нефтегазоносности (на примере мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности). Автореф. докт. дис. М., изд. МГУ, 1966. 32 с.
168. *Никонов В. Ф.* Тяжелые углеводороды и их соотношение в газах нефтяных и газовых залежей.—«Геол. нефти и газа», 1961, № 8, с. 44—47.
169. *Новосельцева Д. Ш., Мясникова И. П., Якобсон Г. П.* Органические вещества подземных вод Волго-Уральского бассейна в связи с его нефтегазоносностью.— В кн.: Гидродинамика и гидрохимия нефтегазоносных бассейнов европейской части СССР. 1970, с. 64—77. (Труды ВНИГРИ, вып. 89).
170. *Новосельцева Д. Ш., Мясникова И. П.* О составе органических веществ, извлекаемых из нефтей подземными водами (на примере нефтей Пермской области).— В кн.: Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы. Минск, 1971, с. 303—305.
171. *Корценштейн В. Н., Кирьяшкин В. М., Филин А. С., Фомин Ю. Д.* Новые данные по гидрологии мезозойских водоносных комплексов Восточного Предкавказья.— В кн.: Гидрогеология газоносных районов Советского Союза. М., 1970, с. 317—506. (Труды ВНИИГАЗа, вып. 33/41.)
172. *Малышек В. Т., Шойхет П. А., Гасанов М. В., Шальмиев Ш. Х.* О биогенном образовании высших газообразных углеводородов в донных осадках.—«Изв. АН АзССР. Сер. геол.-геогр. наук и нефти», 1962, № 1, с. 63—72.
173. *Неручев С. Г., Парпарова Г. М., Жукова А. В., Файзуллина Е. М., Зеличенко И. А., Беляева Л. С., Шуменкова Ю. М., Рогозина Е. А., Шапиро А. И., Шакс И. А.* О новой классификации, диагенетических и катагенетических преобразованиях планктоногенного (сапропелевого) рассеянного органического вещества пород.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1972, с. 23—30. (Тезисы докладов III семинара).
174. *Шуменкова Ю. М., Беляева Л. С., Парпарова Г. М., Рудавская В. А., Файзуллина Е. М.* О составе рассеянного органического вещества класса сапропланктонитов (на примере позднедокембрийских и нижнекембрийских отложений Сибирской платформы).— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М., 1972, с. 30—33 (Тезисы докл. III Всесоюз. семинара).
175. *Косенко Б. М., Левенштейн М. Л., Буцик Ю. В., Яновская Г. Б.* О тяжелых углеводородах в угольных газах юго-западной части Донбасса в связи с генезисом Шебелинского месторождения.—«Геол. нефти и газа», 1965, № 3, с. 19—23.
176. *Белецкая С. Н., Русин А. И., Сырова Г. М., Сергеенок Л. И.* Определение генетической природы битумоидов методом сравнительного изучения газовых экстрактов из недробленых и дробленых пород. Методы поисков и разведки месторождений нефти и газа.—«Бюл. науч.-техн. информ. Сер. геол»., 1969, № 5, с. 93—97.
177. *Основы* генетической классификации битумов. Л., «Недра», 1964. 267 с. (Труды ВНИГРИ, вып. 230). Авт.: Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А., Горская А. И., Шишкова А. П., Парпарова Г. М., Колотова Л. Ф., Мельцанская Т. Н.
178. *Основные* пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации.

