

А. А. КАРЦЕВ

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ НЕФТИ и ГАЗА

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*«Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов геологических
специальностей вузов»*

МОСКВА

„НЕДРА”^{*1} 1978 £,

Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. Изд. 2, перераб, и доп. М., «Недра», 1978. 279 с. с ил.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса «Основы геохимии нефти и газа», читаемого студентам высших учебных заведений нефтяного профиля. В нем освещены закономерности, теоретические положения, принципы и методы геохимии нефти и газа, причем главное внимание уделено геохимическим закономерностям образования и превращения нефтей, начиная от стадии накопления автохтонных органических веществ в осадках и кончая преобразованием их в высшие продукты метаморфизма. По сравнению с первым изданием книга дополнена новыми фактическими данными, появившимися за последнее десятилетие, особенно по геохимии изотопов углерода и геохимии индивидуальных углеводородов.

Книга предназначена в качестве учебника для студентов геологической специальности нефтяных вузов, а также представляет интерес для работников научных учреждений и предприятий нефтяной и газовой промышленности.
Табл. 64, ил. 112, список лит. 106 назв.

Со времени, составления первого издания данного учебника прошло почти десять лет. За этот период появилась масса новой информации, не только дополняющей, но и существенно меняющей наши знания в области геохимии нефти и газа. Это по возможности автор попытался отразить в изменениях и дополнениях содержания книги.

Структура учебника почти не изменена. Введена одна новая глава — «Нефтегазопромысловая геохимия».

Автором учтены также новые замечания рецензентов — члена-корреспондента АН СССР Н. Б. Вассоевича и профессора А. С. Гаджи-Касумова.

Замечания читателей будут с благодарностью приняты. Просьба направлять их в адрес издательства «Недра» (103633, Москва, Третьяковский проезд, 1119).

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

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

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

¹ В 1967 г. на английском языке вышла коллективная монография под ред. Дж. Хобсона и У. Коломбо, а на французском I — книга М. Луи.

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

Н. Б. Вассоевич в 1967 г. сформулировал такое определение: «Нефть — это выделившиеся в отдельную фазу жидкие гидрофобные продукты процесса фоссилизации органического вещества, захороненного в субаквальных отложениях». Данное определение дает правильное представление о природе нефти с геолого-геохимических позиций. Можно лишь заметить, что упоминание «гидрофобные» в данном случае излишне, так как только гидрофобные вещества в водонасыщенной среде литосферы могут выделяться в отдельную фазу.

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

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

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

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

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

1) нафтиды — нефти плюс природные продукты их превращений;

2) нафтоиды — продукты природного пиролиза органических веществ (включая и нефтеподобные вещества). Резкого различия ни в генезисе, ни в составе между теми и другими нет. Поэтому характеристика высших нафтидов и нафтоидов дается совместно в гл. VII, следующей за изложением вопросов геохимии нефтей. Некоторые выводы о генезисе нефтей и вопросы воздействия углеводородов на минеральную среду рассмотрены в главах VIII и IX.

Рассмотрение нефти без углеводородных газов является неполным, но это диктуется некоторыми объективными обстоятельствами.

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

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

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

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

В сущности геохимия газов (в широком ее понимании) и геохимия нефти — это две различные науки, но геохимия углеводородных газов теснейшим образом связана с геохимией нефти. Вопросы геохимии газов излагаются в двух специальных главах данной книги.

Прикладное значение геохимии нефти и газов весьма велико, причем доминирующее положение принадлежит применению ее положений при поисках месторождений. Поэтому в книге важное место занимает глава, посвященная нефтегазопроисковой геохимии. Уделено внимание и развившейся за последнее время нефтегазопромысловой геохимии, связанной с разработкой нефтяных и газовых месторождений (гл. XIII). В последней XIV главе изложены кратко и другие прикладные вопросы, выходящие за пределы геологии нефти и газа: геохимические критерии поисков полезных ископаемых — спутников углеводородов, газогеохимические исследования при поисках различных полезных ископаемых, некоторые вопросы гидрологии и аэрономии.

Г Л А В А I

ГЕОХИМИЯ УГЛЕРОДА

Углерод, наряду с водородом, является главным элементом нефти, в которой его содержание составляет в массовом выражении от 83 до 87%. Углерод играет ведущую роль и в составе углеводородных газов (если взять атомные соотношения, то преобладает водород). Нефть, углеводородные газы и родственные органические вещества играют важную роль в геохимии углерода. Все это создает тесные связи между геохимией нефти и геохимией углерода. Естественно, что для изучения геохимии нефти и газов (среди последних, помимо углеводородов, важнейшее место в природе занимает и двуокись углерода) необходимы хотя бы общие представления о геохимии углерода.

Углерод — также и основа жизни. Биохимия, биогеохимия, органическая геохимия все время сталкиваются с фактами, относящимися к области геохимии углерода. Последняя, таким образом, охватывает очень широкие сферы естествознания. Понятно, что она привлекает внимание различных специалистов. Важность знания геохимии углерода для геологов-нефтяников несомненна.

§ 1. Свойства атома углерода

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

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

В природе встречаются три изотопа углерода: ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C . Преобладание первого изотопа над остальными в природе подавляющее, поэтому средняя атомная масса (с учетом распространения) почти не отклоняется от 12. О геохимии изотопов углерода сказано в § 5 этой главы.

Углерод почти всегда четырехвалентен. Очень важно для геохимии углерода, что атомы С могут соединяться друг с другом, причем, так как часть связей остается ненасыщенными (два атома не могут связываться более сложной связью, чем тройная), образуются сложные длинные цепи атомов. Такая особенность обуславливает огромное разнообразие соединений углерода (в кото-

рые почти всегда входит и водород) и способность их молекул достигать очень крупных размеров. Это и является фундаментом органической химии, необходимым условием жизни, а также и сущностью нефти.

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

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

Таким образом, особенностями атома углерода предопределяется геохимическое значение его соединений, органических и неорганических (CO_2).

§ 2. Распространение углерода и его соединений в природе

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

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

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

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

Более подробные данные по распределению углерода во внешних геосферах приведены А. П. Виноградовым (1967). Согласно им количество углерода составляет (в т): в организмах моря $/\text{г} \cdot 10^{10}$,

Т а б л и ц а 1

**Распределение углерода по геосферам
(по В. А. Успенскому, 1956, 1970, с изменениями)¹**

Геосферы	Содержание углерода, % на безводную массу	Количество углерода, десятки трлн., т	Распреде- ление углерода. %
Ядро	0,03	500 000	го
Мантия и базальтовая часть коры	0,08	1 500 000	60
Гранитная оболочка (включая стратифицированную кору)	0,09	26 000	i,i
Стратисфера	1,43	18 100	0,75
Педосфера и пелосфера	4,70	22	0,001
Живое вещество	23,74	0,5	0,0002
Земля в целом	0,04	2 400 000	100,00

* Изменения касаются обозначений внутренних геосфер в соответствии с новыми данными (Г. В. Войткевич, Основы геохимии, М., «высшая школа», 1976). Согласно подсчетам Дж. Ханта (J. Hunt, 1972), количество углерода в стратисфере, в гранитах, а также в живом веществе несколько меньше при том же порядке величин.

в организмах суши $3 \cdot 10^{11}$, в атмосфере $6,3 \cdot 10^{11}$, в океане $3,6 \cdot 10^{13}$, в залежах горючих ископаемых $6,4 \cdot 10^{15}$.

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

В природе углерод находится частично в составе органических соединений, число которых чрезвычайно велико, но в основном (как это следует из приведенных выше данных) в форме различных неорганических соединений. Число неорганических минералов углерода достигает почти 200, из них большую часть составляют карбонаты. В числе неорганических минералов углерода известны:

1) самородные формы (алмаз и графит), 2) окислы (двуокись и окись), 3) карбонаты (кальцит, доломит и др.), 4) сложные карбонаты: карбонато-силикаты (канкринит и др.), карбонато-фосфаты (подолит), карбонато-гидроокислы (гидроталькит, пироаурит). В метеоритах и в виде единичных находок в породах земного происхождения встречаются карбиды (муассанит, когенит).

На основании состава метеоритов и общих физико-химических соображений предполагается, что в центральном ядре и во внутренней мантии углерод присутствует главным образом в свободном виде и отчасти в форме карбидов. Если эти положения правильны, то очень большая масса углерода в пределах нашей планеты существует в таких химических формах, которые наблюдать непосредственно в природе приходится очень редко.

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

Карбонаты в магматических породах занимают весьма скромное положение, концентрируясь главным образом в продуктах конечной магматической кристаллизации, скарнах и т. п. В метаморфических породах господствующей формой существования углерода также является окклюдированная CO_2 . Но карбонаты являются существенными породообразующими минералами верхних метаморфических фаций (фация зеленых сланцев и т. п.), образуя мрамор.

Значительное распространение в магматических породах имеет углерод в виде графита и в так называемой рассеянной форме, химическая сущность которой ввиду ничтожных концентраций не определена с достаточной надежностью (есть там и углеводороды).

В осадочных породах, вообще относительно более богатых углеродом, чем магматические и метаморфические, основными формами нахождения этого элемента являются, с одной стороны, карбонаты, с другой — органические вещества. Карбонатный углерод составляет около $\frac{4}{5}$ всего углерода стратисферы, органический — около $\frac{1}{6}$. Последний представлен как рассеянной формой — дисперсные органические вещества в осадочных породах, — так и концентрированными образованиями — залежи углей, горючих сланцев, нефти. Относительно высокая концентрация органического углерода характерна для внешней пленки стратисферы, пограничной с гидросферой (пелосфера, т. е. свежееобразовавшиеся илы) и с атмосферой (педосфера — почва).

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

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

Двигаясь еще дальше от центра Земли, перейдем в область космохимии углерода. Космохимические данные основаны на изучении метеоритов, образцов, доставленных космическими кораблями, и спектральном анализе излучения космических объектов. Для углерода метеоритов характерны свободная и карбидная химические формы, крайне редкие для геосфер Земли, а для метеоритов типа углистых хондритов много ароматических полимеров.

По спектрам излучения углерод обнаружен в атмосферах планет, в кометах, звездах, туманностях. В атмосфере Венеры абсолютно преобладает углекислый газ (93—97%), он же — основной

компонент атмосферы Марса; на Юпитере, Сатурне, Уране, Нептуне имеются углеводородные соединения.

Спектры комет показывают наличие углерода в виде таких соединений, как CN (метин), CH_2 (метилен), CN (циан), C_2 (дикарбон) и других, которые на Земле неустойчивы и могут существовать лишь в качестве свободных радикалов. Подобные же формы углерода констатированы в межзвездном пространстве (межзвездный газ) и в звездах, в том числе на Солнце. Так, в спиральных нашей Галактики обнаружены огромные облака молекул C_8H_2 (сероуглерод), H_2CO (формальдегид), HC^{AT} (синильная кислота) и других, в том числе органических (см. гл. II).

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

§ 3. Круговорот углерода в пределах Земли

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

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

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

Запас углерода атмосферы расходуется в основном на фотосинтез в зеленых растениях суши и на газообмен с гидросферой. В последнем случае океан поглощает углекислый газ из атмосферы, когда равновесие между упругостью паров CO_2 воздуха и концентрацией растворенной CO_2 в морской воде сдвигается в сторону раствора.

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

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

Живое вещество (биос) играет громадную роль в круговороте углерода внешних геосфер. Подсчеты В. А. Соколова показали, что фотосинтез поглощает ежегодно около $n \cdot 10^{14}$ двуокиси углерода и, следовательно, может исчерпать весь запас углерода

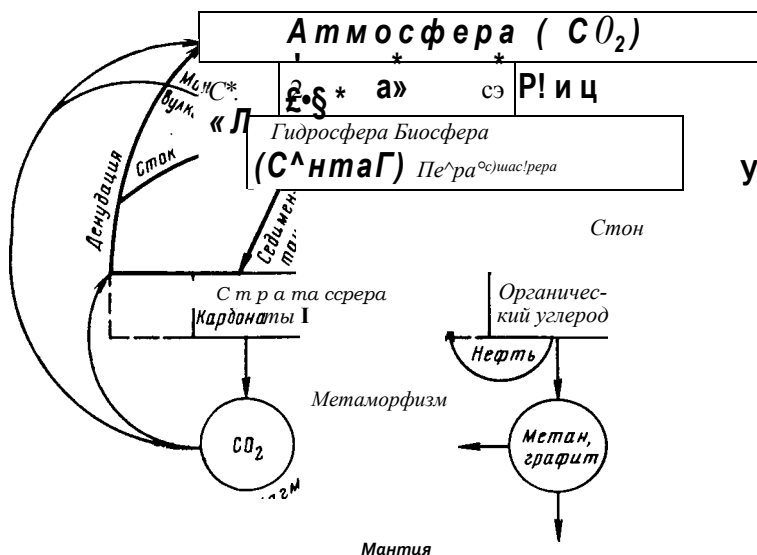


Рис. 1. Схема общего круговорота углерода в пределах Земли: — жизненный цикл; 2 — седиментационно-денудационный цикл

в атмосфере уже за несколько лет, а в гидросфере за несколько тысяч лет (включая растворенные карбонаты). При дыхании гетеротрофных организмов выделяется, однако, гораздо меньшее количество CO_2 .

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

Седиментационно-денудационный цикл. Существование карбонатной и органической форм углерода в стратиффере имеет черты

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

Седиментационно-денудационный цикл углерода заканчивается возвращением элемента в атмосферу и гидросферу в виде двуокиси после прохождения через процессы седиментации и денудации осадочных образований, обусловленные колебательными движениями литосферы. Длительность денудационного цикла, по В. А. Успенскому, — десятки миллионов лет.

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

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

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

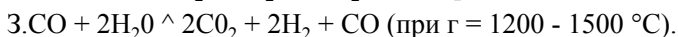
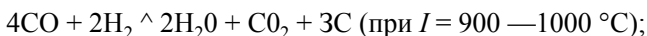
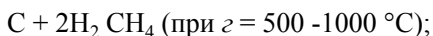
Метаморфический цикл углерода завершается в основном двумя путями. Первый заключается в денудации метаморфических и магматических пород в результате центробежных тектонических движений. При этом заключенная в породах двуокись углерода переходит в атмосферу и гидросферу. Конечные же продукты превращений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

с окисленной формой углерода, окисляются и сливаются с последней.

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

Длительность метаморфического цикла углерода определяется в сотни миллионов лет по В. А. Успенскому.

В метаморфический цикл может, по-видимому, вовлекаться и эндогенный углерод, например из перидотитовых и базальтовых магм, возникающих за счет расплавления вещества соответствующих глубинных зон. Однако механизм миграции этой части углерода пока недостаточно ясен, поскольку весьма гипотетическими остаются представления и о формировании различных типов магм. В зоне глубокого метаморфизма присутствует углерод как из внешних оболочек (в том числе прошедший жизненный цикл), так и из внутренних геосфер, при этом в одних и тех же химических и минералогических формах (свободный углерод в виде графита и алмаза, окись углерода, двуокись углерода, метан). Различные формы углерода могут там переходить из одной в другую, например в результате следующих реакций:



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

§ 4. Историческая геохимия углерода

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

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

В начале геологической стадии развития Земли, т. е. когда сформировались уже главные геосферы — атмосфера, гидро-

сфера, литосфера и глубинные части Земли (4—5 млрд. лет тому назад), по-видимому, основная часть углерода находилась либо в свободной форме, либо в виде карбидов и углеводородов (главным образом метан). В атмосфере того времени значительную роль, вероятно, играл метан (кислорода не было). Этот начальный период, соответствующий раннеархейскому (катархейскому) времени, представляет а б и о г е н н ы й э т а п истории углерода, когда жизни на планете еще не было. В течение данного этапа во внешних геосферах, где впоследствии возникла и развилась жизнь, углерод существовал сначала главным образом в виде метана, окиси (М. Руттен, 1973).

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

Возможно, сыграли какую-то роль и «готовые» абиогенные органические вещества, имевшиеся на захваченных Землей метеоритах, как считают, например, Б. Ю. Левин, Э. М. Галимов.

Жизнь возникла в архейскую эру более 4 млрд. лет назад, и это дало начало б и о г е н н о м у э т а п у в геохимической истории углерода и в истории Земли вообще. Геохимическая и геологическая роль углерода после возникновения жизни резко возросла.

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 5. Геохимия изотопов углерода

Распространенность в природе трех изотопов углерода резко различна: кларк ^{12}C составляет 98,89%, кларк ^{13}C 1,108%; количество радиоактивного изотопа ^{14}C совершенно ничтожно. Соотношение $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в подавляющем большинстве природных веществ составляет 88—93.

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

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

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

Величины δ С обычно положительные, если содержание более тяжелого изотопа в образце больше, чем у стандарта, и отрицательные — в обратном случае. Основные данные о величинах этого соотношения представлены на диаграмме (рис. 2).

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

Из диаграммы (рис. 2) следует, что максимальные концентрации тяжелого стабильного изотопа углерода присущи веществам с кислородными связями углерода (карбонатам и CO_a), минимальные — веществам, в которых особенно развиты углерод-водородные связи (нефтям); в то же время вещество живых организмов,

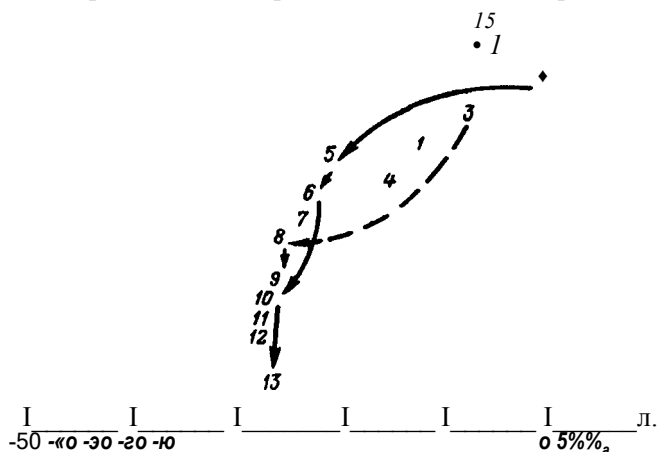


Рис. 2. Распределение стабильных изотопов углерода в природных образованиях (средние величины по данным Э. Дегенса, 1975):

1 — морские известняки; 2 — океан ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{*2-} + \text{CO}_a$); 8 — CO_2 , атмосферы; 4 — морские водоросли; 5 — морской биос (в целом); 6 — О В в морских илах; 7 — морской планктон; 8 — наземные растения; 9 — угли; 10 — О В в древних отложениях; 11 — О В в пресноводных илах; 12 — О В в морской воде; 13 — нефти; 14 — метан в осадочной толще, 15 — углерод в магматических образованиях

для которого характерны и те и другие связи, в определенной мере занимает промежуточное положение.

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

Надо иметь в виду, что наземные растения усваивают углерод из атмосферы, а морские — из растворенных в морской воде бикарбонатов (показано на рис. 2 стрелками). В этом причина существенных различий в изотопном составе тех и других. Пресноводные растения близки к наземным. Хорошо прослеживается последовательное обогащение изотопом ^{12}C в генетическом ряду:

морской биос (точка 5 на рис. 2) — ОВ морских илов (точка 6) — ОВ осадочных пород (точка 10) — нефть (точка 13).

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

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

Интересные данные по изотопному составу эндогенного углерода Земли получены Э. М. Галимовым и рядом других ученых.

Средняя величина $\delta^{13}\text{C}$ по Э. Дегенсу (Органическая геохимия, сб. 1, 1967), равная 6‰, на рис. 2 показана точкой 15 (карбонаты, алмазы, некоторые графиты, метан из магматитов и др.). Хорошо видно, что изотопный состав эндогенного углерода резко отличается от углерода, генетически связанного с нефтью.

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

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

Историческая геохимия изотопов углерода пока не разработана. Геохимическая эволюция изотопного состава углерода на Земле, по-видимому, включает те же основные этапы, что были рассмотрены выше, так как те же процессы возникновения жизни, фотосинтеза, карбонатообразования и т. п. оказывали главное влияние на фракционирование изотопов.

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

Некоторые специальные вопросы геохимии изотопов углерода освещаются в главах V, VI, VIII, XI.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Органическая геохимия занимается изучением распределения и преобразования органических (углеводородистых) соединений вне живой материи — в гидросфере, атмосфере, педосфере, пелосфере, стратисфере, литосфере ¹. Все основные объекты органической геохимии имеют своим первоисточником живое вещество ². Поэтому в задачу органической геохимии входит прослеживание изменений компонентов живой материи после отмирания организмов, состав и преобразования которых при жизни относятся к сфере биохимии (Н. Б. Вассоевич предлагает выделять еще «биоорганическую геохимию»). До недавнего времени химическая диагностика органических веществ в неживой природе была примитивна. Возникновение органической геохимии следует относить к тому времени, когда в значительных масштабах стали идентифицировать определенные химические классы органических веществ, а затем индивидуальные органические соединения в осадочных образованиях, природных водах и др. Число обнаруженных в неживой материи органических соединений продолжает быстро расти.

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

Особенно важны соотношения органической геохимии с геохимией нефти. С одной стороны, нефть представляет, пожалуй,

¹ Вообще термин «органический» во многих отношениях неудовлетворителен, поскольку многозначен, имеет различный смысл — и биологический и химический. Н. Б. Вассоевич предлагает вместо «органическая химия» говорить «кахинология», т. е. наука об углеводородистых веществах (по первому слогу латинских названий двух главных элементов, образующих эти соединения, >— карбон и водороду).

² Историческая органическая геохимия свидетельствует о важной роли в далеком прошлом (на абиогенном этапе развития Земли) также и абиогенных органических соединений на земной поверхности и в гидросфере.