Л., Гостоптехиздат, 1961. 315 с. Авт.: Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А., Шишкова А. П., Мельцанская Т. Н., Инденбом Ф. Б.
179. *Левенштейн М. Л., Голицин М. В., Пах Э. М., Иванов Н. В.* Особенности преобразования органического вещества на поздних стадиях литогенеза (катагенез, метагенез). — В кн.: Угольные формации и их генезис.(IV Всесоюз. угольное совещание, Ворошиловград). М., 1970, с. 81—87.
180. *Панов Н. И.* Характеристика процесса преобразования материнского вещества в современные горючие ископаемые и связь этих характеристик с основными свойствами горючих ископаемых.— В кн.: Генезис твердых горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 268—294.
181. *Парпарова Г. М.* Изучение обугленных растительных остатков Джугуртино-Гиланского района Чечено-Ингушской АССР углепетрографическим методом в свете теории углеродного коэффициента.— В кн.: Геологический сборник, № 7. Л., Гостоптехиздат, 1962, с. 158—169. (Труды ВНИГРИ, вып. 190).
182. *Парпарова Г. М.* Изучение рассеянного органического вещества пород петрографическими методами.— В кн.: Геологический сборник. № 8. Л., Гостоптехиздат, 1963, с. 273—302. (Труды ВНИГРИ, вып. 220).
183. *Парпарова Г. М.* Вещественный состав и степень метаморфизма обугленных растительных остатков и углей в мезозойских отложениях Сургутского района (Западно-Сибирская низменность).—«Геол. и геофиз.», 1966, № 7, с. 11—23.
184. *Парпарова Г. М., Чистякова А. С., Крылова Л. И.* Методика углепетрографического исследования остаточного органического вещества пород.—«Литология и полезн. ископ.», 1966, № 5, с. 140—141.
185. *Парпарова Г. М.* Характеристика рассеянного органического вещества пород по данным углепетрографических исследований.— В кн.: Труды совещания по вопросам происхождения нефти. М., «Недра», 1967, с. 78—82.
186. *Парпарова Г. М.* О принципах углепетрографической классификации рассеянного органического вещества.— В кн.: Вопросы геохимической характеристики нефтематеринских параметров органического вещества. М., 1968, с. 10—14. (Бюл. науч.-техн. информ. № 8).
187. *Парпарова Г. М., Неручев С. Г.* Вещественно-петрографический состав рассеянного органического вещества мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности.— В кн.: Геохимические исследования нефти и газа. Л., 1971, с. 3—25. (Труды ВНИГРИ, вып. 294).
188. *Петрология* углей и парагенез горючих полезных ископаемых. М., «Наука», 1967. 147 с. Авт.: Аммосов И. И., Калмыков Г. С., Бабинкова Н. И., Мусял С. А., Бабашкин Н. Г., Федорова Н. Г.
189. *Потеряева В. В.* Геологические особенности размещения крупных скоплений нефти и газа в нефтегазоносных бассейнах.—«Геол. нефти и газа», 1971, № 8, с. 28—32.
190. *Потонье Г.* Происхождение каменных углей и других каустобиолитов. Л.—М.—Грозный — Новосибирск, изд. НКТП СССР, 1934. 203 с.
191. *Преображенская Г. С., Клычева Н. Ю., Иванова К. П.* Геологические закономерности распространения крупных месторождений нефти и газа в СССР. Л., «Недра», 1971. 175 с.
192. *Прикладная* инфракрасная спектроскопия. Под ред. Д. Кендалла. М., «Мир», 1970. 376 с.
193. *Прозорович Э. А.* Уплотнение глинистых пород майкопской свиты с увеличением глубины их залегания в некоторых областях Кавказа.— «Сб. науч.-техн. информ. АзНИИ», 1961, вып. 3, с. 57—61.
194. *Промышленно*-генетическая классификация углей СССР. М., «Наука», 1964. 176 с. Авт.: Аммосов И. И., Бабашкин Б. Г., Гречишников Н. П., Еремин И. В., Калмыков Г. С., Прянишников В. К.
195. *Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., и др.* Проявление главной фазы нефтеобразования в майкопских отложениях Западно-Кубанского прогиба.— «Нефтегазовая геол. и геофиз.», 1971, № 2, с. 12—15.
196. *Радченко О. А.* Геохимические закономерности размещения нефтеносных областей мира. Л., «Недра» 1965. 314 с.
197. *Радченко О. А.* К вопросу о механизме нефтеобразования.—«Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 1, с. 193—196.
198. *Радченко О. А.* Об особенностях химического преобразования ископаемого органического вещества различного генетического типа в процессе углефикации (в связи с проблемой генезиса нефти). —«Химия тверд. топлива», 1969, № 1, с.65—76.
199. *Радченко О. А., Успенский В. А.* Об основах классификации органического вещества сапропелевого типа.— В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. Тезисы докл. III Всесоюзн. семинара. М., 1972, с. 21—22.
200. *Ремезова Т. С.* Микробиологическая характеристика донных отложений водоемов Таманского полуострова.— В кн.: К познанию современных аналогов нефтеносных фаций. М-Л., Гостоптехиздат, 1950, с. 204—229.
201. *Рогозина Е. А.* К вопросу о газовой фазе органического вещества пород.— «Геол. нефти и газа», 1964, № 11, с. 51—55.