наиболее изученное в химическом отношении образование в неживой природе, состоящее из органических соединений. С другой стороны, компоненты нефти происходят от тех веществ (в водах, осадках, породах), которые изучает органическая геохимия. Хотя геохимия нефти как научная отрасль сформировалась значительно раньше, чем органическая геохимия, сейчас она стала частью последней, а для геохимиков-нефтяников знание органической геохимии и ее новейших достижений совершенно необходимо. Наиболее полная сводка по органической геохимии выпущена в русском переводе в 1975 г. (Органическая геохимия. М., «Мир»).

В этой главе излагаются наиболее общие вопросы органической геохимии, специфически нефтяные темы рассмотрены в следующих главах.

§ 1. Распространение органического вещества в природе

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

В нижних слоях атмосферы органические соединения представлены главным образом прижизненными защитными выделениями растений — так называемыми фитонцидами. Их количество в воздухе, например, молодых сосняков в жаркий день может достигать нескольких миллиграммов на 1 м³ воздуха. В составе фитонцидов констатированы углеводороды (терпены), эфиры и некоторые другие классы органических соединений, но в целом состав их еще относительно мало изучен. Эти вещества придают воздуху различные растительные ароматы, а при высокой концентрации иногда образуют «голубую дымку». В качестве курьеза можно упомянуть: Уэнт считал, что нефть образовалась из этой «дымки».

Детальное исследование органических компонентов дождя и снега показало, что содержание нелетучего органического углерода в атмосферных осадках достигает 24 мг/г. Из числа отдельных классов соединений в наибольших количествах обнаружены углеводы (до 4 мг/л) и альдегиды (до 0,6 мг/л).

В гидросфере содержание органического вещества составляет несколько миллиграммов на литр, причем во внутренних морях оно обычно несколько выше, чем в океане. В заливах концентрация органического вещества достигает максимальных значений, например, в заливе Кара-Богаз-Гол — более 50 мг/л.

Органическое вещество в гидросфере находится как в виде истинного, так и в виде коллоидного раствора и в форме взвеси. По данным Е. А. Романкевича и соавторов (1977), соотношение органических веществ в виде истинного раствора, коллоидного раствора и взвеси в океане составляет 60 : 10 : 1; по вертикали в морских бассейнах органическое вещество распределено довольно равномерно, но все же к низу оно несколько убывает; есть и обогащенные слои моря.

Состав органического вещества гидросферы весьма сложен. Главную роль играют, по-видимому, гумусовые вещества (особенно на глубине) и жирные кислоты.

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

Основная масса органического вещества на Земле сосредоточена в осадочной оболочке.

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

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

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

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

§ 2. Геохимия основных типов органических соединений

Поскольку почти все хорошо изученные на Земле органические вещества имеют биогенную природу, химический состав живого вещества логично принять за руководящий признак при выделении основных типов природных органических соединений. Однако

при таком подходе к изучению мертвой органической материи встречаются трудности: с одной стороны, слабая изученность и сложность состава органических остатков, позволяющая определять по большей части лишь «куски» (мономеры, функциональные группы и т. п.) полимерных соединений, образующих основную массу вещества живых растений и животных и их отмерших остатков, с другой стороны, — наличие сложных новообразований, отсутствующих в живом веществе и играющих очень важную роль в неживом. Все же современное состояние органической геохимии позволяет делать попытки классификации природных органических соединений, исходя из состава живого вещества.

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

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

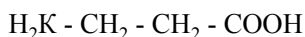
В отличие от высокополимерных соединений белков их мономерные структурные единицы — аминокислоты широко распространены в неживой природе; свободные аминокислоты имеются и в живом веществе. В почвах установлено содержание аминокислот до 0,2 мг на 1 г почвы, в водах морей и озер — до 0,1 мг/л, в современных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

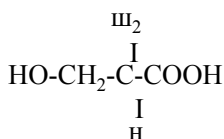
Часть ископаемых аминокислот связана с полимерами небелкового характера (гуминовыми веществами), часть находится в адсорбированном состоянии.

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

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

и серии;



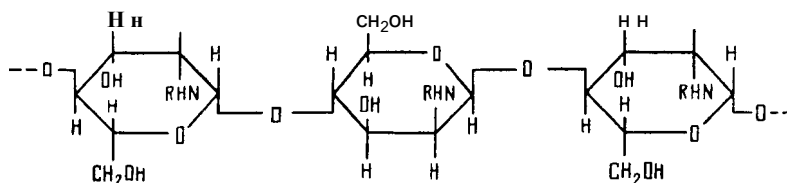


Основная масса аминокислот разлагается уже при раннем диагенезе.

Среди углеводов в живом веществе имеются как относительно простые соединения (сахара), так и полимеры. В озерных и морских водах преобладают простейшие углеводы — моносахариды¹ (глюкоза, галактоза, манноза); общее содержание сахаров до 0,02 мг/л. В почвах, торфах и субаквальных осадках встречаются как моносахариды, так и олигосахариды (раффиноза, сахароза, мальтоза). В сапропелях углеводы составляют до 40% всего органического вещества. В древних отложениях почти нет свободных сахаров, но они присутствуют там в составе полисахаридов или в адсорбированном состоянии (возможно, в органоминеральных комплексах).

К числу важнейших полисахаридов относятся целлюлоза, состоящая из нескольких тысяч мономеров — глюкоз, «гемичеселлюлозы», содержащие галактозы, маннозы и др., а также аминополисахариды, например хитин. В морских осадках содержится до 3 мг/л сахаров, входящих в состав полисахаридов. В древних отложениях их количество не превышает 0,6 мг/г.

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



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

Л и п и д о - л и п о и д н ы е компоненты живого вещества, по мнению большинства исследователей, играют особенно важную роль в образовании нефти. Из числа липидов в организмах наибольшее значение имеют жиры, т. е. эфиры, глицериды жирных

кислот. Как белки при разложении дают аминокислоты, так жиры — жирные кислоты (И — COOH). Последние выделены из почв, торфов, осадков, пород, вод. В морской воде содержится до 700 мг/л жирных кислот, главным образом пальмитиновой и стеариновой (кроме того, в состав липоидной фракции входят жиры, стеролы, углеводороды). Эти же кислоты преимущественно констатированы и в осадках. В осадочных породах (вплоть до кембрия) жирные кислоты определены в количествах до 0,05% на органическое вещество. Но основная часть жирных кислот и их производных, равно как и других липидов и липоидов, в ископаемом состоянии полимеризуется, образуя по терминологии П. Б. Вассоевича, п о л и м е р л и п о и д и н ы .

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

К липидам примыкают растительные смолы и бальзамы (защитные выделения растений), а также углеводороды. Все эти вещества объединяются в группу панлипоидинов (Н. Б. Вассоевич и др., 1973). Растительные смолы устойчивы в ископаемом состоянии (янтарь).

Углеводороды в живом веществе обычно составляют не более n - 10~6%, но в некоторых планктонных организмах их концентрации аномально высокие. Одни углеводороды играют в растениях роль пигментов (каротины), другие — защитных веществ бальзамов (терпены), биохимическая функция третьих недостаточно ясна. Наличие углеводородов установлено в почвах, торфах, субаквальных осадках, причем количество их обычно составляет тысячные доли процента на сухое вещество.

Липиды и липощы (панлипоидины) вместе с дериватами некоторых других компонентов органических остатков дают начало битумоидной фракции осадочных пород. Полимеризуясь, они теряют растворимость и образуют так называемое сапропелевое вещество осадков (полимерлипоидины).

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

Сравнительно хорошо изучена геохимия другого класса пигментов — порфиринов. Это пиррольные производные сложного строения. В растениях они представлены хлорофиллом. В морской воде и в осадках наряду с хлорофиллом присутствует феофитин, продукт окисления хлорофилла, причем в осадках он уже резко

преобладает над хлорофиллом (до 0,01%). В древних отложениях, углях, нефтях содержатся уже металло-порфирины, образование которых можно на схеме представить так:

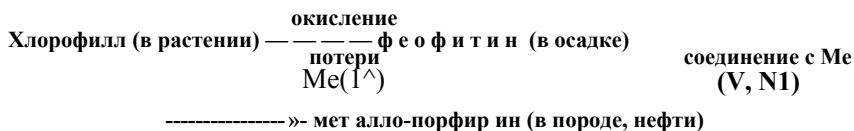


Схема количественного распределения важнейших биохимических компонентов в различных природных средах представлена на рис. 3.

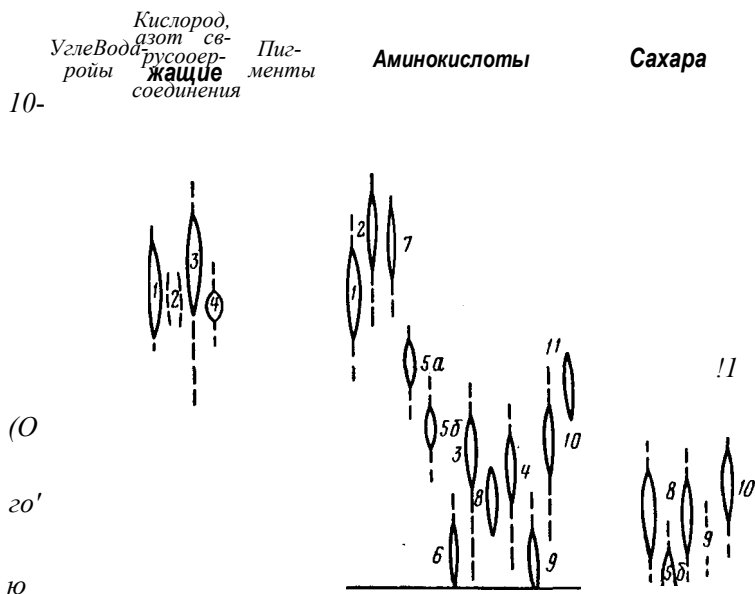


Рис. 3. Распределение важнейших классов органических соединений в геологических образованиях (по Э. Дегенсу и Ройтеру):

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

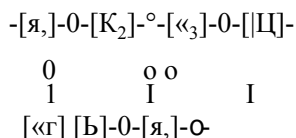
Лигнин образует важнейшую (до 30%) часть вещества древесины высших растений и является высокополимерным соединением, построенным из мономеров фенилпропанового ряда. Лигнин, разрушаясь, дает в качестве «осколков» ароматические альдегиды, например, ванилин в ископаемой древесине, лигнитах.

В значительной мере за счет синтеза из «осколков» лигнина идет образование такого, важного компонента природного органического вещества, как гуминовые кислоты и родственные им соединения.

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

Гуминовые вещества подразделяются на гумусовые кислоты, фульвокислоты и гумины, а первые, в свою очередь, на: а) гуминовые кислоты, б) гиматомелановые кислоты. Подразделение это базируется на признаке растворимости, довольно условно и неточно отражает особенности химического состава. К гуминовым кислотам относят фракцию, растворимую в щелочах и осаждаемую из щелочного экстракта кислотами, к фульвокислотам — фракцию, растворимую и в щелочах, и в кислотах, наконец, к гуминам — нерастворимый остаток. В подзолистой почве, например, гуминовые кислоты составляют около 20% всего органического вещества (гумуса), фульвокислоты и гумины — соответственно 35 и 32%.

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



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

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

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

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

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

§ 3. О геохимии металло-органических соединений

Роль органических соединений в геохимии ряда металлов и других химических элементов (не считая главных элементов — органогенов — углерода, водорода, кислорода, серы и азота) в процессах их миграции и концентрации значительна. Изучение этих явлений представляет большой теоретический и практический интерес, в частности для познания генезиса и поисков различных руд. Важно оно и для выяснения происхождения нефти.

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

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

Т а б л и ц а 2

Среднее содержание элементов (кроме С, Н, О, S, N) в живом веществе, % на живую массу (Н. J. Bowen, 1966)

Содержание	Элементы
$n \cdot 10^{+1}$	Ca, K, Na, Si
$n \cdot 10^{+2}$	Ag, Sr, Zn, Br, I
$n \cdot 10^{+8}$	Al, Mn, B
ге- 10^{+4}	Ti, Ba, Ni, Mg
$n \cdot 10^{+5}$	V, Cr, Cu, Co, Pb, Sn, Mo

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

Следует заметить, что среднее содержание элементов в живом веществе еще не определяет роль организмов в геохимии этих элементов. Более существенно, что отдельные типы, классы, роды, виды растений и животных являются концентраторами определенных элементов. Так, асцидии содержат V в количестве до 1% на сухую массу, в бобовых растениях (лупин, клевер и др.) содержится до ге- $10^{-3}\%$ Мо (в основном в семенах и луковицах), в медах количество Си достигает почти $n \cdot 10^{-2}\%$ и т. д.

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

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

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

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

§ 4. Историческая органическая геохимия

Проблемы исторической органической геохимии, т. е. закономерностей изменения в распределении, составе и превращениях органических веществ в ходе развития Земли, еще слабо разработаны. Проводились, правда, теоретические и экспериментальные исследования, направленные на выяснение процессов возникновения жизни. Эта интереснейшая проблема в последние годы хорошо освещена в книгах Нобелевского лауреата М. Кальвина (1971) и М. Руттена (1973).

Геохимическая история органических соединений на Земле делится на абиогенный этап, предшествовавший возникновению жизни, и последующий биогенный этап.

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

Дж. Бернал, один из классиков естествознания XX в., предложил следующую гипотетическую схему абиогенной органической эволюции (рис. 4). Он предположил, что сахара, жиры, стерины образовались при дезаминировании первичных азотистых соединений (пуринов, пиримидинов и др.). Следует иметь в виду, что хотя в целом схема отражает абиогенную

эволюцию органических молекул, последние этапы на схеме, возможно, уже отвечают биогенной стадии.

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

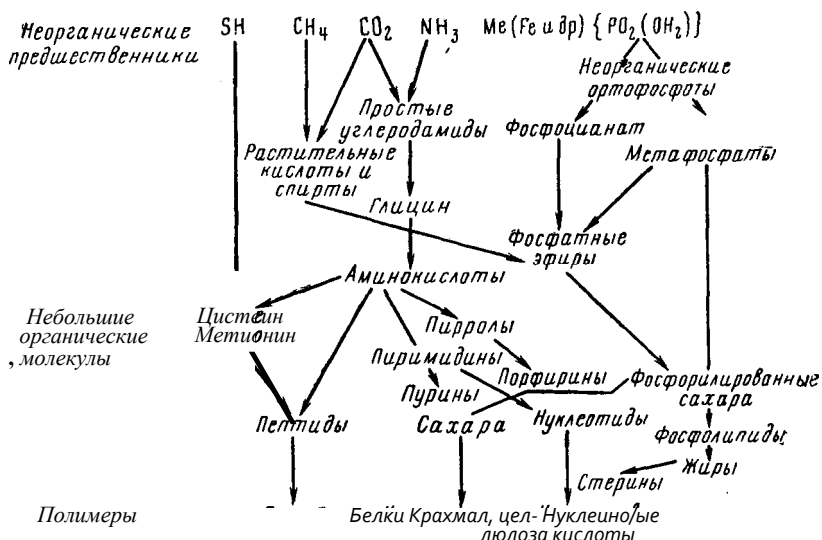


Рис. 4. Схема абиогенной органо-химической эволюции (по Дж. Берналу)

ческие соединения. Существовали и переходные формы — «преджизнь».

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

От абиогенного этапа в отложениях, вероятно, остались органические вещества, но вряд ли они в заметных количествах сохранились до нашего времени, так как осадочные породы архейского периода почти всюду претерпели очень сильный метаморфизм. Судить о первоначальном характере органических компонентов этих пород трудно, но возможно, что в основных чертах они не очень резко отличались от соответствующих более поздних, уже биогенных образований.

М. Кальвин указывает на существенные отличия древнейших углеводов (формация оверфахт в Южной Африке) от всех более молодых и их сходство с синтетическими продуктами. Это чрезвычайно интересное наблюдение.

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

Техногенный этап. В настоящее время можно говорить и об этом новом этапе геохимической истории органических соединений. Особенно в последнее время природные среды (атмосфера, гидросфера и др.) наполняются множеством органических веществ искусственного происхождения (нефтепродукты, отходы химических производств и др.).

§ 5. Органическая космохимия

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

Органическое вещество присутствует в значительных количествах в метеоритах типа «углистых хондритов». Содержание его в метеоритах этого типа достигает нескольких процентов. Так же как в осадочных породах, органические компоненты в метеоритах состоят из нерастворимого высокомолекулярного вещества и подчиненного количества экстрагируемых битумоидов. Различными методами констатируется присутствие ряда ароматических, парафиновых и олефиновых углеводов, карбоксильных и гидроксильных групп, азотистых циклических соединений, хлорпроизводных и др.

В отличие от земных органических веществ для органического вещества метеоритов характерны такие признаки: отсутствие (по крайней мере, недоказанность наличия) оптической активности, порфиринов, высших изопренидов (E. Anders), наличие среди азотистых соединений производных триазина, высокое содержание хлора (до 3%), наконец, повышенное содержание тяжелого изотопа углерода ^{13}C . Все это говорит скорее об абиогенной природе веществ.

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

Эти факты органической космохимии представляют большой интерес.

Однако следует иметь в виду, что исследования органических компонентов метеоритов сопряжены с огромными трудностями вследствие крайне ограниченных размеров образцов и возможности земного загрязнения. Поэтому данные, получаемые различными исследователями, зачастую весьма противоречивы и не сопоставимы, и к ним надо относиться с осторожностью.

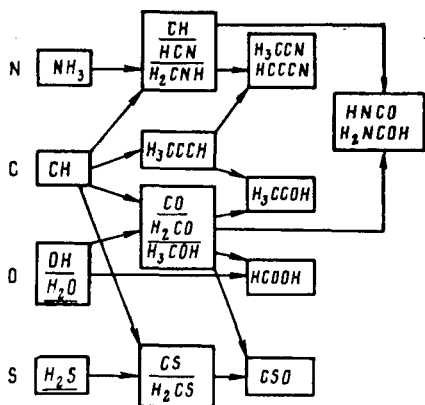


Рис. 5. Схема космического абиогенного образования органических соединений (D. Buhl, 1974)

Изучение образцов лунных грунтов, доставленных кораблями «Аполлон-11», «Аполлон-12» и советскими космическими станциями «Луна-16», «Луна-17», не выявило наличия каких-либо углеводородистых соединений.

О наличии углеводородистых компонентов в пределах отдаленных космических объектов было сказано выше (см. гл. I). Здесь можно привести данные по количественному содержанию углеводородов в атмосферах планет внешней части Солнечной системы. Так, по инфракрасным спектрам определено количество метана (в м атм — эта единица измерения означает, что если бы весь метан в атмосфере сконцентрировать в виде сплошного концентрического слоя, то мощность этого слоя составила бы данное число метров) в атмосфере Юпитера 50 ± 15 , Сатурна — 60 ± 12 , Урана и Нептуна — более $10 \cdot 10^3$, Плутона — около 2 (?), наконец, в атмосфере спутника Юпитера Титана — от 200 до 1600. Кроме метана, в атмосфере Юпитера установлено наличие этана и ацетилена (Т. Оуэн, 1975). Особый интерес с точки органической космохимии представляет упомянутый Титан: красный цвет его атмосферы, по мнению ряда ученых, вызван наличием орго-

полимеров, возникших из метана и водорода при бомбардировке этих атомов протонами, имеющимися в атмосфере Юпитера.

Наконец, нельзя не остановиться на почти сенсационном открытии в 70-х годах огромных облаков органических молекул в спиралях нашей Галактики (D. Buhl, Ponnampetuma, 1971; D. Buhl, 1974). Установлено наличие формальдегида H_2CO , метанола CH_3OH , CH_3SCH , CH_3CN , HC_3N .

На рис. 5 дана гипотетическая схема генезиса этих органических соединений из более простых (D. Buhl, 1974).

ГЕОХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В СТРАТИСФЕРЕ

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

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

В этой главе речь идет преимущественно об автохтонных органических веществах: нефти и их производные послужат предметом обсуждения в следующих главах. Угли и другие концентрированные формы автохтонных органических веществ представляют значительный интерес для геохимии нефти, тем более, что между концентрированной и дисперсной формами имеются переходы. Следует уделить также внимание дисперсным паравтохтонным и аллохтонным органическим компонентам пород, возникающим в результате дифференциации сингенетического органического вещества на неподвижную и подвижную части и эмиграции второй; они-то и образуют связующее звено между сингенетичным осадочным веществом и нефтью.

Органические вещества, находящиеся в осадках и осадочных породах, химически изучены еще недостаточно. Так, распределение основных классов органических соединений, упоминавшихся

в предыдущей главе, еще не вполне выяснено. Основная масса автохтонных органических осадочных образований состоит из веществ весьма сложной структуры, с трудом поддающихся химическому изучению. Главное внимание уделялось растворимой части — битумоидам (примерно соответствующим липоидам животного вещества), к которым относятся углеводороды, т. е. наиболее близкие к нефти компоненты сингенетических органических веществ. Лишь в последнее время получена обширная информация о нерастворимых органических компонентах пород.

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

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

§ 1. Количественное распределение органического вещества в стратисфере

Общая масса органических веществ в осадочных отложениях по различным оценкам составляет $n \cdot 10^{15}$ — $n \cdot 10^{16}$ т. Подавляющая часть этой массы представлена дисперсным органическим веществом, в основном сингенетичным и автохтонным. Масса углей в залежах равна около 1/500 этого количества или даже меньше, масса нефтей меньше, по крайней мере, еще на целый порядок.

Количество дисперсного органического вещества в различных осадочных породах неодинаково. Среднее содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в обычных осадочных породах составляет по данным Н. Б. Вассоевича и соавторов (1973) около 0,6%. Содержание $C_{\text{орг}}$ определяется по продуктам сжигания.

Разные авторы предлагали различные коэффициенты пересчета величины $C_{\text{орг}}$ на величину содержания всего органического вещества. Вообще говоря, величина пересчетного коэффициента должна зависеть от степени превращения и от исходного типа органического вещества. По В. А. Успенскому (1975), в зависимости от этих условий коэффициент меняется в пределах от 1,1 до 1,6.

Средние содержания органического углерода для различных типов пород, по Н. Б. Вассоевичу (1973), составляют (в %): для глинистых пород 0,9, карбонатных 0,2, песчаных 0,2, алевритовых 0,45.

В целом устанавливается такая закономерность: содержание органического вещества в осадочных породах падает по мере уменьшения в них количества глинистых частиц и увеличения как песчано-алевритового, так и карбонатного материала. Кроме того, имеет значение и степень катагенеза отложений.

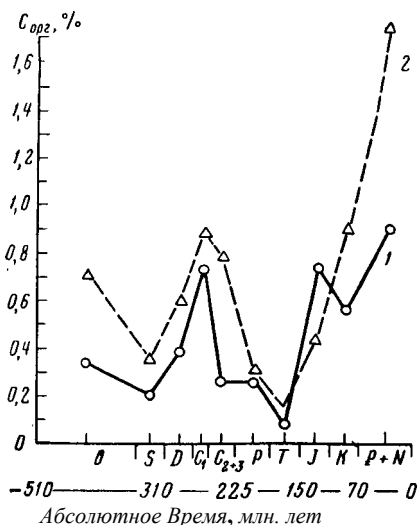


Рис. 6. Содержание органического углерода в осадочных породах различного возраста (В. Л. Соколов, 1965):
1 — Русская платформа (по данным А. Б. Ронова); 2 — Северная Америка (по данным П. Траска и Пэтнода)

Имеются данные о количественном распределении органических веществ в осадочных отложениях различного геологического возраста. На рис. 6 представлены кривые, характеризующие такое распределение на Русской платформе и в Северной Америке. Обе кривые весьма сходны, на обеих намечаются два четких минимума,

приуроченных к силуру и триасу. Ввиду общирности районов, характеризующихся этими материалами, и сходства последних можно полагать, что кривые отражают планетарные условия

§ 2. Состав концентрированных форм осадочных органических веществ (углей, горючих сланцев)

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

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

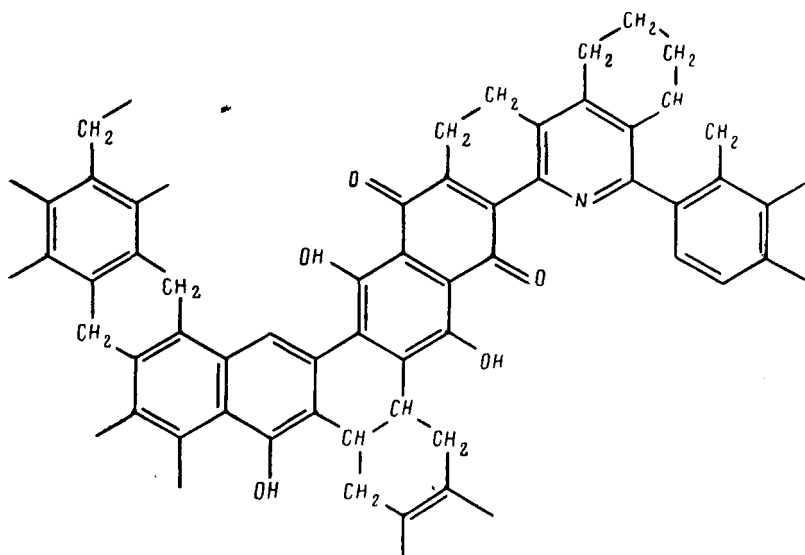
Гумолиты обязаны своим происхождением высшим растениям (главным образом, лигнину) и формировались в условиях болот, паралического или лимнического типа. Сапропелитовые угли формируются в основном за счет низших растений, главным образом низших (планктонных) водорослей, в озерных условиях (главным образом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

По химическому составу гумолиты существенно отличаются от сапролитов. Сапролиты гораздо богаче продуктами превращения (полимеризации) липидов и поэтому содержат больше водорода. При перегонке до 500° С (швелевании) они дают много жид-

ких горючих продуктов (именуемых первичным дегтем), внешне похожих на нефть.

Представление о химической структуре основной массы углей носит пока довольно общий характер. Для гумусовых углей известно, что основная часть атомов углерода образует ароматические ядра, содержащие по несколько конденсированных колец; значительная часть неароматического углерода образует гидроароматические кольца.

Согласно формулировке В. И. Касаточкина, «плоский слой конденсированного ароматического углерода — ядро структурной единицы полимерного скелета угольного вещества (гумусового — А. К.), боковые радикалы — периферия структурной единицы» (1969). Предполагаемая химическая структура сегмента (части слоя) вещества каменного угля, по П. Джайвену (P. Given, 1964), имеет следующий вид:



Методы приближенного расчета содержания в углях отдельных радикалов разработаны Д. В. Кревеленом и Г. Элертом.

Что касается сапропелитов, то имеющиеся материалы говорят о том, что органическое вещество этого типа сложено парафиновыми и нафтеновыми структурами (в сумме их, по-видимому, в 2—3 раза больше, чем в гумолитах) ^x.

¹ Вообще же надо отметить, то понятия «гумусовый» и «сапропелевый» страдают неопределенностью. Н. Б. Вассоевич предлагает говорить об «алфиновом» типе органического вещества, если преобладают алифатические структуры, об «алциновом» типе, если характерны эциклические, об «алиновом» типе, если господствует смесь тех и других молекулярных структур, и, наконец, об «арконовом» типе — при преобладании конденсированной ароматической структуры (обычно отвечает «гумусовому» типу).

Наибольшую массу ископаемых углей образуют гумолиты. Запасы сапролитовых углей во много раз меньше. Однако роль сапролитового органического вещества возрастает по мере снижения концентрации углерода в отложениях. Горючие сланцы, в отличие от углей, уже в большей своей части являются сапролитами. Сдвиг в сторону сапролитового вещества еще больше для дисперсных органических компонентов осадочной толщи. Среди морских (резко преобладающих в стратисфере) и озерных отложе-

Т а б л и ц а 3

**Превращение углей в геохимических зонах стратисферы,
по И. И. Аммосову и Н. Б. Вассоевичу (1967)**

Геохимические зоны (стадия литогенеза)	Темпе- ратура, °С	Угли	и а
Диагенеза начального конечного	10—20	Торфы Бурые землистые (Б ¹)	— 58
Катагенеза начального (про- токаатагенеза)	65-100	Бурые плотные (Б ₂₋₃) Длиннопламенные (Д)	• 65 73
среднего (мезокатагенеза)	100—200	Газовые (Г) Жирные (Ж) Коксовые (К) Паровично-сжигающиеся (ПС)	80 88 94 102
конечного (апокатагенеза)	200-300	Тошние (Т) Полуантрациты (ПА) Антрациты (А)	111 120 130
Метаморфизма (метагенеза)	300	Графиты	

ний гумусовые органические вещества пользуются сравнительно малым распространением. Это объясняется весьма широким развитием планктона в водоемах и его доминирующей ролью в питании осадков органическим веществом.

Преобразование вещества углей, происходящее в стратисфере главным образом под действием повышенных температур, приводит к возникновению целой гаммы их разновидностей — так называемых марок углей, различающихся по составу и свойствам. Основное направление превращения углей — карбонизация (рост доли С в составе).

Наиболее удобным и объективным показателем степени катагенетического преобразования органического вещества в осадочной толще оказалась отражательная способность одного из главных петрографических компонентов углистого вещества (мацералов) — витринита. На рис. 7 показан пример зависимости этого параметра (Y^a) от глубины залегания угля для Лотарингского бассейна.

В табл. 3 схематически показана связь углей разных марок (гумолитов), представляющих собой степень превращения органи-

ческих веществ в осадочной толще, с общими условиями в этой толще.

Работами М. Тайхмюллер и других доказано, что при катагенезе несколько меняется также изотопный состав углерода углей: уменьшается доля ^{13}C (уходящего с газами).

Сравнение характера изменения углей и дисперсных органических веществ при катагенезе пород показало большое сходство. Принципиальное сходство органических веществ в рассеянных

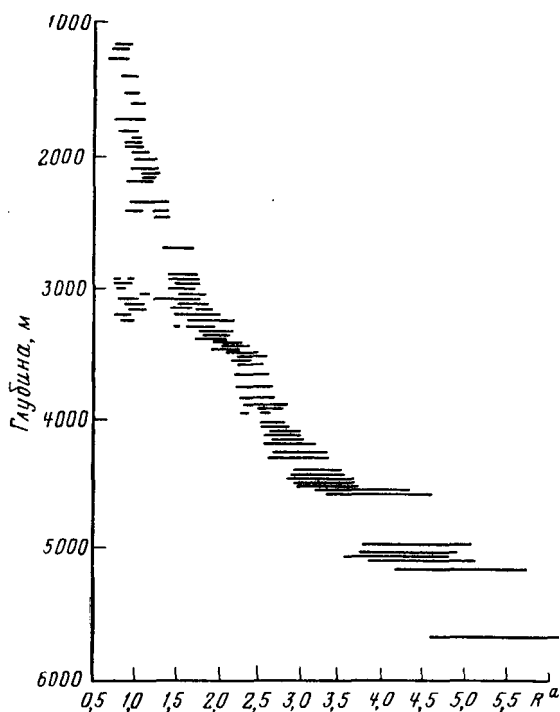


Рис. 7ДСвязь отражательной способности витринита с глубиной залегания в Лотарингском бассейне (по Б. Альперну)

и концентрированных формах их нахождения в стратисфере открывает большие возможности для использования достижений петрологии углей в решении задач геохимии нефти. Это хорошо показано работами И. И. Аммосова и его школы, а также и некоторых других исследователей (Г. М. Парпарова, К. А. Черников и др.).

§ 3. Состав дисперсных органических веществ в стратисфере. Нерастворимая фракция. Гуминовые кислоты

Дисперсные органические вещества присутствуют в осадочных образованиях в виде микропрослоев, линзочек, вкраплений, детрита, мелкодиспергированного материала, прожилок и т. п.

Часто можно проследить пространственное размежевание разнородных типов органического вещества. Такие наблюдения за текстурами и структурами органических компонентов пород можно проводить при помощи микроскопа, а иногда и невооруженным глазом. Сингенетические дисперсные органические вещества по условиям нахождения можно разделить на: 1) детритное и 2) мелко-диспергированное (в основной части сорбировано минеральной частью пород).

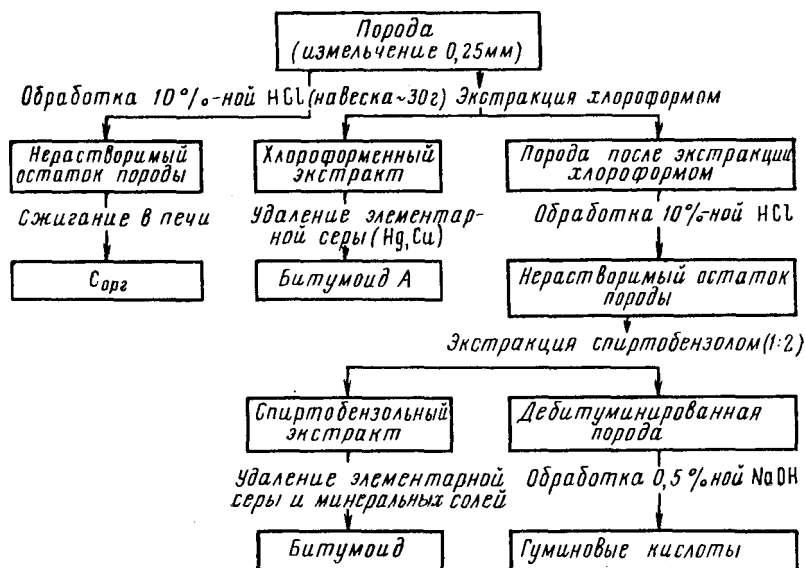


Рис. 8* Унифицированная схема определения группового состава органического вещества (1966)

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

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

- 1) битумоиды, растворимые в нейтральных органических растворителях;
- 2) гуминовые кислоты, извлекаемые (после кислотной обработки) водной щелочью;
- 3) нерастворимое остаточное вещество.

Принятая в настоящее время схема определения фракционного (группового) состава органического вещества приведена на рис. 8. По этой схеме выделяется еще дополнительная фракция связанных битумоидов («битумоид С»).

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

Фракционный (групповой) состав органических веществ может изображаться в виде различных диаграмм (рис. 9, 10).

Гуминовые кислоты. В составе этой фракции органических веществ осадков и пород могут быть компоненты, образующиеся

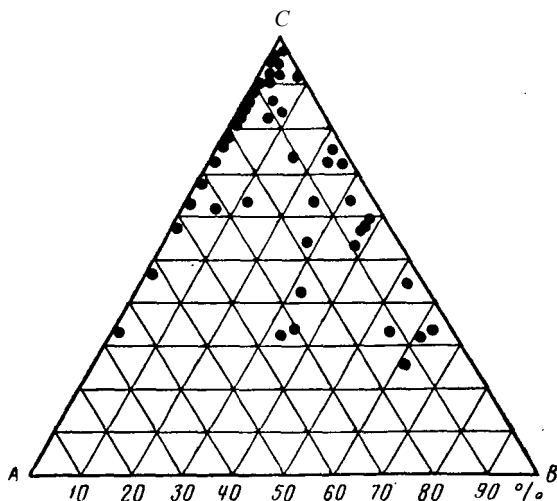


Рис. 9. Треугограмма группового состава дисперсного органического вещества: *A* — битумоид (100%); *B* — гуминовые кислоты (100%); *C* — остаточное вещество (100%)

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

В качестве критериев для различения гуминовых кислот первичного и вторичного происхождения В. А. Успенский предлагает пониженное содержание во вторых водорода.

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

По предложению Н. М. Караваева, К. Ф. Родионовой и др. аналоги гуминовых кислот в сапролитах называют сапропелевыми кислотами. Их отличие — в отсутствии конденсированной ароматики.

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

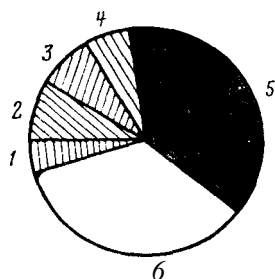


Рис. 10. Циклограмма группового состава дисперсного органического вещества:

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

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

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

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

По данным Дж. Форемана и Дж. Ханта, отношения $C : H : O : N$ для среднего дисперсного органического вещества равны $81 : 7 : 10 : 2$, причем углерода несколько больше в карбонатных породах, а остальных элементов больше в глинах.

Результаты углепетрографических методов анализа (главным образом определения отражательной способности витринита) свидетельствуют о том, что автохтонные органические вещества нефте-

носных толщ в большинстве случаев находятся на стадиях катагенеза от средней буроугольной (Б₂) до каменноугольной жирной (Ж); по данным элементного анализа содержание углерода соответственно составляет 70 и 85%.

На рис. 11 помещена диаграмма, иллюстрирующая содержание различных кислородных функциональных групп в зависимости от количества углерода в угле, т. е. от степени карбонизации.

Нерастворимые органические компоненты гумусового типа в основном являются, вероятно, продуктами превращений гумусовых кислот (эфиры и ангидриды гумусовых кислот). Превращения эти заключаются преимущественно в потере функциональных групп — карбоксильных, карбонильных, метоксильных, гидроксильных, аминных, что ведет к повышению содержания углерода и уменьшению кислорода и азота, увеличению доли ароматических структур. Диаграмма на рис. 11 хорошо иллюстрирует течение этих процессов. При сапролитовом типе органического вещества место гумусовых кислот занимают сапропелевые, но тенденция превращений в общем остается той же. Это видно на диаграммах баланса кислорода в органическом веществе при катагенезе, составленных Л. И. Богородской и А. Э. Конторовичем для дисперсных органических веществ разных типов (А. Э. Конторович 1976).

В последние годы работами французских исследователей Б. Тиссо, Ж. Эпитальё и др. (В. Тiззо, 1. ЕзрНаШ, 1975; I. Езрl-лаИё, Б. Барогге, 1977; и др.) обоснована классификация дисперсного органического вещества пород, в первую очередь по данным о характере его преобладающих — нерастворимых компонентов. При этом использованы для характеристики вещества такие методы, как инфракрасная спектроскопия, термогравиметрия, молекулярная масс-спектрометрия продуктов пиролиза. Выделены три основных типа органического вещества. Первый тип, образованный главным образом остатками^одноклеточных

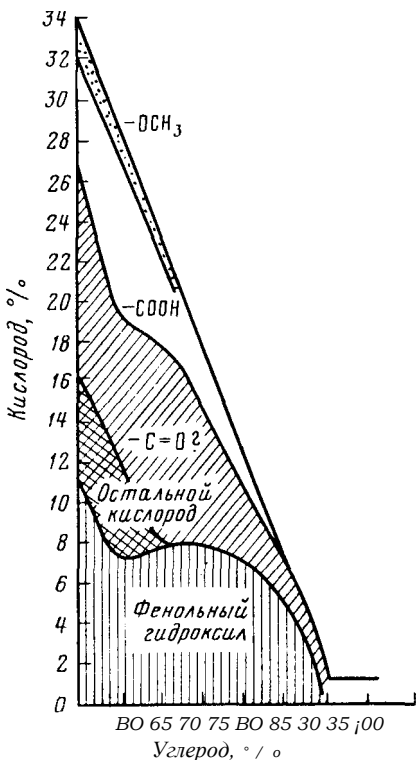


Рис. 11. Распределение кислородных функциональных групп в различных углях (по Д. Ван Кревелену)

водорослей (альгинитом), на начальных этапах существования, т. е. при диагенезе, отличается преобладанием метил-метиленовых радикалов над карбонильными и связями $C=C$, а также углеводов над CO_2 и H_2O в продуктах пиролиза. Этот тип отвечает типичному сапропелевому веществу.

Третий тип, представляющий антипод первого, образован преимущественно растительным детритом, отличается преобладанием связей $C=C$ и $C=O$ над $CH_2 - CH_3$ и преобладанием углекислоты и воды над углеводородами в продуктах пиролиза. Он соответствует типичному гумусовому веществу. Второй тип занимает промежуточное положение.

§ 4. Битумоиды

В настоящее время битумоидами называют части органического вещества, извлекаемые нейтральными органическими растворителями.

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

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

Битумоиды, извлекаемые одним растворителем, количественно и качественно отличаются от битумоидов, извлекаемых другими растворителями. Кроме того, имеет значение температура, при которой проводится экстракция: результаты экстракции при температуре кипения растворителя могут значительно отличаться от результатов экстракции на холоде. Существенна и длительность экстракции. И. И. Нестеров специально изучал коэффициент извлекаемости, представляющий собой отношение суточного экстракта к общему итоговому и характеризующий степень связанности битумов с породой (оказалось, что этот коэффициент растет с глубиной залегания). Поэтому при описании необходимо указывать условия экстракции битумоидов. Правильнее также говорить не о «содержании» в осадке, породе, органическом веществе, а о выходе битумоидов при тех или иных условиях или даже о выходе того или иного (хлороформного, спиртобензольного и др.) экстракта.

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

Последовательной экстракцией могут быть также разделены извлечены «свободные» битумоиды (непосредственно органическими растворителями) и «связанные» битумоиды (после обработки кислотой). Первые («битумоид А») отличаются относительно более нейтральным составом (углеводороды, смолисто-асфальтовые вещества и др.), вторые («битумоид С») — более кислым (вещества с функцией кислот, спиртов и пр.). Связанные битумоиды частично представляют собой соли органических кислот, образующиеся при взаимодействии кислых компонентов битумоидов с катионами осадков и пород. Кроме того, сюда относятся битумоидные частицы внутри кристаллов, например кальцита.

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

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

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

Н. Б. Вассоевич (1973) считает возможным принять средний выход хлороформного экстракта для всей стратисферы 0,045%; следовательно, выход битумоидов на дисперсное органическое вещество составит в среднем около 7 %. Он ввел понятие битумоидного коэффициента β — это отношение количества углерода, приходящегося на битумоидную фракцию, ко всему органическому углероду в породе, умноженное на 100.

По В. А. Успенскому, при средней степени катагенеза для органического вещества гумусового типа выход хлороформного экстракта составляет 0,5—2,5%, для сапропелевого типа 5—7% и более (до 15%). С дальнейшим повышением степени катагенеза выход битумов обычно снижается. В современных осадках по различным данным битумоидный коэффициент составляет 3-10%.

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

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

Характеристика качества битумоидов обычно проводится путем разделения их на ф р а к ц и и, основанного на избирательном растворении и селективной адсорбции (групповой анализ).

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

1. Масла — фракция битумоидов, растворимая в петролейном эфире и не адсорбируемая силикагелем. Состоят в основной части из углеводородов, содержат некоторые другие, главным образом нейтральные органические соединения, а в молодых отложениях — жирные кислоты и т. п.

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

Смолы обычно разделяют на нейтральные «бензольные», вымываемые из адсорбента бензолом, и более кислые «спиртобензольные», вымываемые спиртобензолом (при последовательном отмыве). К первым относятся вещества более, нейтральные, в том числе и часть высокомолекулярных углеводородов, ко вторым — соединения, более богатые гетероатомами, в том числе и с кислотными функциями.