202. *Рогозина Е. А.* Газовые компоненты рассеянного органического вещества и их связь с типами органического вещества. Автореф. канд. дис. Л., 1965. 24 с.
203. *Рогозина Е. А.* К вопросу об изменении углей различных генетических типов в процессе метаморфизма.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1966, № 2, с. 86— 92.
204. *Рогозина Е. А.* Газовая фаза различных типов рассеянного органического вещества (на примере западносибирских мезозойских аргиллитов).—В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967, с. 82—87.
205. *Рогозина Е. А.* Изменение пористости аргиллитов в зоне катагенеза.— «Геол. нефти и газа», 1968, № 11, с. 33—35.
206. *Рогозина Е. А., Белонин М. Д.* Зависимость углеводородного состава газовой фазы рассеянного органического вещества от его генетического типа (на примере мезозойских аргиллитов Западно-Сибирской низменности).— В кн.: Вопросы геохимической характеристики нефтематеринских параметров органического вещества.— Бюл. науч.-техн. информ., 1968, № 8, с. 28—34.
207. *Рогозина Е. А., Шапиро А. И.* Газовые и низкокипящие компоненты рассеянного органического вещества пород и их генерация.— В кн.: Вопросы нефтеобразования в осадочных бассейнах различного типа и возраста. Л., 1972, с. 66—85. (Труды ВНИГРИ, вып. 310).
208. *Родионова К. Ф., Четверикова О. П.* К познанию состава остаточного органического вещества осадочных пород полеозоя Среднего Поволжья.—«Геохимия», 1962, № 10, с. 899—903.
209. *Родионова К. Ф.* Современное состояние исследования ОВ осадочных пород. М., «Недра», 1969. 208 с.
210. *Родионова К. Ф., Максимов С. П.* Критерии диагностики нефтегазоматеринских пород.— В кн.: Геолого-химическое изучение вопросов нефтегазоносности. М., 1971, с. 28—48. (Геохимический сб. № 4).
211. *Ромм И. И.* Геохимическая характеристика современных отложений Таманского полуострова.— В кн.: К познанию современных аналогов нефтеносных фаций. М.— Л., Гостоптехиздат, 1950, с. 181—203.
212. *Руководство* по добыче, транспорту и переработке природного газа. М., «Недра», 1965. 674 с. Авт.: Катц Д. Л., Корнелл Д., Кобаяти Р. и др.
213. *Руководство* по методике люминесцентно-битуминологических исследований. Под ред. Т. Э. Барановой, А. А. Ильиной, В. Н. Флоровской. Л., «Недра», 1966. 112 с.
214. *Савкевич С. С.* О возможной связи вторичной пористости выщелачивания с главной фазой нефтеобразования.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1971, № 6, с. 70—78.
215. *Сарбеева Л. И.* К методике измерения отражательной способности углей. — В кн.: Материалы к IX совещанию работников лабораторий геол. организаций. Л., «Недра», 1965, вып. 8, с. 35—47.
216. *Сарбеева Л. И., Крылова И. М.* Отражательная способность микрокомпонентов углей метаморфического ряда.— В кн.: Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. Л., «Наука», 1968, с. 87—106.
217. *Сергеев Е. М.* Общее грунтоведение. (Учебное пособие для студентов геол. фак-тов гос. ун-тов). М., Изд-во МГУ, 1952. 384 с.
218. *Сергеевич В. И., Жузе Т. П., Бурмистрова В. Ф.* Экспериментальное исследование растворимости УВ в воде, насыщенной газом.—В кн.: Миграция нефти и газа и фазовые равновесия в углеводородных системах при высоких давлениях. М., 1969, с. 38—50.
219. *Сергиенко С. Р., Семячко Р. Я., Галич П. Н.* Жидкофазное окисление высокомолекулярных углеводородов нефти.—«Ж. прикл. химии», 1959, т. XXXII, с. 641—648.
220. *Силина Н. П., Кайданова С. Н.* Опыт применения давления и ультразвука при экстракции битумов из пород.—«Нефтегазовая геол. и геофиз.», 1964, № 2, с. 34—36.
221. *Силина Н. П., Плотникова Т. В.* К методике определения группового состава битума.— В кн.: Геохимический сборник № 10. Л., 1969, с. 248—250. (Труды ВНИГРИ, вып. 279).
222. *Скок В. И.* О ступенях глубинного метаморфизма ископаемых углей. —«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1954, № 6, с. 85—94.
223. *Соколов В. А.* Геохимия газов земной коры и атмосферы. М., «Недра», 1966. 301 с.
224. *Соколов В. А.* Геохимия природных газов. М., «Недра», 1971. 334 с.
225. *Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В.* Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М., «Недра», 1972. 276 с.
226. *Стетюха Е. И.* Уравнения корреляционных связей между физическими свойствами горных пород и глубиной их залегания. М., «Недра», 1964. 134 с.
227. *Страхов Н. М., Залманзон З. С.* Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1955, № 1, с. 34—52.
228. *Суббота М. И., Клейменов В. Ф., Ларикова О. И.* О характере разгрузки вод глубоко погруженных горизонтов нефтегазоносных бассейнов.— В кн.: Гидрогеологические критерии оценки перспектив нефтегазоносности Русской платформы. Минск, «Наука и техника», 1971, с. 114—117.