3. Асфальтены — часть битумоидов, нерастворимая в петролейном эфире, но растворяющаяся в хлороформе. По составу асфальтены сходны со смолами, но отличаются от них большей молекулярной массой.

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

Карбоиды (карбеноиды) нерастворимы ни в каких органических нейтральных жидкостях и, следовательно, уже не относятся к битумоидам.

В ряду масла — смолы — асфальтены — карбены — карбоиды увеличиваются молекулярная масса и величина C/H.

Если битумоиды в составе органического вещества занимают пространственно обособленное место, то сами они представляют собой сложную систему, в которой частицы более высокомолекулярных веществ коллоидно растворены в относительно низкомолекулярных.

Основное значение имеют три фракции битумоидов: масла, смолы и асфальтены. Поэтому групповой состав битумоидов можно изображать при помощи тригонограммы (рис. 12).

Из обычной схемы битумоидов выпадает наиболее легкая часть растворимого органического вещества, так как при длительном экстрагировании при температуре кипения растворителей теряются компоненты, выкипающие до 200—250° С (до 30% хлороформного экстракта).

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

между этими двумя категориями битумоидов в ряде случаев неопределенны и стираются: при перемещении в соседний пласт битумоид может сохранить все черты «протонефти», но станет по отношению к вмещающей минеральной и органической среде эпигенетичным.

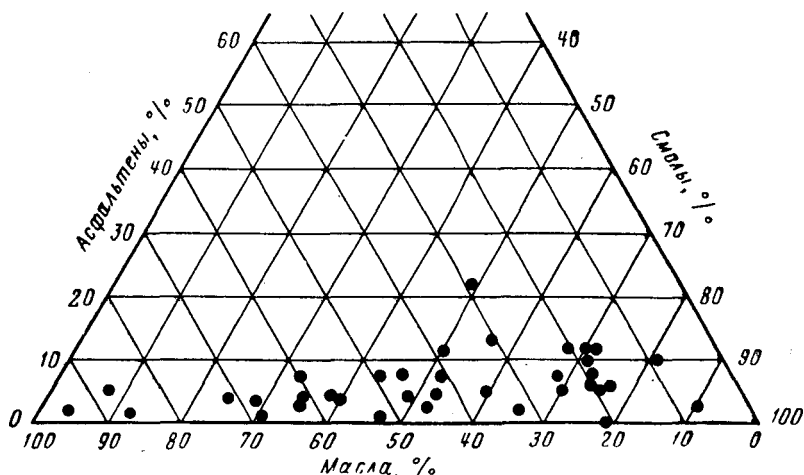
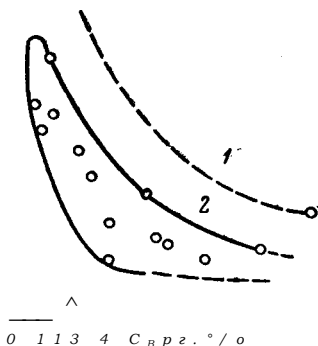


Рис. 12. Тригонограмма фракционного состава битумоидов — хлороформных экстрактов (точки соответствуют отдельным образцам)

Рис. 13. Соотношение битумоидного коэффициента и содержания органического углерода в породе (по Н. Б. Вассоевичу):

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



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

В
70 Г

$$a'_{30} < a$$

I 20

10

$$M$$
 $\alpha_{0,e} / 0,05$

6,10 0,15 8,2 0,25 0,3 0,4 0,5 0,2 O,B 1,0 // 1,3 /V/5 /# ^0

$$\frac{T}{T} \sim \Gamma^{-1} \cdot f^{\frac{1}{\nu}} \propto \Gamma^{-1} P^*$$

Содержание *инуиоида* В породах, %.

30 Γ

80

70

.60

§
=>>
5

«3

g
«20

10

<0.01 0.05 0.10

0.15

Содержание Питу и туда 6 породах, %

Рис. 11. Частотные графики битуминозности пород (по С. Г. Неручеву):

a — ви/кнемеловые отложения Предкавказья (1575 анализов); *l* — глины, *z* — песчаники и алевролиты, *з* — карбонатные породы; *б* — ачкагельский ярус Предкавказья (177 анализов)

паравтохтонные и аллохтонные битумоиды. Однако проверить эту границу достаточно обоснованно не всегда удается.

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

(рис. 14, а и б). Фоновые величины считаются соответствующими автохтонным битумоидам, повышенные — паравтохтонным и аллохтонным.

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

Однако следует учитывать, что даже в пределах относительно однообразной свиты пород возможны значительные различия в величинах автохтонной битуминозности: встречаются прослои, резко обогащенные и обедненные органическими компонентами разного состава. В этих случаях М. В. Бордовская предлагает использовать данные по восстановительной емкости минеральной части пород (см. главы X и XII). Поэтому для более точной диагностики аллохтонности или автохтонности битумоидов желательны микроскопические наблюдения. Еще один метод диагностики миграционных битумоидов разработан С. Н. Белецкой (см. § 6).

§ 5. Дисперсные углеводороды

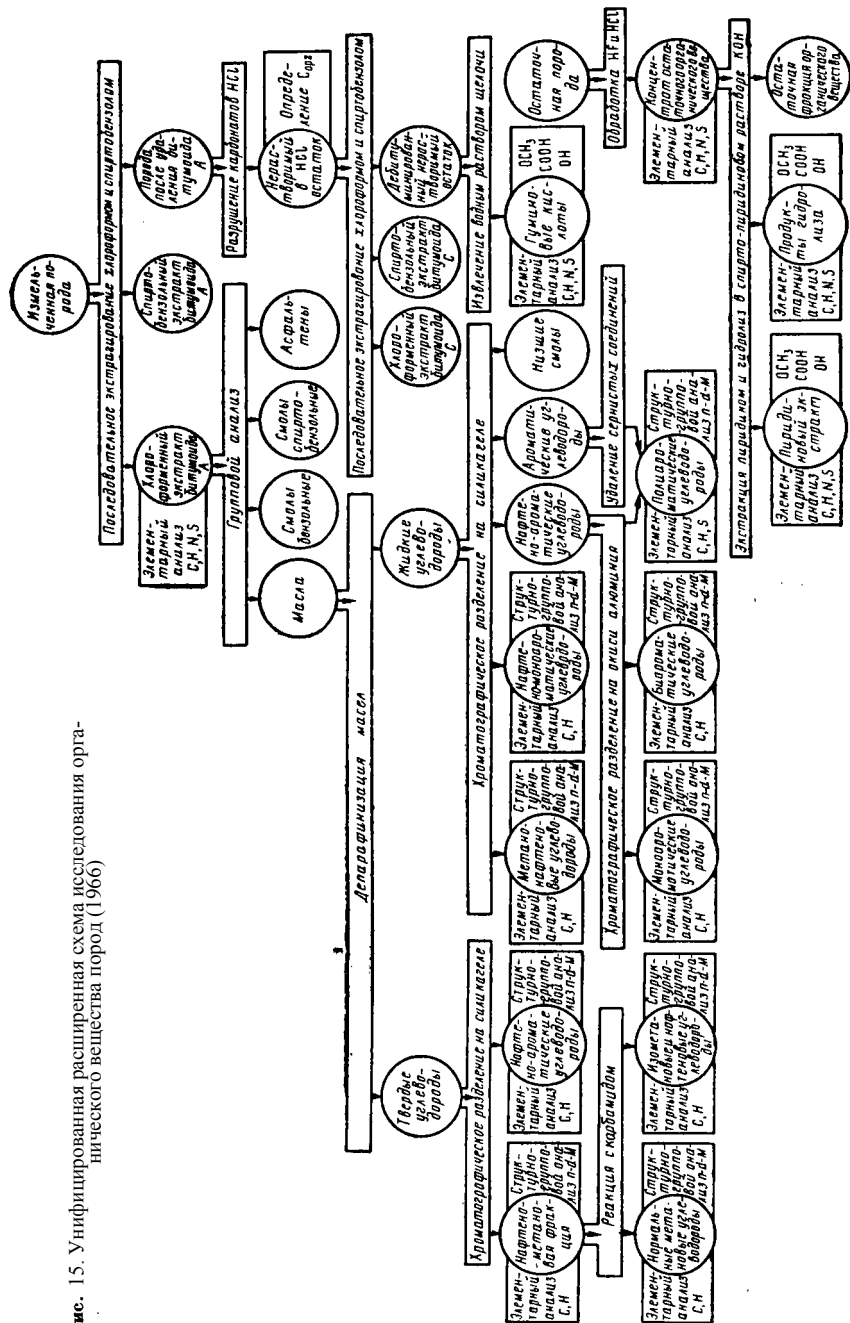
Для изучения геохимии нефти из всех компонентов дисперсных органических веществ в осадках и осадочных породах наибольший интерес представляют углеводороды.

При анализах дисперсных органических веществ по методике, принятой в СССР, углеводороды выделяются хроматографированием из масляной фракции битумоидов (рис. 15). При анализе по принятой схеме некоторое количество углеводородов попадает во фракцию «бензольных» смол (по данным К. Ф. Родионовой, во фракции «смол» содержится до 23% углеводородов). По методике, принятой в США, углеводороды выделяются непосредственным хроматографированием всей битумоидной фракции, что, по-видимому, дает более полноценные результаты и начинает применяться также в СССР.

Н. Б. Вассоевич с соавторами (1973) подсчитал следующие средние содержания углеводородов для разных типов пород (в %): глинистых 0,02, карбонатных 0,012, алевроитовых 0,01, песчаных 0,005, наконец, осадочных пород в целом 0,015. Эти величины включают и «низкокипящие» углеводороды, соответствующие бензиновой и керосиновой фракциям нефтей. Последние, по определениям И. И. Нестерова, могут составлять до 40% общего количества углеводородов в породе ².

¹ Далее, где это особо не оговорено, речь идет об углеводородах без их низкокипящей фракции.

pr



Содержание углеводородов в битумоидах, по Н. Б. Вассовичу, варьирует в среднем от 30 до 45%, а во всем органическом веществе от 1 до 5%.

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

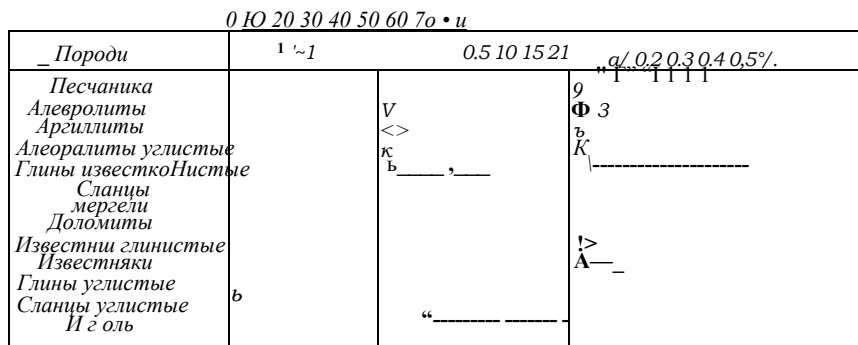


Рис. 16. Среднее содержание дисперсных углеводородов в породах карбона и девона Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (по данным К. Ф. Родионовой):

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

В общем содержание углеводородов в отложениях тем больше, чем они богаче органическим веществом в целом и чем выше выход битумоидной фракции. Это наглядно иллюстрируется, например, графиком для разных типов палеозойских пород Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (рис. 16). На графике видно, что количество углеводородов от породы к породе меняется сопряженно с содержанием всех органических веществ и выходом битумоидов. Такое явление свидетельствует о сингенетичном и автохтонном характере подавляющей части углеводородов и тесной связи их с остальными органическими компонентами осадочных пород.

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

При помощи «депарафинизации» масляной фракции битумоидов (или битумоидов в целом) выделяются твердые углеводороды, общее содержание которых иногда достигает нескольких процентов хлороформенного экстракта.

Методом элюентного хроматографического анализа жидкие углеводороды битумоидов разделяются (см. рис. 15) на парафи-

ново-нафthenовые, ароматические и нафthenово-ароматические. (Пoдpoбнее классификация и разделение углеводородов изложены в гл. V). Соотношения между различными классами углеводородов в зависимости от применявшейся методики получались неодинаковые. Различны они также и для различных осадочных комплексов и пород. При выделении углеводородов путем хроматогра-

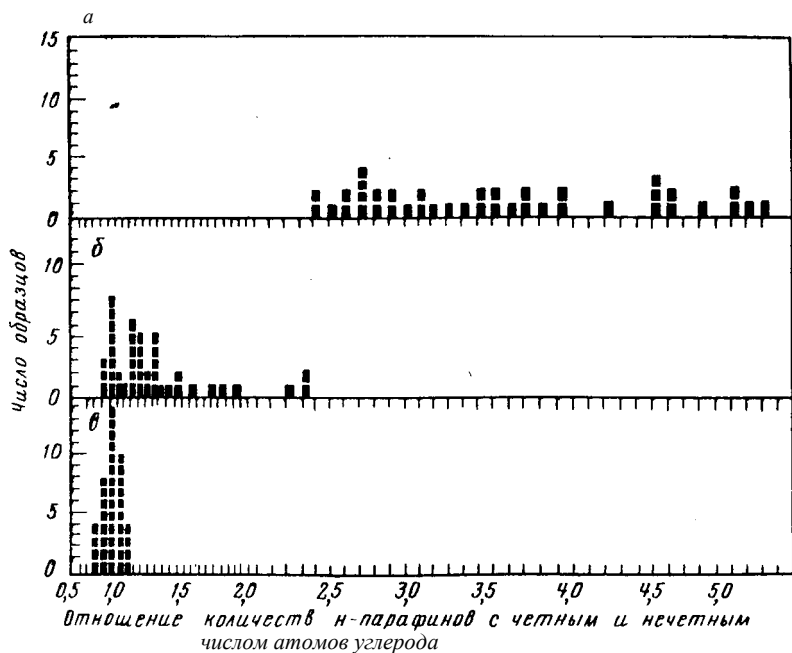


Рис. 17. Распределение нормальных парафиновых углеводородов с четным и нечетным числом атомов углерода в современных осадках (а), осадочных породах (б) и нефтях (в) (по Э. Брью и Э. Эвансу)

фирования всего экстракта относительная доля ароматических углеводородов получается выше. Ароматические фракции содержат также примесь неуглеводородных соединений, иногда значительную.

Наибольший интерес для геохимии нефти представляют результаты исследований по детальной характеристике дисперсных углеводородов стратисферы и по выделению из них индивидуальных соединений.

По расчетам К. Ф. Родионовой, сингенетичные парафиново-нафthenовые углеводороды в породах девона и карбона Поволжья по своему строению частично соответствуют производным циклогексилциклогексана и гидриндана. Подобные же расчеты для нафthenово-ароматических углеводородов показывают наличие среди них производных тетралина, флуорена, нафтаценов, диметил-антрацена, диметилхризена и др.

Данные об индивидуальных ароматических углеводородах получены также путем изучения спектров люминесценции в ультрафиолетовых лучах (эффект Шпольского), а по составу насыщенных — масс-спектрометрией. Например, обнаружен в значительных концентрациях (до $n \cdot 10^{-4}\%$ породы и до $n\%$ битумоида) пятиядерный ароматический углеводород перилен $C_{20}H_{12}$.

Большое внимание в последние годы уделялось составу твердых парафиновых углеводородов в сингенетичном органическом веществе пород (работы Э. Брэя и Э. Эванса, Дж. Купера, Р. Мар-

тина и др.). Значительный интерес представляют соотношения между высшими нормальными (т. е. неразветвленными) парафинами с нечетным и четным количеством атомов углерода в молекуле («нечетными» и «четными» парафинами), определенные при помощи молекулярной масс-спектрометрии и газожидкостной хроматографии.

В современных осадках обладают «нечетные» парафины, но в древних отложениях с увеличением возраста и глубин залегания соотношение между «нечетными» и «четными» парафинами выравнивается (рис. 17), причем тенденция эта просле-

живается вплоть до нефтей. По данным Дж. Купера и Э. Брэя, показатель нечетности — отношение суммы парафинов от C_{23} до C_{34} с нечетным числом атомов С к соответствующей сумме с четным числом (НЧ/Ч) — для современных осадков находится в пределах от 3 до 8, в древних — от 1,1 до 2, а в нефтях обычно близок к единице. Последующие работы в общем подтвердили эту закономерность, причем в более широком диапазоне углеводородов (и для более низкомолекулярных, чем C_{23}).

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

На рис. 18 приведена диаграмма, иллюстрирующая связь между величинами суммы углеводородов $C_4 - C_8$ и общим содержанием органических веществ в тех же породах. Наблюдаемая прямая зависимость доказывает сингенетичный характер изученных легких углеводородов и имеет важное принципиальное значение.

По данным Дж. Эрдмана, в современных отложениях не обнаруживается и простейших ароматических углеводородов (ряда

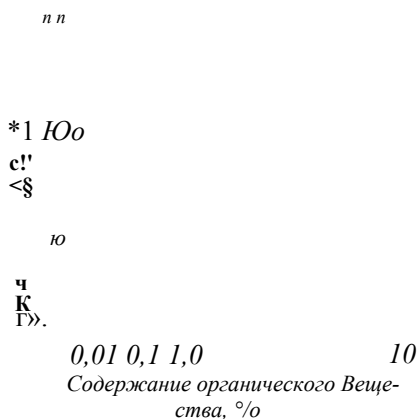


Рис. 18. Соотношение содержания суммы легких углеводородов ($C_4 - C_8$) и органического вещества в породах (по М. Дантону и Дж. Ханту)

бензола, нафталина и др.), тогда как в древних отложениях этот исследователь повсеместно находил эти соединения (иногда в количествах до 20 мг/кг, или примерно до 0,1% органического вещества породы).

§ 6. Превращения и дифференциация органических веществ в стратисфере

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

Выше приведена диаграмма прогрессирующей потери кислородсодержащих функциональных групп углями в процессе карбонизации (см. рис. 11). Гидроксилы, карбоксилы, метоксилы и другие покидают исходное органическое вещество в виде молекул H_2O , CO_2 , углеводородов и других соединений. На более поздних стадиях отщепляются металлические группы и цепи, дающие главным образом углеводороды. Углеродный скелет остатка постепенно приближается к структуре графита.

Процессы катагенеза осадочных органических образований имеют значительные различия в зависимости от состава исходного вещества, степени его дисперсности, а также условий окружающей среды (фациально-литологических). Следовательно, полная аналогия между углями, представленными гомогенными массами, и дисперсными органическими компонентами стратисферы, не соблюдается. Более того, и среди последних надо различать органическое вещество в виде детрита и в микродисперсной форме. Первое, при прочих равных условиях, изменяется медленнее, чем второе. По некоторым данным процессы карбонизации органического вещества быстрее идут в аргиллитах, чем в песчаниках. Вероятно, здесь играют роль контактно-каталитические процессы с участием глинистых минералов.

Эволюция нерастворимой части основных типов дисперсного органического вещества при катагенезе по данным анализов, проведенных французскими исследователями, прослеживается в виде: а) снижения отношения водородных связей по отношению к углерод-углеродным и углерод-кислородным; б) роста, а потом снижения отношения углеводородных продуктов пиролиза к кислородсодержащим; в) упорядочения пространственного расположения ароматических ядер (установлено с помощью измерений микродифракции электронов) и др. (В. ТЧво, 1977).

Растворимые компоненты органического вещества осадков (гуминовые кислоты, битумоиды) частично присутствуют в его составе уже изначально, т. е. начиная со стадии седиментации, частично уже образуются в дальнейшем. Новообразование битумоидов отмечается уже в полуископаемых отложениях. Различия в условиях диагенеза оказывают очень важное влияние. Продолжающееся образование битумоидов в составе дисперсных органических компонентов пород показано многими исследователями. С ростом глубины, температуры и давления (т. е. по мере

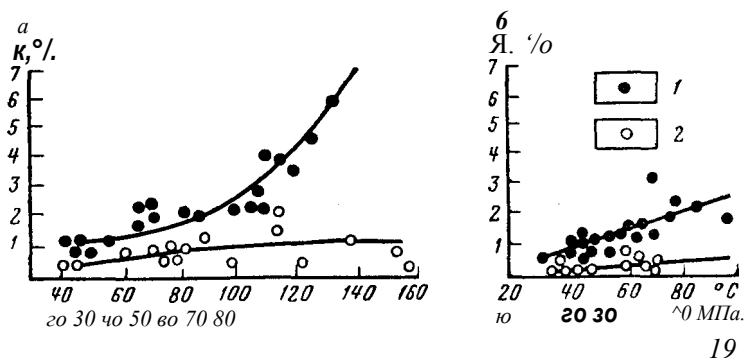


Рис. 19. Зависимость величины битумоидного коэффициента глин Западного Предкавказья от температуры и давления (по Д. В. Жабреву и Б. С. Ларейко).
Отложения: а — нижнемеловые; б — караганского горизонта. Органическое вещество: 1 — микродисперсное; 2 — углистое (детрит)

погружения до определенного момента) увеличиваются значения битумоидного коэффициента, следовательно, выход битумоидов на органическую массу возрастает. При этом играют роль различия в характере дисперсного органического вещества в целом: более тонко диспергированное вещество дает больше битумоидов, так как оно легче подвергается превращениям, ведущим к появлению относительно лабильных групп (рис. 19).

Выше уже говорилось, что пространственные соотношения химически разнородных компонентов внутри органического вещества пород могут быть весьма сложными. Новообразующиеся лабильные группировки, дающие битумоидную фракцию, сначала могут представлять собой лишь звенья, например, в виде алкильных групп, химически связанные с полимерной системой основной массы органического вещества. На каком-то этапе они могут уже химически обособиться в виде молекул (углеводородов, смол), но быть еще диспергированными среди органической массы. Дальнейшей стадией будет уже пространственное обособление с последующей эмиграцией. Такое обособление облегчено, очевидно, в периферийных частях участка, занятого органическим веществом. Отсюда следует, что эмиграция подвижных органических компонентов из гомогенных масс углей, особенно гумусовых,

гораздо труднее и доступна лишь для максимально подвижных веществ. Это подтверждается относительно незначительным выходом битумоидов из гумусовых углей, при богатстве последних метаном.

Сказанное в полной мере относится и к углеводородам. Их новообразование с ростом глубин залегания прослеживается по многочисленным материалам — первые данные опубликованы Дж. Филиппи в Калифорнии (1965), затем М. Луи (M. Louis, 1966) для Парижского бассейна (рис. 20).

Обобщенная схема изменений сингенетических органических веществ осадочных толщ при катагенезе изображена на рис. 21.

На схеме прослеживается экстремальный характер изменений выхода битумоидов и содержания углеводородов в ходе катагенеза, что связано с явлениями дифференциации органических веществ, эмиграции подвижных компонентов и полимеризации других.

По подсчетам С. Г. Неручева и др., в углеводороды превращается в среднем около 10% сапропелевого органического вещества (ОСВ), соответственно при $ПК_3$ — 1%, $МК_X$ - 4%, $МК_3$ - 2%, $МК_{4+5}$ - 0,5%.

Изменения, наблюдаемые при катагенезе в составе дисперсных углеводородов, представляют особенно большой интерес. К ним относятся: появление в значительных количествах наиболее простых жидких углеводородов (C_5 — C_8) в древних отложениях (в молодых осадках они практически отсутствуют), снижение роли «нечетных» высших парафинов, снижение цикличности нафтенных углеводородов и некоторые другие. Эти факты (см. также гл. VIII) свидетельствуют о превращениях, идущих в углеводородной части дисперсных органических веществ, причем для таких превращений характерны новообразование наиболее простых компонентов, а также некоторый рост наиболее сложных.

Значительный интерес вызывают изменения в содержании и составе парафиновых углеводородов. Содержание суммы нормальных парафинов (C_{11} — C_{41}) в битумоидах растет при катагенезе от $ПК_3$ до $МК_{11}$ а затем падает: сначала идет обособление цепочечных радикалов, а затем — потеря их за счет эмиграции (В. К. Шиманский, 1976). Показатель нечетности высших парафинов закономерно уменьшается при катагенезе от 1,3—1,6 при

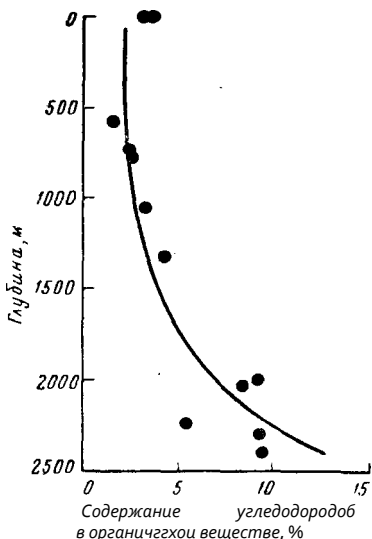


Рис. 20. Изменение содержания углеводородов в тоарских глинах («картонных сланцах») Парижского бассейна с глубиной залегания (по М. Луи)

МК* — МК₂ до 1,1 до МК_{4 + 5} (средние величины; Е. П. Шипте-нина, 1976), что соответствует материалам, изложенным в § 5 этой главы, и говорит о процессах новообразования парафинов преимущественно с четным числом атомов углерода в молекуле, протекавших на фоне общего преобразования органического вещества в стратифере.

Следствием и продолжением прогрессирующего новообразова-ния подвижных, преимущественно углеводородных компонентов органического вещества пород является дифференциация послед-него на подвижную и неподвижную части, отщепление подвижных компонентов от неподвижной массы, эмиграция подвижных орга-нических компонентов и возникновение паравтохтонных и алло-хтонных битумоидов.

Следует подчеркнуть принципиальную важность различия между паравтохтонными и аллохтонными битумоидами, с одной стороны, и порождающими их автохтонными органическими ком-понентами пород, с другой стороны, для геохимии нефти. Именно разделение этих веществ кладет начало н а ф т и д а м, т. е. нефтям, родственным им подвижным образованиям и продуктам их превращений. Начальной фазой существования нафтидов как самостоятельных природных тел является эмиграция части битумо-идов из материнских органических частиц. Первым членом гене-тического ряда нафтидов служат дисперсные паравтохтонные «битумоиды» в нефтепроизводящей породе. Нефти же, находя-щиеся в залежах, являются уже их производными.

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

Таким образом, надо признать важное значение особого при-родного образования — микропротонепфти. К сожалению, его изученность в настоящее время невелика. Работами С. Г. Неру-чева и других исследователей, применявших главным образом методику этого автора (см. § 4 этой главы), установлено довольно широкое распространение микропротонепфти, причем оно при-урочено к определенным толщам пород или к определенным (достаточно большим) глубинам развития той или иной толщи.

В Предкавказье, например, установлена микропротонефть в юрских, нижнемеловых, палеогеновых, миоценовых отложениях, тогда как в карбонатной толще верхнего мела, в плиоценовых отложениях она не обнаруживается. Так как почти во всех исследуемых образцах пород, в которых обнаруживаются адлохтонный и паравтохтонный битумоиды (микропротонефть), есть и автохтонное органическое вещество, определить состав первых (т. е. аллохтонных и паравтохтонных битумоидов вместе) можно лишь исходя из допущения наличия смеси обоих видов веществ.

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

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

$$* = \pm \bar{0} 1.100,$$

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

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

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

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

$$\gamma_{иал}'' \rightarrow \frac{100 C_{\mu} - D C_{авт}}{100 - \lambda},$$

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

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

a — содержание автохтонного битумоида в смеси.

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

Конечно, эти расчеты довольно приближенные, однако полученные величины *хорошо* увязываются с другими данными. Так,

¹ Необходимо, чтобы образцы, в которых определяется состав того и другого битумоида, были отобраны примерно с одинаковых глубин, иначе будут сказываться равления в степени катагенетического превращения автохтонного битумоида.

для майкопских отложений Предкавказья элементный состав битумоидов выражается следующими величинами (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что элементный состав аллохтонного битумоида (микронефти) практически не отличим от состава настоящей нефти.

Таблица 4

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

Битумоиды	С	Н	(О+эч-ю)
Автохтонные (среднее из 23 образцов)	80,06	11,19	9,17
Смешанные (среднее из 9 образцов)	82,96	12,07	4,96
Аллохтонные (расчетные данные)	85—87	12-13	0,5—2
Нефть	84—87	12—14	0,1—2

То же следует из расчетных данных по фракционному составу той же майкопской микронефти; она содержит до 80—95% масел, до 80% углеводов. Сходные картины получаются и во многих других случаях.

Интересно, что сходные различия между автохтонными и аллохтонными битумоидами отмечаются в изотопном составе углерода, причем аллохтонные (и паравтохтонные) битумоиды и по этому признаку очень близки к нефтям (В. С. Вышемирский и др., 1973).

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

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

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

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

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

$$\text{N} + \text{S} + \text{O} = 7\text{TГ} + \text{a}$$

где a , p , y — некоторые постоянные, находимые методом наименьших квадратов.

Наличие данной зависимости служит, по мнению А. Э. Конторовича, важнейшим диагностическим признаком нефтепроизводивших глинистых пачек. В зоне более глубокого погружения глинистых пород (2—4 км) это различие между периферийными и внутренними слоями глинистых пачек, по-видимому, стирается. Это может объясняться тем, что высокие давления и температуры способствуют общей интенсификации процессов эмиграции.

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

В карбонатных толщах, по данным С. Г. Неручева, признаки дифференциации сингенетичного органического вещества на микронефть и остаточные неподвижные компоненты наблюдаются лишь на глубинах значительно больших, чем в глинистых и песчано-алевритовых отложениях. Возможно, для эмиграции микронефти из участков ее генерации в карбонатных породах необходимы процессы интенсивного растрескивания и перекристаллизации последних.

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

С. Н. Белецкая и Г. М. Сырова разработали свой метод диагностики характера битумоидов, основанный на сравнении битумоидов в недробленых и дробленых образцах пород. Имеется в виду, что в недробленых породах определяются битумоиды, находящиеся в открытых порах, главным образом аллохтонные, а в дробленых — находящиеся также и в закрытых порах, преимущественно автохтонные.

Таблица 5

Характеристика дифференциации битумоидов в породах по сопоставлению дробленых и недробленых пород (по С. Н. Белецкой и Г. М. Сыровой)

$\wedge X B$	Н г э	Заключение о характере битумоидов
<1	<1	Остаточный автохтонный
<1	>1	П аравтохтонный
>1	<1	Смешанный
>1	>1	На 50% аллохтонный

Примечание. По данным авторов метода, о глубины погружения систематически изменяется общее ее содержание углеводородов в экстрактах, что отражает ход как превращений сингенетичных веществ, так и эмиграционных процессов («избыток» углеводородов фиксируется до среднего мезокаатенеза).

Для извлечения битумоида используется не только органический растворитель — хлороформ, но и углекислый газ. Определяется углеводородный состав битумоидов и берется соотношение состава битумоидов из недробленых (нд) и дробленых (д) образцов:

$$\mu_{XB} = \frac{\left(\frac{P+N}{A}\right)_{XB_{нд}}}{\left(\frac{P+N}{A}\right)_{XB_{д}}}; \quad \mu_{ГЭ} = \frac{\left(\frac{P+N}{A}\right)_{ГЭ_{нд}}}{\left(\frac{P+N}{A}\right)_{ГЭ_{д}}},$$

где μ_{XB} — углеводородная характеристика хлороформного битумоида (экстракта);

P — содержание в экстракте парафиновых углеводородов;

N — содержание в экстракте нафтеновых углеводородов;

A — содержание в экстракте ароматических углеводородов;

Кг. э — углеводородная характеристика газового экстракта.

Генетическая характеристика битумоидов и состояния миграционных процессов дается на основе перечисленных параметров по схеме в табл. 5.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГИДРОГЕОХИМИЯ

Органическая гидрогеохимия занимается изучением органических веществ, растворенных в подземных водах. В подземных водах встречается очень много самых разнообразных органических соединений. Часть их находится в растворе в ионной, часть в молекулярной, часть в коллоидной форме.

В целом распространение и состав органических веществ, растворенных в подземных водах, сравнительно слабо изучены; их изучение сопряжено с очень большими аналитическими затруднениями, так как содержание их, как правило, весьма мало, а состав сложен. Между тем, исследование растворенных в подземных водах органических веществ представляет очень большой интерес. В первую очередь оно имеет значение для геохимии нефти, для познания процессов нефтеобразования и нефтенакпления, для поисков нефти. Кроме того, с органическими компонентами подземных вод связаны процессы миграции некоторых металлов (в виде металло-органических комплексов), дающих иногда рудные концентрации, а также лечебные качества некоторых минеральных вод (например, трускавецкой «Нафтуси»),

При изучении органических компонентов подземных вод применяются разные методики анализа, дающие значительно различающиеся результаты. К настоящему времени накопилось уже довольно много сведений, имеющих существенное значение, но дать столь же полную и объективную характеристику органических веществ в жидкой фазе стратисферы, какая возможна для соответствующих компонентов твердой фазы (пород), еще нельзя.

§ 1. Количественное распределение и состав органических веществ в подземных водах

Общее количество растворенных органических веществ можно определять по содержанию в водах органического углерода C_{org} . Систематические определения общего содержания органических веществ и органического углерода пока не проводились.

Наибольшее число данных по общему содержанию органических веществ в подземных водах получено институтом ВСЕГИНГЕО. Обобщение этих результатов проведено В. М. Швецом (Швец, 1973; Кирюхин, Мелькановицкая, Швец, 1976). Ниже приводятся некоторые материалы из этих сводок.

Общее количество органических веществ в водах наиболее полно выражается суммой органического углерода $C_{\text{орг. общ}}$ трех основных классов органических соединений: 1) нелетучих $C_{\text{орг. нелет.}}$; 2) летучих нейтральных и основных $C_{\text{орг. лет. нейтр.}}$; 3) летучих кислых $C_{\text{орг. лет. кисл.}}$. Такое выражение общей суммы воднорастворенных органических веществ показывает, что при определении лишь $C_{\text{орг. нелет.}}$ учитывается незначительная часть (7—22%) всех органических компонентов вод, тогда как основную их долю составляют летучие соединения (жирные кислоты, эфиры, спирты, ароматические углеводороды, амины и др.).

Средние содержания (в мг/л) органических компонентов в подземных водах (как суммарные, так и отдельных важнейших в количественном отношении компонентов) по данным около 1500 определений, проведенных во ВСЕГИНГЕО, приводятся в табл. 6 (по В. М. Швецу, 1970, 1976).

Таблица 6

Органические вещества	Воды				
	грунто- вые	межпласто- вые вне нефтяных и газовых месторожде- ний	приконтурные, месторождений		
			нефтяных	газовых	газокон- денсатных
Сорг. нелет.	3,6	4,1	26,5	7,6	58,6
Сорг. лет- нейтр.	21,1	34	95	5,5	267
Сорг. лет- кисл.	2,7	10,4	250	22	500
Сорг* общ.	27,4	48,5	370	35	826
1^орг.	0,3	1,2	1,2	0,7	—
Жирные кислоты (лету- чие с водяными парами)	6,7	60	510	44	959
Органические кислоты (прямой метод)	6,7	26	487	44,7	1096
Фенолы	1,1	1,2	3	2,4	

Как видно из табл. 6, наиболее обогащены органическими веществами приконтурные воды нефтяных и особенно газоконденсатных месторождений, в которых даже средние содержания суммы органических компонентов, а также органических кислот достигают порядка 1 г/л.

Благодаря работам О. П. Абрамовой (Я. А. Ходжакулиев и др., 1972) и других исследователей выявляется зависимость содержания органических веществ в водах от глубины и температуры. По-видимому, значительное влияние оказывают также обогащенность органическим веществом вмещающих пород и характер последнего.

По материалам А. С. Зингера и А. К. Жутовт выявляется также зависимость состава органических компонентов подземных вод от типа соответствующих составляющих в породах (гумусовый, сапропелевый) и степени их катагенеза.

Если не считать максимальных содержаний органических веществ в ограниченно распространенных приконтурных водах нефтяных месторождений, а принять среднюю величину концентрации $C_{орг. общ}$ равной 50 мг/л, то количество органического углерода в подземных водах пятикилометровой зоны стратисферы по подсчетам В. М. Швеца составит $2,5 \cdot 10^{12}$ т. Это количество соизмеримо с органическим углеродом, Мирового океана, почв, торфов и углей и значительно уступает лишь содержанию $C_{орг}$ в осадочных породах.

Как следует из табл. 6, количественно преобладающими органическими компонентами вод являются различные органические кислоты, в первую очередь жирные и преимущественно летучие, т. е. низкомолекулярные. Среди них по данным А. С. Зингера преобладают муравьиная, уксусная, пропионовая.

Все органические кислоты присутствуют в водах главным образом в форме анионов и солей (мыл). Поэтому на их растворимость, а следовательно, и на концентрацию в подземных водах и рассолах оказывает большое влияние катионный состав последних. Вследствие этого органических анионов значительно меньше в водах и рассолах, богатых кальцием. Особенно это относится к высокомолекулярным (относительно) компонентам, так как соли высокомолекулярных кислот и щелочноземельных металлов вообще мало растворяются в воде.

Кроме жирных кислот, встречаются нафтеновые, гуминовые, уроновые, аминокислоты и др.

Количественно небольшую, но интересную (в нефтепоисковом отношении) группу органических веществ подземных вод составляют фенолы и их производные (феноляты и др.). Часть их при анализе попадает в летучую, часть в нелетучую фракции органического вещества. Содержание фенолов и их производных по имеющимся (возможно, весьма неполным) данным достигает десятков миллиграммов на литр. Из других кислородных соединений зафиксированы эфиры и спирты.

Общее содержание органического азота в подземных водах обычно не превышает единиц миллиграммов на литр. Суммарное содержание аминокислот в исследованных водах достигает нескольких миллиграммов на литр, в их составе имеются серин, фреонин, фенилаланин, глютаминовая кислота и некоторые другие (Э. Дегенс).

А. С. Зингером было изучено также распространение в подземных водах органического фосфора и серы. Содержания органического фосфора в подземных водах Нижнего Поволжья оказались равными десятым долям, а иногда единицам миллиграммов на литр.

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

§ 2. Жидкие углеводороды, растворенные в подземных водах

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

занимают очень скромное место.

Растворимость жидких углеводородов в дистиллированной воде при температуре 20° С следующая (в г/кг): пентана — 0,36, н-октана — 0,014, циклогексана — 0,08, бензола — 1,865,

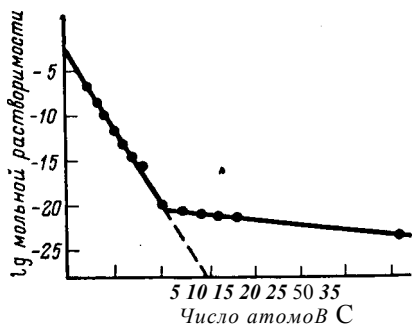
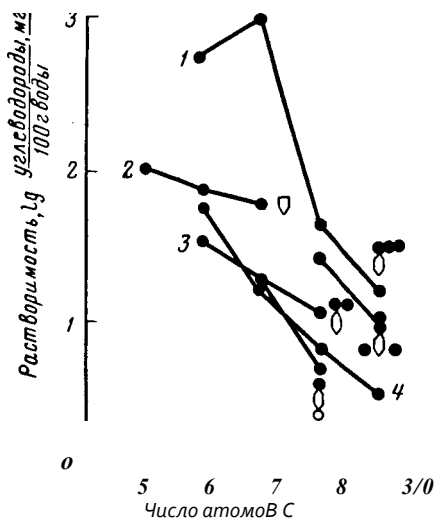


Рис. 22. Растворимость различных углеводородов в воде (по Е. И. Парнову, Л. Л. Польстер и др.):

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

Рис. 23. Растворимость н-парафинов в воде при температуре 25 °С (по Э. Бейкеру)

мезитилена — 0,02 (М. Ф. Двали, 1963). С повышением температуры растворимость, например, бензола возрастает (в г/кг): при 20° С она равна 1,865, при 107° С — 5,07, при 300° С — 146, т. е. при 300° С растворимость в 84 раза больше, чем при 20° С.

Результаты обширных исследований растворимости ряда углеводородов в воде при разных температурах были опубликованы А. И. Гусевой, Е. И. Парновым и др. в 1967 г. Растворимость различных углеводородов по этим авторам показана на графике (рис. 22). По данным К. Мак Олиффа (1970), растворимость разветвленных парафинов при равном углеродном числе больше, чем нормальных.

Исследованиями М. Ф. Двали и М. И. Гербер установлено, что растворимость жидких углеводородов в воде значительно повышается в присутствии некоторых органических соединений, например мыл жирных кислот, особенно с длинной углеродной цепью.

При этом наблюдается коллоидная растворимость. В коллоидных растворах, где мицеллы образуются из молекул электролитов с длинной углеродной цепью (в опытах брали олеат и стеарат натрия), растворимость углеводов увеличивается в десятки и сотни раз. В водном растворе, содержащем 0,26 моль/л олеата натрия, при температуре 25° С растворяется более 10 г/л масляной фракции нефти.

Ф. Фрэнксом, а также Е. Пиком и Дж. Ходсоном установлена сравнительно хорошая коллоидная растворимость высших парафинов в воде. Э. Бейкер суммировал ряд данных о растворимости в воде парафиновых углеводов в виде диаграммы (рис. 23). На ней видно, что закономерность изменения растворимости парафинов с увеличением их молекулярной массы, начиная с C_{10} , совершенно меняется; это связано, очевидно, с переходом от истинной растворимости к коллоидной. Высшие парафины, по-видимому, также могут служить солюбилизаторами других углеводов (дополнительно к кислотам, мылам и др.).

Важное значение для геохимии нефти имеет не только растворимость углеводов в воде, но и взаимная растворимость воды и углеводов.

Сведений о распространении в подземных водах растворенных жидких углеводов пока довольно мало. Имеющиеся данные относятся главным образом к ароматическим углеводородам ряда бензола и в первую очередь к самому бензолу. Бензол содержится в водах нефтегазовых отложений в количествах от сотых долей до единиц миллиграммов на литр, причем распространение его хорошо увязывается с нефтеносностью.

А. А. Карцевым, С. Г. Мелькановицкой и другими было исследовано распространение гомологов бензола в водах нефтегазовых пластов ряда районов. Оказалось, что в воде, где имеется бензол, как правило, есть и его гомологи, причем содержание их суммы того же порядка, что и содержание бензола. Прослеживается также определенная (положительная) связь содержания гомологов бензола в пластовых водах с нефтеносностью.

Гомологи бензола в подземных водах представлены в основном т о л у о л о м : его растворимость того же порядка, что и растворимость бензола (примерно в 2—3 раза меньше).

Сравнительно недавно С. Г. Мелькановицкой, В. М. Швецом и Е. Л. Быковой, применившими газо-жидкостную хроматографию, в подземных водах были обнаружены ксилолы и этилбензол.