229. *Твердова Р. А., Арефьев Н. В.* Органическое вещество пластовых вод Волгоградской области. М., изд. ВНИИОЭНГ, 1967, с. 83—95.
230. *Органическое* вещество современных ископаемых осадков. Тезисы докл. III Всес. семинара. М., 1972, Изд-во МГУ. 78 с.
231. *Тепловой* режим недр СССР. М., «Наука», 1970. 224 с.
232. *Терещенко В. А.* Взаимодействие залежей углеводородов с региональным фоном газонасыщенности подземных вод в Днепровско-Донецкой и Припятской впадинах.— В кн.: Процессы развития земной коры и полезные ископаемые Днепровско-Донецкой впадины. Киев — Полтава, 1969, с. 32—33.
233. *Токарев Л. В., Туркин А. Ф.* Оценка газогенерирующей способности осадочных образований (на примере мезокайнозоя междуречья Волги и Урала и юры и нижнего мела Рязано-Саратовского прогиба).— В кн.: Материалы по геологии газоносных районов СССР. М., «Недра», 1967, с. 282—308.
234. *Трофимук А. А., Конторович А. Э.* Некоторые вопросы теории органического происхождения нефти и проблемы диагностики нефтепроизводящих толщ.—«Геол. и геофиз.», 1965, № 12, с. 3—14.
235. *Туезова Н. А.* Физические свойства горных пород Западно-Сибирской низменности. М., «Недра», 1964. 128 с.
236. *Вассоевич Н. Б., Высоцкий И. В., Гусева А. Н., Оленин В. Б.* Углеводороды в осадочной оболочке Земли.—«Вестник МГУ. Геология», 1967, № 5, с. 36—47.
237. *Условия* формирования и закономерности размещения месторождений нефти и газа. Л., «Недра», 1967. 296 с. Авт.: Наливкин В. Д., Сверчков Г. П., Кругликов Н. М. и др.
238. *Успенский В. А., Радченко О. А.* К вопросу о схеме генетической классификации веществ, именуемой битумами.— «Изв. АН СССР. Сер. геол., 1952, № 6, с. 121—127.
239. *Успенский В. А.* Опыт материального баланса процессов, происходящих при метаморфизме угольных пластов.—«Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1954, № 6, с. 94—101.
240. *Успенский В. А.* Классификация рассеянного органического вещества пород под углом зрения диагностики нефтематеринских отложений.— В кн.: Материалы методического совещания работников науч.-исслед. лабораторий геол.-разв. организаций. Л., изд. ВНИГРИ, 1957, с. 229—249.
241. *Успенский В. А.* К геохимии процессов первичной миграции нефти.—«Геохимия», 1962, № 12, с 1027—1045.
242. *Успенский В. А.* О превращении органического вещества в нефть. —В кн.: Проблемы Сибирской нефти. Новосибирск, РИО СО АН СССР, 1963, с. 176—189,
243. *Успенский В. А.* Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970, 312 с.
244. *Успенский В. А.* Опыт реконструкции элементарного состава органического вещества на разных этапах литогенеза.— В кн.: Материалы по геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири.Новосибирск,1970,с.52—71.(Труды СНИИГГиМС, Сер. нефт. геол., вып. 95).
245. *Уэллер Дж. М.* Уплотнение осадков.— В кн.: Проблема нефтяной геологии в освещении зарубежных ученых. Л., Гостоптехиздат, 1961, с. 84—137.
246. *Файзуллина Е. М.* Особенности химической структуры нерастворимой части рассеянного органического вещества пород (РОВ) по данным инфракрасной спектрометрии.—«Химия тверд. топлива», 1969, № 5, с. 73—85.
247. *Феофилова Л. П., Левенштейн М. Л.* Особенности осадко- и угленакопления в нижнем и среднем карбоне Донецкого бассейна. М., Изд-во АН СССР, 1963. 175 с. (Труды ГИН АН СССР, вып. 73).
248. *Феофилова Л. П., Левенштейн М. Л.* Литолого-фациальная характеристика разреза угленосных отложений— В кн.: Корреляция угленосных отложений и угольных пластов в Донецком бассейне. Л., «Наука», 1972, с. 11—23.
249. *Филатов С. С.* Катагенетические изменения рассеянного органического вещества и битумообразование в терригенных породах Лено-Вилюйской газонефтеносной области.— В кн.: Вопросы нефтегазообразования в осадочных бассейнах различного типа и возраста. Л., 1972, с. 174—184.(Труды ВНИГРИ, вып. 310).
250. *Фотиади Э. Э.* О зависимости пористости и плотности пород осадочного покрова различных районов Русской платформы и юга европейской части СССР от глубины их залегания. — В кн.: Геология и геохимия. Т. 2 (VIII). Л., Гостоптехиздат, 1958, с. 363—384.
251. *Ханин А. А.* Породы — коллекторы нефти и газа и их изучение. М., «Недра», 1969. 366 с.
252. *Ходжакулиев Я. А., Суббота М. И., Абрамова О. П.* Водорастворенное органическое вещество и его нефтегазопоисковое значение. Ашхабад, «Статистика», 1972. 231 с.
253. *Чекалюк Э. Б.* Сжимаемость пористого тела и взаимосвязь между пластовым, геостатическим и атмосферным давлением. М., Гостоптехиздат, 1963, с. 422—427. (Труды Укр. НИГРИ, вып. III).
254. *Черников К. А., Парпарова Г. М.* К вопросу об установлении генетического родства остаточного органического вещества и битумоидов.—В кн.: Исследования