Исследования нахождения в подземных водах высших аренов, нафтеновых и парафиновых (выше C_5) углеводов начались лишь в последние годы (В. Ф. Козлов и др., 1976; А. Э. Конторович, 1976), тоже на базе газо-жидкостной хроматографии и отчасти ультрафиолетовой спектроскопии. По данным А. Э. Конторовича, насыщенные составляют примерно половину всех водно-растворенных углеводов, а среди насыщенных — 30—60% парафиновых структур.

§ 3. Происхождение и превращения органических веществ, растворенных в подземных водах

Происхождение органических компонентов подземных вод различно. Некоторое количество растворенных органических веществ попадает в подземные воды при формировании последних в свежих морских отложениях за счет морской воды (или вод других водоемов седиментации). В нормальной морской воде содержится в среднем около 1,5 мг/л растворенного органического углерода (Е. А. Романкевич, 1977), в том числе около 0,5 мг/л липидов (в т. ч. 60% углеводов), а также аминокислоты и другие компоненты. Во внутренних морях и особенно в заливах и лагунах концентрация органических веществ обычно выше, чем в океанической воде (иногда достигает десятков миллиграммов на литр). Источником большинства известных в подземных водах классов органических соединений, вероятно, были морская вода и ее дериваты.

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

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

Интересно, что углеводороды как ряда бензола, так и низшие парафины (пентан, гексан) отсутствуют в морских и других поверхностных водах и появляются в подземных водах, залегающих на значительных глубинах. Углеводороды могут попадать в подземные воды из вмещающих пород (основная часть) и возникать в самих водах из органических соединений, в частности за счет декарбоксилирования карбоновых кислот и аминокислот. Таким образом, некоторые химические превращения органических компонентов, уже растворенных в подземных водах, могут вести к образованию углеводородов, которые в дальнейшем могут участвовать в нефтенакоплении.

Некоторые данные говорят о значительно!« постоянстве отдельных компонентов растворенного органического вещества подземных

вод, унаследованных от морской воды. Так, Э. Дегенс, Дж. Хант и их сотрудники сообщали, что количественные соотношения между различными аминокислотами, найденными в подземных водах отложений различного возраста, вплоть до палеозойских, практически не отличаются от тех, которые устанавливаются в морской воде. Этот факт указывает на преимущественно морской генезис исследованных подземных вод.

Несколько иная картина вырисовывается для жирных кислот. В морской воде наблюдается резкое преобладание жирных кислот с четными числами атомов углерода в молекуле над жирными кислотами с нечетными количествами атомов углерода, т. е. «четных» кислот над «нечетными» (обратное тому, что наблюдается для парафиновых углеводородов в молодых осадках — см. гл. III). Примерно то же можно заметить у жирных кислот в современных осадках, тогда как в древних отложениях и особенно в водах древних отложений видно сглаживание количественных различий в содержании «четных» и «нечетных» жирных кислот. Это выравнивание в пользу «нечетных» молекул происходит в общем параллельно и аналогично выравниванию в пользу «четных» молекул у парафиновых углеводородов в породах (см. гл. III). Такое явление свидетельствует о том, что жирные кислоты в подземных водах, поступают ли они туда непосредственно из воды моря (при седиментации) или из пород (в конечном счете тоже из моря), постепенно преобразуются, и относительно накапливаются жирные кислоты с нечетным числом атомов углерода.

Рост и изменения состава органической составляющей подземных вод за счет вещества осадочных пород при катагенезе подтверждается материалами ряда новейших исследований. По данным А. С. Зингера и А. К. Жутовт в процессе катагенеза происходит замещение в составе растворенного органического вещества спиртов и эфиров жирными кислотами. По наблюдениям А. Э. Конторовича в водах мезозойские отложения Западной Сибири в составе нафтенно-парафиновой фракции растворенных органических компонентов до глубин около 2,5 км прослеживается преобладание нафтеновых структур, а глубже 2,5 км оно прекращается. Это находится в соответствии с тем, что наблюдается для пород (см. гл. III).

§ 4. Об органической составляющей горных («порowych») растворов

Изучение органической составляющей горных («порowych») растворов, т. е. связанных вод в коллекторах и вод, находящихся в глинистых и других водоупорных породах, получаемых из пород при помощи отжима под прессом, представляет значительный интерес для геохимии нефти, так как это вещество можно рассматривать в какой-то мере как промежуточную форму между органическими компонентами осадочных пород и пластовых вод и как элемент процесса миграции нефти из мест ее образования.

Первые материалы по этому вопросу были опубликованы в 1969 г. (А. А. Карцевым, О. П. Абрамовой и М. Я. Дудовой).

В последующем получена уже значительная информация по содержанию и составу органических веществ в горных растворах (А. А. Карцев и др., 1973; В. Ф. Козин и др., 1975; и т. д.).

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

Обращает на себя внимание, что в породах, подвергшихся значительному катагенезу, концентрация органического углерода в горных растворах возрастает.

Что касается состава органических компонентов горных растворов, то пока в них обнаружены органические кислоты, в том числе летучие, фенолы, азотистые соединения, углеводороды.

ГЛАВА V

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТЕЙ

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

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

В данной книге состав нефтей рассматривается с точки зрения геохимии.

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

Всего из нефтей выделено и идентифицировано более 800 индивидуальных химических соединений.

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

§ 1. Элементный и изотопный состав нефтей

Элементный состав нефтей характеризуется обязательным наличием пяти химических элементов — углерода, водорода, кислорода, серы и азота, при резком количественном преобладании первых двух. Содержание углерода колеблется в пределах 83—

87%, водорода 12—14% (массы), причем эти колебания не имеют большого значения. Максимальное содержание остальных трех элементов может в сумме доходить до 5—8% (главным образом за счет серы), но обычно оно гораздо меньше. Нефти, содержащие 1% кислорода и 2% органической серы, на 30—40% состоят из неуглеводородных соединений.

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

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

для изотопов углерода

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

для изотопов серы

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

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

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

Соответствующие величины, характеризующие изотопный состав четырех важнейших химических элементов в нефтях, приводятся в табл. 7.

Т а б л и ц а 7

Изотопный состав углерода, водорода, серы и азота в нефтях
(по данным монографии «Стабильные изотопы в геохимии нефти»,
1974 г. и другим источникам)

Величина приращения	Пределы колебания, %	Величина приращения	Пределы колебания, %
$\delta^{13\text{C}}$ $\delta^{34\text{S}}$	— 22 — — 33 — 22 — +26	$\delta^{15\text{N}}$ $\delta^2\text{H}$	2-12 1-13

Примечание. Величины б даны в соответствии с общепринятыми стандартами (для C—PDB, т. е. углерод карбоната кальция окаменелости *Belemnite americana* позднемелового возраста из формации пи-ди, Южная Каролина, США; для S—метеоритная сера; для N—атмосферный азот).

Изотопный состав элементов для разных компонентов одной и той же нефти неодинаков. На рис. 24 изображен изотопный состав углерода различных фракций нефти (включая растворенные в нефти углеводородные газы). Нетрудно видеть, что самые низкокипящие фракции характеризуются «облегченным» изотопным составом углерода, а начиная с температуры кипения несколько выше 100°C содержание тяжелого стабильного изотопа углерода постепенно снижается с дальнейшим повышением температуры выкипания фракций; однако выше 450°C отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ снова растет.

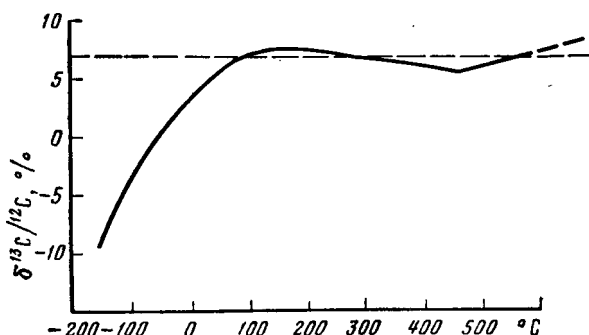


Рис. 24. Обобщенная схема изотопного состава углерода различных фракций нефти и углеводородных газов (по С. Силверману) (S. Silverman, 1971)

Различия в изотопном составе наблюдаются и для отдельных классов соединений (например, ароматические в общем богаче ^{13}C , чем парафины) и даже для отдельных индивидуальных соединений.

§ 2. Групповой и индивидуальный химический состав нефтей

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

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

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

В свою очередь, каждый из этих трех классов неоднороден.

Парафины (общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) делятся на нормальные и разветвленные (парафины изостроения, изопарафины); нафтены — на пентанафтены и гексанафтены, а также на мононафтены (с одним циклом; общая формула C_nH_{2n}) и полинафтены (с несколькими циклами; общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ или $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$); ароматические углеводороды делятся на моноарены (бензол и его гомологи $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$) и полиарены ($\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$; $\text{C}_n\text{H}_{2n-18}$; $\text{C}_n\text{H}_{2n-24}$). Кроме того,

существуют гибридные нафтенно-ароматические углеводороды, содержащие циклы различного типа.

Обычно в нефтях с увеличением температуры кипения фракций содержание парафинов убывает, содержание нафтен в общем возрастает до температур 300—400° С (газойлевые и соляровые фракции), причем мононафтенны постепенно заменяются полинафтенами; содержание аренов (включая нафтенно-арены) и их цикличность тоже возрастают, достигая максимума в наиболее высококипящих фракциях. На рис. 25 можно видеть иллюстрацию сказанного на примере одной нефти.

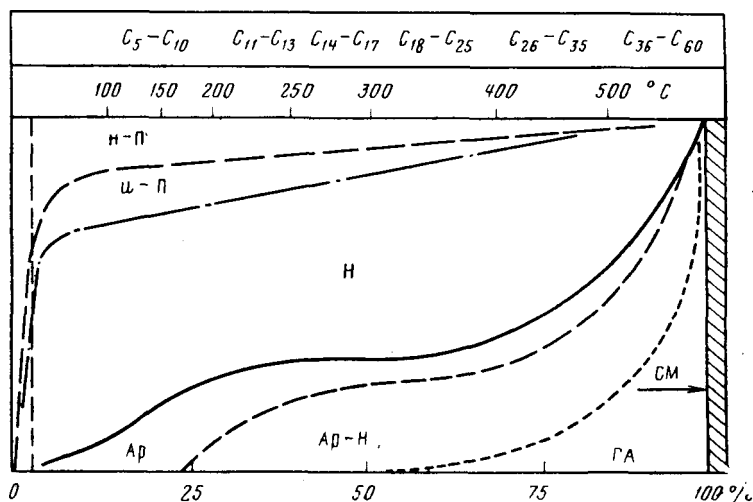


Рис. 25. Групповой углеводородный состав различных фракций нефти

Весьма специфичную часть углеводородного состава нефтей образуют твердые углеводороды, находящиеся в кристаллическом состоянии, обозначаемые часто как «парафин» или «парафин и церезин». Общее содержание твердых углеводородов в нефтях различно: чаще оно до 10—15%, но иногда бывает значительно выше — до 40 и даже больше.

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

Некоторые сведения о классах углеводородов, содержащихся в нефтях, приводятся в табл. 8.

Из числа других классов и подклассов углеводородов в нефтях выделяется несколько, которые М. А. Бестужев предложил называть 4-«преобладающими»: это — парафины нормальные, парафины разветвленные, нафтенны моноциклические. В составе этих подклассов встречаются индивидуальные соединения с макси-

Т а б л и ц а 8

Классы углеводородов в нефтях

Класс углеводородов	Гомологический ряд	Структура	Число идентифицированных индивидуальных соединений *
Нормальные парафины (н-алканы)	$C_{n}H_{2n+2}$		45
Парафины изостроения (изоалканы)	$C_{n}H_{2n+2}$	-ч	88
Нафтенy моноциклические <•	СлНап	00	89
Нафтенy бициклические		00	25
Нафтенy три- и полициклические	$C/H_{гп-}^{\wedge}в.в)$	0000	9
Арены моноциклические	$C_{п}H_{2п-в}$	0 1	57
Арены бициклические	$C_{гe}H_{2л-12}(14)$	00	57
Арены тр ициклические	$C_{п}H_{2л-14}(1в)$	0»	21

* По М. А. Бестужеву.

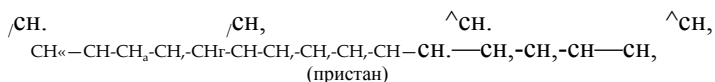
мальными концентрациями (целые проценты) в нефтях. По данным М. А. Бестужева (1966), таких углеводородов, содержание каждого из которых достигает более 1% на нефть, насчитывается около двадцати.

Как следует из табл. 8, общее число идентифицированных в нефтях индивидуальных углеводородов достигает уже 425.

Из всех классов углеводородов нефти в отношении индивидуального состава к настоящему времени лучше других изучены парафины (А. А. Петров, 1974). В табл. 9 дается список парафиновых углеводородов, идентифицированных в бензине одной нефти (шугуровская, весьма богатая вообще парафиновыми и, в частности, н-парафинами), с указанием количественного содержания.

В керосинах нефти Понка идентифицированы следующие парафиновые углеводороды (табл. 10).

Среди разветвленных парафинов особенный интерес для геохимии нефти представляют изопреноидные углеводороды, обладающие специфической структурой, характерной для биохимических компонентов. Критерием для отнесения углеводородов к изопреноидному типу служит правильное чередование боковых метильных групп в основной углеродной цепи, независимо от числа атомов углерода в молекуле (А. А. Петров, 1974). Следовательно, изопреноидная структура имеет такой вид:



Продолжение табл. 8

Класс углеводородов	Гомологический РЯД	Структура	Число идентифицированных индивидуальных соединений *
Арены полициклические	СлНгя-24		10
Нафтено-ароматические	С _п Нг _{га} -8 и др.		24

* По М. А. Бестужеву.

Таблица 9

Парафиновые углеводороды C₅—C₉, идентифицированные в нефти
(шугуровская нефть, по Урманчееву и др., 1961)

Углеводород	Формула	Содержание, на бензин
н-пентап	C ₅ H ₁₂	10,15
н-гексан	C ₆ H ₁₄	5,55
н-гептан	C ₇ H ₁₆	7,30
н-октан	C ₈ H ₁₈	8,23
н-нонан	C ₉ H ₂₀	2,89
Итого н-парафины		34
2-метилбутан	CH ₃ C ₄ H ₁₀	5,43
2-метилпентан	CH ₃ C ₅ H ₁₂	3,59
2-метилгексан	CH ₃ C ₆ H ₁₄	1,47
2-метилгептан	CH ₃ C ₇ H ₁₆	2,40
2-метилоктан	CH ₃ C ₈ H ₁₈	0,72
3-метилпентан	CH ₃ C ₅ H ₁₂	2,39
3-метилгексан	CH ₃ C ₆ H ₁₄	3,08
3-метилгептан	CH ₃ C ₇ H ₁₆	0,72
3-метилоктан	CH ₃ C ₈ H ₁₈	1,30
4-метилгептан	CH ₃ C ₇ H ₁₆	1,56
4-метилоктан	CH ₃ C ₈ H ₁₈	1,04
3-этилпентан	C ₂ H ₅ C ₅ H ₁₂	0,75
3-этилгексан	C ₂ H ₅ C ₆ H ₁₄	0,37
4-этилгептан	C ₂ H ₅ C ₇ H ₁₆	0,35
2,2-диметилбутан	(CH ₃) ₂ C ₄ H ₁₀	0,27
2-диметилпентан	(CH ₃) ₂ C ₅ H ₁₂	0,13
2,2-диметилгептан	(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₆	0,57
2,3-диметилбутан	(CH ₃) ₂ C ₄ H ₁₀	1,28
2,3-диметилпентан	(CH ₃) ₂ C ₅ H ₁₂	0,42
2,3-диметилгексан	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₄	0,50
2,4-диметилпентан	(CH ₃) ₂ C ₅ H ₁₂	0,13
2,4-диметилгексан	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₄	1,03
2,5-диметилгексан	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₁₄	0,26
2,6-диметилгептан	(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₆	2,02
4,4-диметилгептан	(CH ₃) ₂ C ₇ H ₁₆	0,37
2,3,5-триметилгексан	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₁₄	0,25
2,4,5-триметилгексан	(CH ₃) ₃ C ₆ H ₁₄	0,29
Итого парафины изостроения		32

Таблица 10

Парафиновые углеводороды C₁₂—C₁₅, идентифицированные
в керосиновой фракции нефти Понка-Сити

Углеводород	Формула	Углеводород	Формула
н-додекан	C ₁₂ H ₂₆	н-гексадекан	C ₁₆ H ₃₄
н-тридекан	C ₁₃ H ₂₈	н-гептадекан	C ₁₇ H ₃₆
н-тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	2,6,10-триметилундекан	C ₁₄ H ₃₀
н-пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	2,6,10-триметилгексадекан (фарнезан)	C ₁₅ H ₃₂

Самый низкомолекулярный изопреноид, найденный в нефти, — 2,6-диметилгептан C_9H_{20} , а всего идентифицировано в нефтях уже более 24 изопреноидов. Общее их содержание в нефти нередко составляет несколько процентов (до 9%, А. А. Петров, 1974). Максимумы приходятся на следующие три углеводорода: фарнезан (2,6,10-триметилдодекан) $C_{15}H_{32}$; прнстан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан) $C_{19}H_{40}$; фитан (2,6,10,14-тетраметилгексадекан) $C_{20}H_{42}$.

Содержание этих изопреноидов (каждого) составляет целые проценты (на нефть). Известны содержания фитана до 3% (т. е. на 1 т нефти приходится 30 кг фитана), это чрезвычайно высокие концентрации для индивидуальных компонентов.

§ 3. О методах исследования углеводородного состава нефтей

За последние полвека наибольшее число данных о групповом углеводородном составе нефтей было получено тремя методами анализа: анилиновым, структурно-групповым методом (n — <2 — M) и хроматографическим; каждый из этих методов дает несколько различающиеся результаты. При этом надо иметь в виду, что методика анализов разрабатывалась не для геохимических, а для технологических целей.

А н и л и н о в ы й м е т о д (точнее метод «анилиновых точек»), долгое время господствовавший в СССР, основан на определении температур (точек) растворения узких фракций нефти в анилине. Эти температуры определяются до и после удаления ароматических углеводородов (деароматизации фракций) серной кислотой. При помощи особых коэффициентов по разности значений анилиновых точек до и после деароматизации устанавливается содержание ароматических углеводородов, а по значению анилиновой точки деароматизированной фракции — содержание нафтенов и парафинов. Результаты анализа нефти анилиновым методом даны в табл. 11.

Схематически данные табл. 11 показаны на рис. 26, который дает представление также о распределении классов углеводородов по фракциям для нефти обычного состава.

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

Т а б л и ц а И

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

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

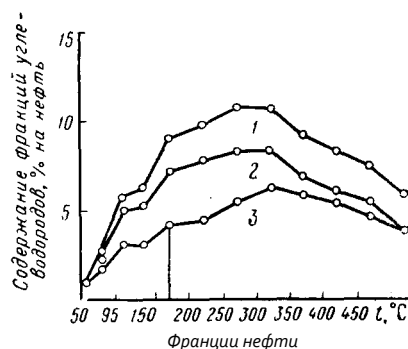
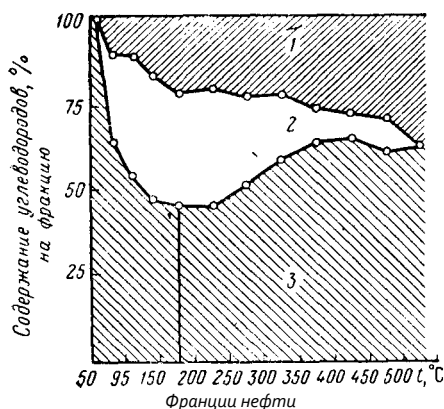


Рис. 26. Групповой углеводородный состав нефти по данным анализа анилиновым методом
(майкопская свита месторождения Карабулак)

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

Все это заставляет считать анилиновый метод пригодным для исследования лишь светлых фракций нефтей, выкипающих при температуре не выше 300° С.

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

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

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

Т а б л и ц а 12

Структурно-групповой углеводородный состав нефти
(месторождение Озексуат), определенный по методу $n — L — M$ (пример)

Температура выкипания фракций, °С	Доля углерода, содер- жащегося в структурах, %			Температура выкипания фракций, °С	Доля углерода, содер- жащегося в структурах, %		
	аромати- ческих	нафте- новых	парафи- новых		аромати- ческих	нафте- новых	парафи- новых
200—250	13,5	6,1	80,4	400—450	8,5	25,5	66,0
250-300	14,7	12,8	72,5	450—500	10,5	30,5	59,0
300-350	13,0	9,0	78,0	500—550	12,0	23,0	65,0
350-400	9,0	20,0	71,0				

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

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

Третий метод анализа углеводородного состава нефтей — х р о м а т о г р а ф и ч е с к и й. По данному методу в столб силикагеля или другого адсорбента заливают раствор нефтяной фракции в петролейном эфире, затем проводят последовательную десорбцию (элюирование) этой фракции при помощи петролейного эфира, бензола, спиртобензола. При этом поступают сначала «месь парафиновых и нафтенных углеводородов, затем ароматические с различным числом колец, и наконец, смолистые вещества. Характеристика дробных десорбируемых фракций после удаления растворителей дается на основе определения коэффициента ре-фракции.

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

Т а б л и ц а 13-

Групповой углеводородный состав нефти,
определенный хроматографическим методом (пример)

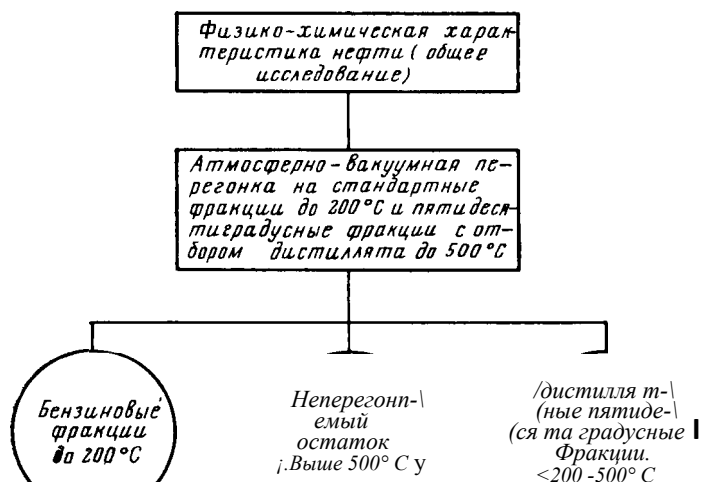
Температура кипения фракций, °С	Выход, % на нефть	Содержание углеводородов, %		
		парафиново- нафтеновых	легких ароматиче- ских	тяжелых ароматиче- ских
Начало кипения — 200	25,1	87	И	9
200—250	7,5	80	7	23
250—300	8,1	70	30	
300—350	8,3	67	6	27
350—400	7,0	59	10	30
400—450	8,0	56	13	30
450—500	9,0	50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

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

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

Хроматографический метод в последнее время нашел широкое применение для анализа керосиновых и масляных фракций нефтей в СССР (по схеме ВНИИ НП), однако, как отмечено, его использование в геохимических целях недостаточно эффективно. Существенно меняется положение в тех случаях, когда хроматографический анализ дополняется анализом по методу *n — й — М* и некоторыми другими определениями (рис. 27).

Из общей массы парафиново-нафтеновых или одних парафиновых углеводородов карбамидным методом, т. е. при помощи комплексообразования с карбамидом (мочевинной), могут быть выделены нормальные — неразветвленные парафины. Таким путем нормальные парафиновые углеводороды (и вообще неразветвленные цепные углеводородные структуры) могут быть отделены от разветвленных. Количественные соотношения между нормаль-



Определение группового состава методом анильных точек

В каждой фракции: 1) определение структурно-группового состава, 2) При более детальном исследовании-хроматография на двойном сорденте

Проматографические фракции [ароматических углеводородов]

Ароматов 1) графическая фракция 2) метаново-нафтеновых углеводородов

(Нормальные \ Изометано-метано-1 (высшие и нартельные углеводороды) \ новые углеводороды \ Зорооб/

1) Определение структурно-группового состава
2) Выделение нормальных метановых углеводородов карбамида

Рис. 27. Унифицированная схема исследования нефтей (ВНИИ НП, 1966)

ными и разветвленными парафинами представляют немалый интерес для геохимии нефти. Для высших фракций карбамидный метод уже не дает удовлетворительных результатов и заменяется молекулярной масс-спектроскопией.

«Руководством по анализу нефтей» (1966 г.) для геохимических целей в качестве унифицированной схемы исследования углеводородного состава нефтей рекомендована схема ВНИИ НП (рис. 27). В этой схеме предусматривается комбинированное применение всех рассмотренных выше методов анализа углеводородов. Недостаток исследований по этой схеме — термическое воздействие на малоустойчивые компоненты, поскольку обязательным элементом схемы является температурное фракционирование нефти.

Помимо рассмотренных методов анализа группового углеводородного состава нефтей для более детальных геохимических исследований применяется и ряд других. Так, при помощи дегадирования над платиной проводится разделение пента- и гексанафенов, при помощи термической диффузии выделяются нафены с различным числом колец.

При анализе индивидуального углеводородного состава нефтей (бензинов в первую очередь) основное значение имеет метод газожидкостной хроматографии, а также метод молекулярной масс-спектропии.

При изучении твердых углеводородов, помимо упомянутых уже методов, применяют электронную микроскопию, рентгеноанализ и др.

§ 4. Неуглеводородные компоненты нефтей

Количественные соотношения между углеводородами и неуглеводородными соединениями в разных нефтях могут быть различными, причем вторые иногда составляют значительную, даже преобладающую, часть нефти, но во всех случаях сосредоточены преимущественно в высших фракциях (рис. 28).

Из неуглеводородных компонентов нефтей известны кислородные, сернистые, азотистые соединения, также смолы и асфальтены, содержащие и кислород, и серу, и азот, но с не вполне ясной химической природой. Имеются и некоторые другие элементарно-органические соединения, но характер их тоже пока не совсем ясен.

Из кислородных соединений в составе нефтей, если не считать смол и асфальтенов (см. ниже), главное значение имеют нафтеновые кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{COOH}$ ($n = 5; 6; 9$). Содержание их в нефтях колеблется от следов до 3% (нафталанская лечебная нефть). Кроме нафтеновых кислот, в некоторых нефтях присутствуют в небольших количествах ароматические, нафтеново-ароматические гибридные, жирные (идентифицировано более 30) и, наконец, так называемые асфальтогеновые кислоты (оксикислоты). Среди нафтеновых кислот известны как моноциклические,,.

так и полициклические, как пентанафтенновые, так и гексанафтенновые.

В количествах, примерно на один порядок меньших содержания нафтеновых кислот, в нефтях присутствуют фенолы. Установлены также кетоны, в том числе циклические, например флуоренон.

Имеются нефти с различным содержанием серы. Наряду с огромной массой практически бессернистых нефтей (менее 0,2%)

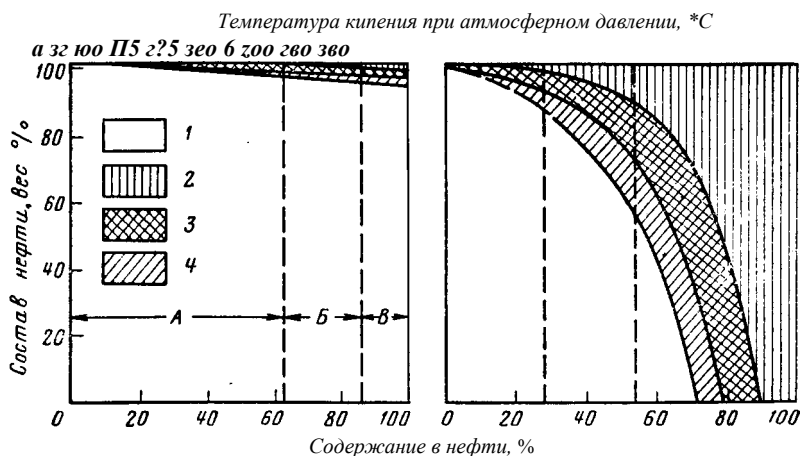


Рис. 28. Соотношение углеводородных и неуглеводородных компонентов в различных нефтях (по Х. Смит)

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

А — атмосферные условия; Б — условия вакуума; В — остаток от прямой перегонки нефти.

1 — углеводороды; 2 — азотистые соединения; 3 — сернистые соединения; 4 — кислородные соединения

существует очень много сернистых и высокосернистых (более 1 %) и в том числе содержащих даже более 10% серы. По данным О. А. Радченко, в суммарной мировой добыче до 1960 г. нефти, содержащие более 1% серы, составляли 37% (после того их доля еще возросла).

Главная часть серы в нефтях связана со смолами. Кроме серы в смолисто-асфальтеновой фракции, в нефтях известны следующие формы серы: 1) элементарная сера, находящаяся в виде коллоидного раствора (до 1% нефти); 2) сероводород; 3) меркаптаны; 4) алифатические сульфиды и дисульфиды; 5) нафтеновые сульфиды, в том числе полициклические; 6) ароматические сульфиды, в том числе также полициклические; 7) тиофены, бензотиофены и некоторые другие.

Остальная часть серы приходится на долю сложных сернистых соединений не вполне ясного строения, в частности типа смол; по-видимому (судя, в том числе и по продуктам перегонки),

главнейшая часть серы там входит в т и о ф е н о в ы е циклы — пятичленные кольца с двумя двойными связями. По данным М. А. Бестужева, в тιοфеновых (включая бензотиофеновые) структурах находится до 90% серы некоторых нефтей.

Некоторые сведения о классах сернистых соединений, идентифицированных в нефтях, приводятся в табл. 14.

Как вытекает из табл. 14, общее число идентифицированных в нефтях индивидуальных органических соединений серы — около 250.

Содержание сернистых соединений увеличивается с повышением температуры кипения нефтяных фракций. При температурной разгонке некоторые сернистые соединения разлагаются с образованием простых, вследствие чего повышается сернистость легких фракций. Для познания природных сернистых компонентов нефтей гораздо полезнее вакуумная разгонка.

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

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

$$\frac{Ж}{Г \sim 32},$$

где $г$ — содержание сернистых соединений в данной фракции нефти в %;

$а$ — содержание серы в данной фракции в %;

$М$ — молекулярная масса фракции.

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

Данные по групповому составу сернистых соединений нефтей * накоплены только по высокосернистым нефтям, поэтому провести сопоставление группового состава соединений серы для малосернистых и высокосернистых нефтей (что представляло бы большой интерес с геохимической точки зрения) пока невозможно. В табл. 15 для примера приведен групповой состав сернистых соединений двух нефтей с общим содержанием серы в одной около 1% (сызранская визейская), в другой около 5% (чусовская).

Классы и подклассы сернистых соединений в нефтях
(но М. А. Бестужеву с изменениями)

Класс		Гомологический ряд	Структура	Число идентифицированных индивидуальных соединений
Меркаптаны алифатические		$\text{H8C}_{\text{я}}\text{H}_{2\text{я}}+1$		39
Меркаптаны циклические		$\text{H8C}_{\text{л}}\text{H}_{2\text{n}}-1$		8
Сульфиды алифатические		$\text{CлH}_{2\text{п}}+23$		46
Дисульфиды алифатические		$\text{CлH}_{2\text{я}}+2@2$		3
Сульфиды моноциклические		$\text{CлH}_{2\text{n}}3$		48
Сульфиды бициклические		$\text{CлH}_{\text{гп}}-\text{гб}$		21
Сульфиды моноароматические		$\text{CяH}_{2\text{п}}-\text{вЗ}$		5
Сульфиды полиароматические (тиоинданы)		$\text{CлH}_{\text{гп}}-\text{вЭ}$		21
Тиофены		$\text{C}_{\text{п}}8\text{H}_{2\text{n}}-4$		19
Н афтенотиофены		$\text{C}_{\text{п}}8\text{H}_{2\text{n}-2}$		3
Бензотиофены		$\text{C}_{\text{п}}8\text{H}_{2\text{n}}-1\text{o}$		16
Дибензотиофены		$\text{CпЗH}_{2\text{n}}-1\text{в}$		10
Полибензо-, нафтобензотиофены и т. п.				10

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

По некоторым данным, часть нейтральных азотистых соединений в нефтях являются амидами карбоновых кислот. Из высокосернистых нефтей выделены тиазолы (соединения с пятичленными ароматическими циклами, содержащими серу и азот).

Сведения о классах азотистых соединений, идентифицированных в нефтях, приводятся в табл. 16.

Из табл. 16 можно установить, что общее число идентифицированных в нефтях азотистых соединений превышает 50.

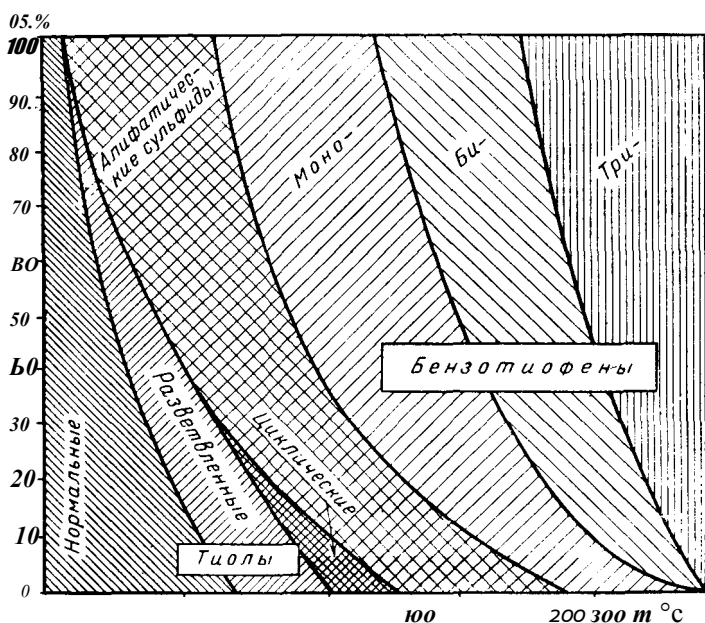


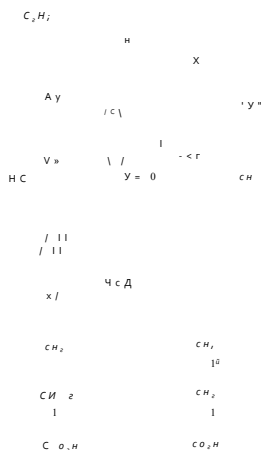
Рис. 29. Вероятное распределение сернистых соединений в нефти месторождения Уоссо» (по X. Смиту)

Некоторые данные по распределению азотистых соединений по фракциям одной детально исследованной калифорнийской нефти приведены в табл. 17.

По данным табл. 17 можно заключить, что с повышением температуры выкипания (следовательно, сложности строения) фракций несколько увеличивается доля азота нейтрального за счет азотистых оснований, в составе последних возрастает доля высших представителей — бензохинолинов, а среди производных пиррола — бензокарбазолов.

Особое геохимическое значение среди азотистых соединений нефтей придают порфиринам как веществам явно биогенным. Они состоят из четырех пиррольных колец, например мезопорфирин $C_{34}H_{38}N_4$, и образуют (через атом азота) комплексные соединения с металлами, главным образом с ванадием и

никелем. Структура порфиринов имеет такой (ванадиево-порфириновый комплекс) вид:



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

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

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

В малосернистых нефтях содержание ванадия обычно не превышает 0,0005, никеля 0,0001, порфиринов 0,001%, отношение между количествами ванадия и никеля меньше единицы. В малосернистых нефтях присутствуют преимущественно никелевые порфирины, содержание которых никогда не достигает таких величин, которые характерны для ванадиевых порфиринов. Необходимо иметь в виду, что и ванадий, и никель в нефтях отнюдь не полностью связаны с порфиринами.

Еще одним элементом — органоменом в нефтях — является фосфор.

В табл. 18 помещены данные о содержании общего и дистиллятного фосфора в нефтях (во фракциях, отогнанных при температуре до 180° С при давлении 1 мм рт. ст.).

Классы азотистых соединений в нефтях

Класс	Структура	Число идентифицированных индивидуальных соединений
Азотистые основания Пиридины (в т. ч. нафтенопиридины)	0	12
1		
Хинолины	Ш	20
Н афтенохинолины	СТО	3
Бензохинодипы		3
Производные пиррола Пирролы	н ■ 0*1 1)	—
Индолы		—
Карбазолы (в т. ч. нафтенкарбазолы)	(i0	3
Бензокарбазолы	00\$	—
Амиды Хинолоны Другие		3 6

Как видно из табл. 18, во всех исследованных нефтях обнаружен дистилятный фосфор. Так как фосфаты, безусловно, не могут попадать в дистилят, а другие неорганические соединения фосфора в природе неизвестны, то фосфор, определяемый в дистиляте, принадлежит органическим соединениям. Остаточный фосфор может иметь как органический, так и минеральный характер. То обстоятельство, что повышенное содержание общего (но

Распределение азотистых соединений в керосиновых
и масляных фракциях нефти месторождения Уилмингтон,
Калифорния (по Сиайдеру)

	Содержание в % т фракцию при температуре кипения фракций нефти в °С		
	205-371	371-454	454—538 -
Азотистые основания	62	38	43
Пиридины	36	10	11
Хинолины	23	24	18
Бензохинолины	3	4	14
Шфоловые производные	36	62	55
Индолы	7	8	7
Карбазолы	29	47	36
Бензокарбазолы	0	7	12
Прочие	2	0	2

Т а б л и ц а 18

Содержание фосфора в нефтях (А. А. Карцев и А. М. Сладков, 1958)

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

не дистиллятного) фосфора присуще сернистым нефтям (табл. 18) и, по-видимому, связано с органической серой, позволяет признать органический характер значительной части остаточного фосфора. Отсутствие же связи дистиллятного фосфора с сернистостью нефтей указывает на первичный характер дистиллятного фосфора в нефтях, а следовательно, может служить одним из доказательств биогенной природы нефтей.

О химической природе органических соединений фосфора в нефтях можно сказать немного. Исходя из стойкости химических связей фосфора, можно считать, что в дистилляте присутствуют соединения, имеющие связи Р—С, Р—Н, Р—Э и др.

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

В. Хухия определял содержание иода в нефтях месторождения Норйо отдельно в водных экстрактах (куда должны были переходить воднорастворимые неорганические иодиды) и в отмытых нефтях. Во всех исследованных пробах (из четырех скважин) после удаления воднорастворимых компонентов был обнаружен иод в количествах от 0,3 до 1 мг на 100 г нефти (т. е. 0,001%). Такой же порядок величин содержания иода (также и брома) получен позже Л. А. Гуляевой и Е. С. Иткиной (1971), исследовавшими значительное число нефтей. Хотя органический характер этого иода весьма вероятен, все же примененная методика анализа вызывает некоторое сомнение: не полностью исключается возможность того, что оставшийся после отмывки водой иод принадлежит нерастворимым в воде неорганическим иодидам, а также веществам, адсорбированным смолистыми компонентами нефти.

По данным И. Д. Беркутовой, А. А. Карцева и К. И. Якубсона (1975), полученным при помощи нейтронно-активационного метода анализа, основная часть брома содержится в нефти в масляных фракциях и в смолистой части, но некоторое количество (около 8% в нефти Анастасиевского месторождения) при разгонке попадает в керосиновые фракции, что свидетельствует о наличии бром-органических соединений.

Исследователями значительное внимание уделяется содержанию в нефтях урана. По материалам изучения более ста нефтей разных районов США содержание урана изменяется от $p-10^{-8}$ до $p-10^{-6}\%$ в нефти и от $p-10^{-4}$ до $p-10^{-20}\%$ (т. е. до 10—15 мг на 100 г) в золе. Результаты исследований Г. Х. Эфендиева и его сотрудников по нефтям Азербайджана (около 80 определений) показывают тот же порядок величин. Имеются данные, что концентрация урана в нефти и нефтяной золе связана прямой зависимостью с плотностью и смолистостью нефти. По-видимому, уран концентрируется в основном в асфальто-смолистой части нефти. Концентрация его в нефтяной золе уменьшается с ростом зольности нефти.

Большинство исследователей предполагают, что уран в нефтях находится в виде металло-органического комплекса. По мнению А. И. Германова, А. К. Лисицына и ряда других авторов, уран попадает в нефть из контактирующих с ней пластовых вод, отдающих уран при снижении окислительно-восстановительного потенциала на нефтяных участках (восстановление растворимого $и^{3+}$ в нерастворимый $и^{4+}$). Часть урана при этом сорбируется асфальто-смолистыми компонентами, а затем образует металло-органические соединения.

В золе нефтей спектральным и нейтронно-активационным методами анализа обнаружено присутствие также многих других химических элементов.

На рис. 30 приводится схема относительной концентрации различных химических элементов в нефтях. На этой схеме особое внимание привлекает корреляция отдельных элементов с хими-

z" На основании элементного анализа и определения молекулярной массы эмпирическая формула смол может быть написана так:

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

Согласно преобладающим в настоящее время представлениям смолы состоят в основном из конденсированных ароматических и нафтеновых колец, частично гетероциклических, причем кон-

* СерТиенксГ и А. Ф. Добрянский в свое время высказыва-
лись в пользу принятия для смол в числе других следующей
примерной формулы строения:

$$(\text{CH}_2)_n$$

На основе рентгеноанализа Дж. Эрдман предложил несколько иную модель, принимая большее содержание конденсированных ароматических циклов.

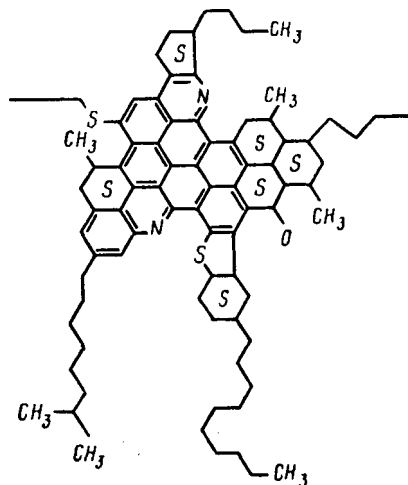
Как бы там ни было," очевидно,¹ что во фракцию нефти, обозначаемую как «смолы», входят молекулы различного состава и строения, в том числе возможно и чисто углеводородные.

Содержание асфальтенов в нефтях сравнительно незначительное (не более 2%) и лишь в редких случаях достигает 8%.

По-видимому, асфальтены находятся в нефтях в виде коллоидного раствора. Определения молекулярной массы их разными методами давали сильно различающиеся результаты, вероятно, вследствие того, что в разных случаях имеет место разная степень ассоциации частиц. Согласно наиболее обычным (криоскопическим) определениям молекулярные массы асфальтенов находятся в пределах 1000—6000, т. е. они в несколько раз больше молекулярной массы смол. Элементный состав асфальтенов мало отличается от элементного состава смол: асфальтены отличны несколько меньшим содержанием водорода и более высоким — гетероатомов.