нефтеносности эпигерцинских плит.—«Бюл. науч.-техн. информ.», 1967, № 3, с. 39—41.
255. *Четверикова О. П., Родионова К. Ф.* Современное состояние исследований органического вещества осадочных пород. М., «Недра», 1969. 208 с. (Труды ВНИГНИ, вып. 18).
256. *Чилингар Дж. В., Биллес Х. Дж. и Волф К. Х.* Диагенез (и катагенез) карбонатных пород.— В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. М., «Мир», 1971. 464 с.
257. *Шакс И. А.* Особенности химической структуры растворимой части рассеянного органического вещества пород в зоне катагенеза по данным инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Оптические методы исследования нефтей и органического вещества пород. М., 1970, с. 90—107 (Труды ВНИГНИ, вып. 97).
258. *Шакс И. А., Гинзбург А. И., Мельцанская Т. Н.* О химической структуре битумоидов сапропелитов и сапрогумолитов по данным инфракрасной спектрометрии.— «Химия тверд. топлива», 1970, № 5, с. 22—34.
259. *Шапиро А. И.* Индивидуальный состав легкокипящих углеводородов РОВ теряющихся в условиях обычной экстрации (исследование фракции ниже 125°С). В кн.: Геохимические исследования нефти и газа. Л., 1971, сб. 12, с. 26—40 (Труды ВНИГРИ, вып. 294а).
260. *Швец В. М.* О некоторых закономерностях органического вещества в подземных водах.— В кн.: Вопросы геохимии подземных вод. М., «Недра», 1964, с. 159—175. (Труды ВСЕГИНГЕО. Новая серия, № 9).
261. *Швец В. М.* Органические вещества подземных вод как показатель нефтегазоносности. М., изд. ВНИИОЭНГ, 1967, с. 17—31.
262. *Швец В. М.* К геохимии ОВ подземных вод.—«Бюл. МОИП. Отд. геол», 1971, т. XLVI (5), с. 122—134.
263. *Швец В. М.* Органические вещества подземных вод (закономерности распространения, условия формирования, нефтепоисковое значение). Автореф. докт. дис. М., 1972. 51 с.
264. *Шиманский В. К.* Геохимические закономерности в составе легких углеводородов нефти. Автореф. канд. дис. Л., 1968. 22с.
265. *Штеренберг Л. Е.* Петрографические типы антрацитовых углей среднего карбона Донбасса.—«Докл. АН СССР», 1957, т. 114, № 3, с. 641—644.
266. *Штеренберг Л. Е., Мазанкина К. Т., Касаточкин В. И.* Особенности путей метаморфизма разных типов гумусовых углей.—«Докл. АН СССР», 1959, т. 124, № 3, с. 666—669.
267. *Вышемирский В. С., Гонцов А. А., Крылова В. Н., Юшина Л. В.* Экспериментальное моделирование латеральной миграции рассеянных битумоидов в водном потоке.—«Геол. и геофиз.», 1970, № 12, с. 49—51.
268. *Энгельгардт В.* Поровое пространство осадочных пород. М., «Недра», 1964. 232 с.
269. *Юзвицкий А. З.* Условия формирования структур северо-восточной части Кузнецкого бассейна. Новосибирск, «Наука», 1970. 95 с.
270. *Baker E. G.* Origin and migration of oil.—«Science», 1959, v. 129, № 3353, p. 871—874.
271. *Brown J. K.* The infrared spectra of coals.—«J. Chen. Soc.», 1955, p. 744—752.
272. *Fujii S.* Infrared spectra of coal. The Absorbtion band at 1600 CM-1, Fuel, 1963, v. XLII, № 1, p. 17—23.
273. *Jüntgen H. und Karweil J.* Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflözen.— «Erdöl und Kohle», 1966, Bd. 19, № 4, p. 251—258.
274. *Karweil J.* Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der physikalischen Chemie.—«Z. Dtsch. Geol. Ges.», 1955, Bd. 107, S. 132—139.
275. *Kuyl O. S. and Patijn R. Y. H.* Coalification in relation of burial and geothermic gradient.— In: Congr. Advanc. Etudes. Stratig. et Geol. Carbonifere 4 th. Comt. rend., 1961, t. 2, p. 357—365.
276. *Meinschein W. G.* Significance of Hydrocarbons in sediments and petroleum.— «Geochim. et cosmochim. acta», 1961, v. 22, p. 58—64.
277. *Mott R. A.* The origin and composition of coals.—«Fuel in Science and Practice», 1943, v. XXII, № 1, p. 20—26.
278. *Ottow C. G. and Glathe H.* Isolation and identidication of iron-reducing bacteria from gley soils.—«Soil. Biol. Biochem. 1971.», v. 3, p. 43—55.
279. *Patteisky K.* Die Geologie der im Kohlengedirge auftretenden Gase.—«Glüskauf», 1926, № 49, S. 1609—1621.
280. *Powers M. C.* Fluid-release mechanism in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration.—«Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists», 1967, v. 51, № 7, p. 1240—1254.
281. *Teichmuller M.* Metamorphisme du charbon et prospection du petrole.—«Revue ind. minerale», 1958, Num. spec. 99—112, discuss, p. 112—113.
282. *Teichmüller M. und Teichmüller R.* Die Inkohlung in saarlothrinder Karbon, Verglichen mit der im Ruhrkarbon.—«Z. Dtsch. geol. Ges.», 1965, Bd. 117, S. 243—279.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 3
Глава 1. *Вопросы классификации рассеянного сапропелевого органического вещества пород* 5
Глава 2. *Вещественный состав и процессы диагенетического преобразования сапропланктонитового рассеянного органического вещества (РОВ)* 12
Состав и процессы диагенетического изменения небитуминозной части РОВ 13
Закономерности диагенетического преобразования битумоидной фракции РОВ 22
Глава 3. *Диагностика стадий метаморфизма и закономерности метаморфического (катагенетического) преобразования небитуминозной части сапропланктонитового РОВ* 30
Основные закономерности катагенетических преобразований углей и РОВ пород 31
Закономерности изменения петрографических и химических показателей микрокомпонентов сапропланктонитового РОВ и диагностика стадий его метаморфизма 45
Эволюция химического состава и молекулярной структуры небитуминозной части сапропланктонитового РОВ на последовательных стадиях метаморфизма 63
Глава 4. *Закономерности состава и генерации битуминозных веществ, жидких и газообразных углеводородов на стадии катагенеза* . . 78
Катагенетическое преобразование битуминозных компонентов сапропланктонитового РОВ 79
Катагенетическое преобразование битуминозных компонентов оксисапропланктонитового РОВ 97
Глава 5. *Первично-миграционные процессы углеводородов на последовательных стадиях литогенеза пород* 104
Закономерности изменения пористости глинистых пород при погружении осадков 106
Возможное фазовое состояние флюидов в поровой системе уплотняющихся глинистых пород 111
Характеристика первичной миграции битумоидов в породах методами люминесцентной битуминологии 116
Лабораторное моделирование процесса первичной миграции нефти 123
Оценка состояния первично-миграционных процессов в материнских породах методом стравнительного изучения битумоидов открытых и закрытых пор 132
Газообразные и другие органогенные водорастворенные компоненты преобразования РОВ в пластовых водах на последовательных стадиях литогенеза осадков 145
Глава 6. *Основные этапы и количественная сторона генерации и эмиграции углеводородов из материнских пород* 161
Балансовая сторона и основные этапы генерации жидких и газообразных углеводородов 165
Закономерности распределения залежей нефти и газа по глубинным зонам осадочных бассейнов как отражение условий и стадийности генерации углеводородов 183
Литература 187

Т. Э. Баранова, С. Н. Белецкая, С. Г. Неручев, Г. М. Парпарова, Е. А. Рогозина, А. А. Трофимук, С. С. Филатов, Е. К. Барановская, А. Р. Беликова, Л. С. Беляева, Г. М. Боровая, А. И. Горская, А. Е. Гребень, А. В. Жукова, Е. Ф. Кадунене, Л. Н. Капченко, Л. Е. Козлова, А. Х. Махмудов, И. А. Половникова, Е. М. Файзуллина, А. И. Шапиро, Ю. М. Шуменкова.

ГЕНЕРАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ЛИТОГЕНЕЗА ОСАДКОВ

Ответственные редакторы *Андрей Алексеевич Трофимук*, *Сергей Германович Неручев*

Редакторы *Е. Г. Коптева*, *Л. И. Шпаковская*
Художественный редактор *М. Ф. Глазырина*
Художник *В. В. Растегаев*
Технические редакторы *Г. Я. Герасимчук*, *А. В. Сурганова*
Корректоры *Р. Л. Червова*, *О. В. Мозалевская*

Сдано в набор 24 июня 1975 г. Подписано в печать 24 марта 1976 г. МН 01529. Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 2. 12,5 печ. л., 17,5 усл. печ. л., 18,1 уч.-изд. л., Тираж 1500 экз. Заказ № 577. Цена 1р. 81 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука», 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИЗДАТЕЛЬСТВА «Наука»

готовит к выпуску следующие книги:

Глинистые минералы как показатели условий литогенеза.
Вотах О. А. Структурные элементы Земли (в зонах сочленения платформ и складчатых областей).
Докембрий континентов. Северная и Южная Америка.
Колесник Ю. Н. Высокотемпературный метасоматоз в ультраосновных массивах.
Проблемы физики процессов магматизма и рудообразования.
Нестеров Н. В. Гипергенное обогащение золоторудных месторождений Северо-Востока Азии.
Лапин С. С. Магнетитовые рудные тела, их строение и магнитные свойства.
Жаркова Т. М. Типы пород кембрийской соленосной формации Сибирской платформы.
Хоментовский В. В. Венд.

Книги высылаются наложенным платежом. Заказы направлять по адресу: 630090, Новосибирск, 90, Морской проспект, 22. Магазин «Наука».

Замеченные опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
Оборот титула, авторский коллектив	5-я сверху	Е. А. Розина, ...	Е. А. Рогозина, ...
66	Табл. 15, 6-я графа (головка)	-й эффект	2-й эффект
67	Табл. 16, 12-графа (головка)	коллохитимит	коллохитинит
	Табл. 16, 3-я графа, 3-я строка снизу	Данные отсут. ($N_{ср}$)	Данные отсутст. ($N_{ср}$КХ)
69	Рис. 18, условные обозначения	$F_1 - F_2$ ■ $F_1 - F_2$ с зольностью > 30%	●$F_1 - F_2$ ▪ $F_1 - F_2$ с золтностью > 30%

В кн.: *Генерация углеводородов в процессе литогенеза осадков.*