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

П. Уизерспун и Р. Уинн'форд (P. Witherspoon, R. Winniford), используя данные метода ядерно-магнитного резонанса, получил следующую гипотетическую структуру асфальтена с молекулярной массой около 3500:



По данным этих же авторов электронная микроскопия показывает размер частиц асфальтенов от 50 до 100 А. Вполне вероятно, что среди асфальтенов можно также ожидать вещества, несколько различающиеся по своему строению.

В ароматических структурах асфальтенов обнаружены свободные радикалы — незамещенные углеводородные связи.

§ 6. Закономерности в химическом составе нефтей

Положение о том, что в химическом отношении нефти являются закономерными системами, наиболее детально обосновано А. Ф. Добрянским.

В нефтях наблюдаются определенные связи между содержаниями отдельных классов углеводородов. Так, чем больше в них парафинов, тем больше, как правило, твердых углеводородов, больше в составе легких фракций ароматических углеводородов (бензола и его гомологов)*. Поэтому нефти с преобладанием парафинов (нефти «парафинового основания») содержат и наибольшие количества нормальных парафинов, твердых углеводородов и простейших моноаренов. Имеются закономерные соотношения также между углеводородной и неуглеводородной частями нефтей: прямая связь между содержаниями аренов и смол, между

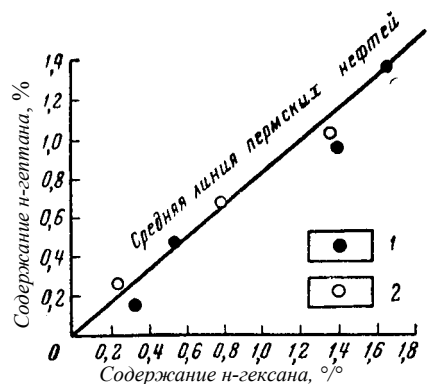


Рис. 31. Зависимость между содержаниями н-гексана и н-гептана в нефтях пермских отложений западной части штата Техас и штата Нью-Мексико (по Х. Смит).

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

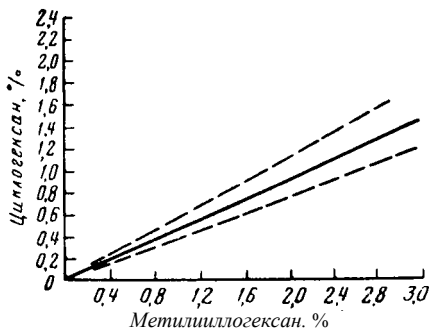


Рис. 32. Зависимость между содержаниями циклогексана и метилциклогексана в нефтях (по Х. Смит)

содержанием нафтенов и кислотностью (кислоты представлены в нефтях главным образом нафтеновыми кислотами) и некоторые другие.

Обнаружены также интересные закономерности распределения в нефтях некоторых индивидуальных углеводородов. Так, для низших углеводородов до C_5 включительно распределение частот встречаемости в нефтях подчинено прямолинейному закону, а для более высокомолекулярных — логарифмическо-нормальному.

Х. Смит исследовал количественные соотношения между некоторыми парами углеводородов гомологов в нефтях и установил, что существуют постоянные соотношения между н-гексаном и н-гептаном (рис. 31), циклогексаном и метилциклогексаном (рис. 32), а также некоторыми другими парами. Р. Мартин с соавторами выявил еще более интересную связь между парафинами и циклопарафинами (рис. 33). Ряд подобных соотношений определен В. К. Шиманским и другими химиками. Однако сущность этих отношений пока не вполне разъяснена.

Закономерные соотношения между различными компонентами — изомерами в нефтях (этилбензолом и ксилолами, метилциклопентаном и циклогексаном и др.), как установлено, не отвечают термодинамическому равновесию. Поэтому использовавшийся рядом исследователей метод определения температуры нефтеобразования, исходя из равновесных соотношений между

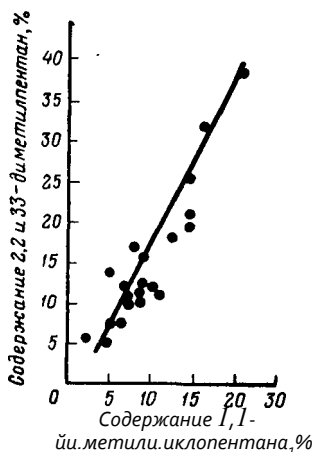


Рис. 33. Связь между содержаниями 1,1-диметилциклопентана и 2,2- и 3,3-диметилпентанов (по Р. Мартину и др.)

соответствующими углеводородами, в принципе ошибочен. Ошибочность его подтверждается и тем, что расчеты по разным парам углеводородов дают совершенно различные температуры. Это показано в работах Г. А. Амосова, А. М. Табера, А. А. Петрова и ряда других исследователей.

§ 7. 0 некоторых физических параметров нефтей

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

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

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

Величины плотности нефти в пластовых условиях, как правило, значительно меньше величин, определяемых на земной поверхности, так как в пластовых условиях нефть содержит растворенный газ. Однако для изучения геохимии нефти величины плотности пластовой нефти (глубинных проб) не используются, различия между свойствами нефтей в пластовых и поверхностных условиях особого геохимического значения не имеют.

Оптическая активность, т. е. способность вращать плоскость поляризации лучей, свойственна почти всем нефтям (за исключением очень легких «белых» нефтей, практически

лишенных тяжелых фракций). Почти все нефти вращают плоскость поляризации вправо, причем величина вращения $+ \alpha/n$ находится в пределах 0,1 — 1,0. Оптическая активность различных фракций нефтей различна: резкое возрастание ее наблюдается при переходе к масляным фракциям; для различных фракций неодинаковым бывает даже знак вращения.

Носителями оптической активности нефтей служат преимущественно полициклические нафтенy. Работами И. Хилса, Э. Уайтхеда и других из масляных фракций нефтей с максимумом активности выделены и изучены оптически активные тритерпаны — углеводороды с тремя конденсированными гексанафтенowymi кольцами и стераны, содержащие сконденсированные гекса- и пентанафтеновые и бензольные кольца.

О п т и ч е с к а я п л о т н о с т ь , т. е. коэффициент светопоглощения нефтей, связана главным образом с содержанием смолисто-асфальтовых компонентов и представляет некоторый геохимический интерес благодаря тому, что из всех параметров нефтей наиболее изменчива внутри отдельных залежей (см. гл. XIII).

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ НЕФТЕЙ В ПРОСТРАНСТВЕ И ВРЕМЕНИ

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

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

Причины разнообразия нефтей в природе сводятся к различиям исходных нефтематеринских веществ и процессам изменений и превращений нефтей в недрах. Какая-то часть различий в составе разных нефтей обусловлена уже характером вещества исходных организмов. Однако, хотя конкретных примеров такой связи можно назвать сейчас не так мало, основные геохимические закономерности, по-видимому, не имеют к ним отношения.

Важнейшие закономерности различия нефтей хорошо объясняются процессами изменений и превращений органических веществ в недрах.

Это подтверждается как анализом самих закономерностей, так и экспериментальными исследованиями, а также данными химической термодинамики.

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

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

§ 1. Зависимость состава нефтей¹ от геолого-геохимических условий

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

Возраст². Зависимость некоторых свойств нефтей (плотности, выхода бензина, содержания твердых углеводородов, оптической активности) от возраста вмещающих отложений показана на рис. 34. Этот график построен по данным статистического подсчета для очень большого числа нефтей мира, проведенного некогда В. А. Успенским и О. А. Радченко. Более новые данные О. А. Радченко (1965) и других авторов (P1. СоиИп, 1975) существенно не отличаются от этих.

Как видно из рис. 34, от палеозоя через мезозой к кайнозой увеличиваются плотность и оптическая активность нефтей, уменьшаются выход бензина и содержание парафина.

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

Наибольший интерес представляет зависимость углеводородного состава нефтей от возраста. На рис. 35 показан групповой углеводородный состав дистиллятов 65 нефтей из различных нефтеносных провинций СССР. Содержание парафиновых углеводородов в палеозойских нефтях составляет не менее 30%, тогда

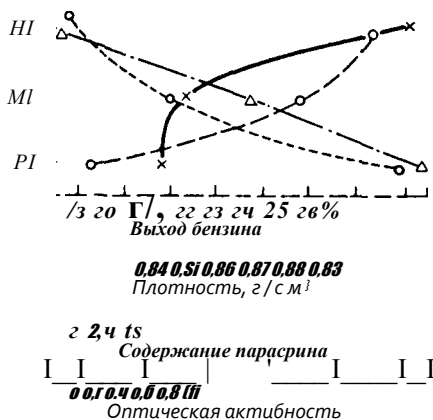


Рис. 34. Зависимость свойств нефтей от возраста вмещающих отложений (по Н. Б. Вассоевичу и Г. А. Амосову)

¹ Попутные газы и газоконденсаты рассматриваются в гл. XI.

² Возраст нефти — понятие сложное, так как, как уже отмечалось выше, нефти представляют собой полпхронные образования. Вопрос о «возрасте» нефтей был глубоко проанализирован Н. Б. Вассоевичем с геологических позиций («Сов. геология», 1976, № 2). Здесь под «возрастом» нефти понимается возраст вмещающих отложений.

как в кайнозойских и мезозойских оно может быть и больше и меньше этого количества.

Содержание основных классов углеводородов в нефтях кайнозоя, мезозоя и палеозоя приведено в табл. 19.

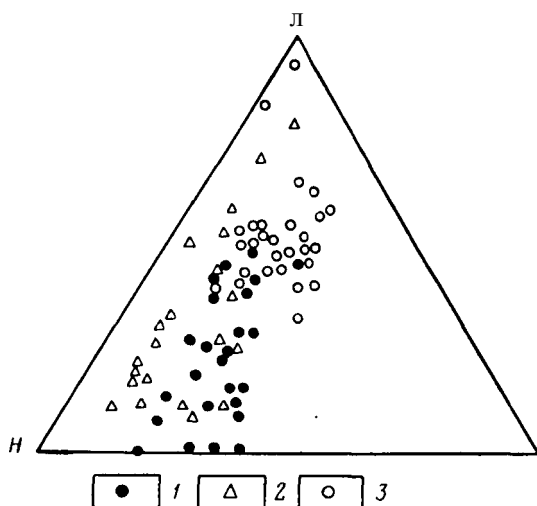


Рис. 35. Групповой углеводородный состав нефтей различного возраста (по Л. А. Карцеву, 1900):
1 — палеозойских; 2 — мезозойских; 3 — кайнозойских

Из табл. 19 следует, что содержание парафинов возрастает от кайнозоя к палеозою, а количество нафтенов снижается. Изменения содержания аренов менее определены; последнее объясняется тем, что для высокосернистых нефтей, даже с поправкой

Таблица 19

Содержание (в %) основных классов углеводородов в нефтях из пород различного геологического возраста (по А. А. Карцеву, 1960)

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

* Высокосернистые нефти, для которых состав определен обычными способами.

** Малосернистые и те высокосернистые нефти, для которых состав рассчитан на чисто углеводородную часть. Мезокайнозойские сернистые нефти, вообще достаточно многочисленные, почти не попали в табл. 19 ввиду недостатка данных об их углеводородном составе.

на сернистые соединения, содержание ароматических углеводородов оказывается завышенным.

На рис. 36 приведен групповой углеводородный состав бензинов и бензино-лигроинов 40 зарубежных нефтей (из разных областей США, Канады, Мексики, Венесуэлы, Румынии, Италии, Индонезии и др.). В легких фракциях палеозойских нефтей содержание парафинов не ниже 50%.

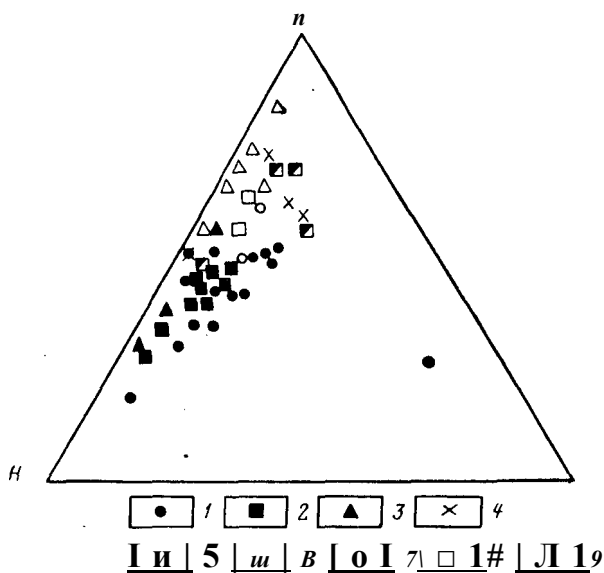


Рис. 36. Групповой углеводородный состав бензинов прямой гонки из нефтей различного возраста (по А. А. Карцеву, 1960):

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

В табл. 20 указаны средние величины отношения количеств нафтенов и парафинов в нефтях и бензинах (по тем же данным, что использованы в табл. 19 и на рис. 36).

Из табл. 20 видно, что отношение нафтенов и парафинов в нефтях и бензинах снижается от кайнозоя к палеозою. Эти данные графически представлены на рис. 37.

Более новые материалы подтверждают эту закономерность. Так, по М. А. Бестужеву (1972), отношение парафинов к нафтенам в палеозойских нефтях более 0,7, а в кайнозойских в большинстве менее (данные по 48 нефтям мира, из которых больше половины — сернистые нефти). По Х. Смит (1971), в палеозойских бензинах парафинов не меньше 50%, тогда как в мезозойских (22 бензина из разных стран) — от 0 до 70% («Органическая геохимия». М., «Недра», 1967-1971).

Средние величины отношений содержаний наftenов и парафинов в нефтях и бензинах разного возраста (по А. А. Карцеву, 1960)

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

^{*}, ^{**} См. табл. 19.

Помимо содержания и соотношения в нефтях трех главных классов углеводородов значительный интерес для геохимии представляют также количественные соотношения между нормаль-

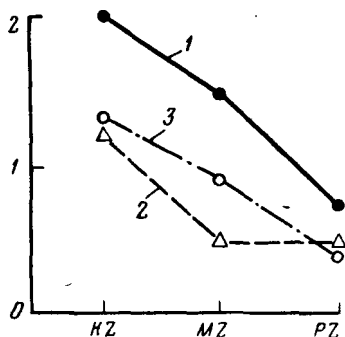


Рис. 37. Зависимость состава нефтей и бензинов от возраста (по А. А. Карцеву, 1960)
Отношение между наftenовыми и парафиновыми углеводородами: 1 — в нефтях, 2 — в бензинах, 3 — в легких бензинах

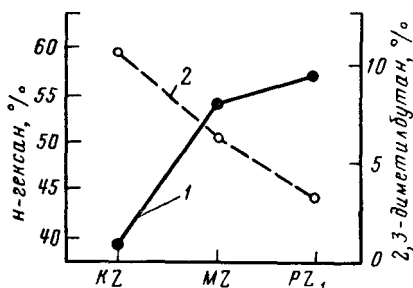


Рис. 38. Среднее содержание н-гексана (г) и 2,3-диметилбутана (г) на сумму гексанов (в %) в нефтях различного возраста (по данным В. К. Шиманского)

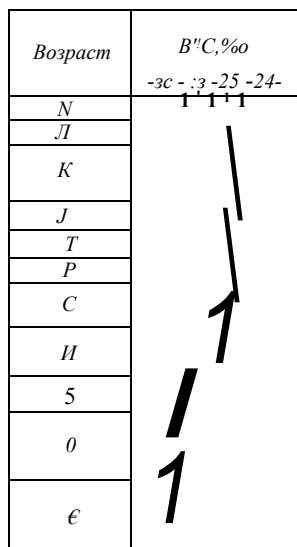
ными и разветвленными парафинами, внутри группы моноароматических углеводородов и некоторые другие.

Содержание нормальных парафинов и количественные отношения их к разветвленным изомерам имеют тенденцию к росту с увеличением возраста нефти.

Подобная закономерность специально для отношения между нормальным гексаном (а также н-гептаном) и его изомерами на большом материале (около 100 нефтей) была подтверждена В. К. Шиманским. Некоторые результаты его исследований показаны на рис. 38.

Что касается нормальных парафинов, то по итогам работ главным образом М. А. Бестужева вырисовывается следующее: с воз-

Рис. 39. Зависимость изотопного состава углерода в нефтях от возраста вмещающих отложений (средние величины по данным Э. Дегенса и авторов монографии «Стабильные изотопы в геохимии нефти», 1974)



растом максимум сдвигается в сторону углеводородов все с меньшим числом атомов C, т. е. все более простого строения.

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

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

2) увеличение содержания нормальных парафинов за счет изомеров;

3) увеличение содержания более простых нормальных парафинов за счет более сложных.

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

Некоторые закономерности характеризуют зависимость от возраста изотопного состава нефтей, в частности изотопного состава углерода и серы в нефтях.

На рис. 39 приведена кривая, характеризующая изменение изотопного состава углерода в нефтях разного возраста (по вмещающим отложениям). Эта кривая построена путем осреднения двух кривых — европейской и американской, приводимых в книге «Стабильные изотопы в геохимии нефти» (М., «Недра», 1974), и отражает данные по более чем семистам нефтям (триасовые нефти из нее исключены). Можно заметить, что с увеличением геологического возраста в нефтях неуклонно (если исключить триас) возрастает содержание более легкого изотопа углерода. В первом приближении эта закономерность была замечена С. Силвермэнном и С. Эпштейном, впоследствии подвергалась сомнению Э. М. Галимовым (1973 и др.), но сейчас вряд ли может оспариваться, тем более, что подобные соотношения прослеживаются даже по некоторым отдельным бассейнам. Для иллюстрации зависимости изотопного состава углерода нефтей от возраста в пределах отдельных бассейнов можно привести кривую, построенную по данным

К. Куэнуолдена и Р. Скуайерса (К. (ZiенУоЫеп, И. Эдшегв, 1967) для нефтей Пермского бассейна США (рис. 40).

Причины данного явления пока остаются не ясными.

На рис. 41 показано изменение среднего изотопного состава серы нефтей с увеличением геологического возраста вмещающих отложений (кривая построена по данным для 142 нефтей). Видно, что чем древнее горизонт, тем больше изотопа ^{34}S содержат нефти, отклонение наблюдается лишь для меловых нефтей. Изменение изотопного состава серы нефтей происходит параллельно изме-

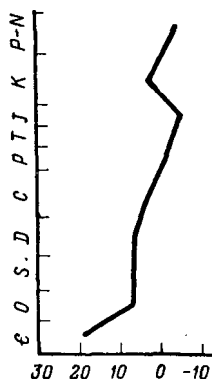
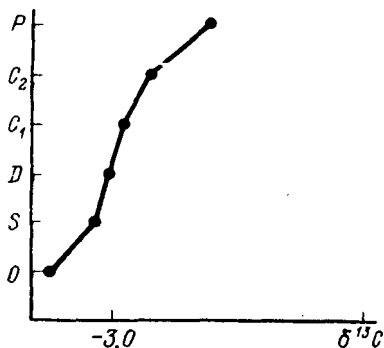


Рис. 40. Зависимость изотопного состава углерода в нефтях от возраста вмещающих отложений в Пермском бассейне США (по данным К. Куэнуолдена и Р. Скуайерса)

Рис. 41. Зависимость изотопного состава серы в нефтях от возраста вмещающих отложений (из книги «Стабильные изотопы в геохимии нефти», 1974)

нению изотопного состава серы сульфатов Мирового океана, так что в причинах этой закономерности, в отличие от подобной для углерода, можно не сомневаться. Данная закономерность прослеживается также и в пределах отдельных нефтеносных бассейнов и провинций.

Изменения изотопного состава с геологическим возрастом наблюдаются и для водорода, входящего в состав компонентов нефтей.

Глубина залегания. Зависимость состава нефтей от глубины залегания обнаруживается как при рассмотрении разрезов отдельных месторождений, так и по обобщенным данным.

Если за условный показатель состава нефти взять ее плотность, но которой имеется наиболее обширный материал, то окажется, что наиболее часто происходит уменьшение плотности нефтей с глубиной (вниз по разрезу): месторождения, в которых такое явление наблюдается, составляют более 70% от 300 изученных

месторождений (А. А. Карцев, 1960)¹. Некоторые примеры схематически изображены на рис. 42. Содержание смол и серы в нефтях почти всегда изменяется параллельно с изменением их плотности. Выход легких фракций в большинстве случаев увеличивается с глубиной залегания.

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

Содержание циклических углеводородов (нафтенов и аренов) в нефтях почти во всех месторождениях, по которым есть данные, вниз по разрезу уменьшается, а содержание парафинов увеличивается. В легких фракциях нефтей вниз по разрезу уменьшается содержание нафтенов, тогда как содержание бензола и его гомологов, как и парафинов, возрастает. Это наблюдалось почти во всех изучавшихся месторождениях. Примерами могут служить месторождения Сураханы, Карачухур (рис. 43), Морени (рис. 44).

Такие же закономерности устанавливаются на основе обобщенных материалов.

Средние величины плотности (для 305 залежей) и средние величины выхода легких фракций (для 170 залежей) нефтей СССР отдельно для отложений кайнозоя, мезозоя и палеозоя по различным интервалам глубин представлены на рис. 45. С увеличением глубины залегания плотность нефтей и содержание в них легких фракций закономерно изменяются: первые падают, вторые растут. Это наблюдается отдельно для нефтей из отложений кайнозоя, мезозоя и палеозоя, следовательно, влияние возраста здесь исключается.

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

В табл. 21 приведены средние величины отношения нафтенов и парафинов в дистиллятах (до 550° С) нефтей СССР на различных интервалах глубин залегания (по данным для 75 залежей).

Данные табл. 21 показывают, что в нефтях отношение нафтенных углеводородов к парафиновым уменьшается с увеличением глубины залегания независимо от возраста вмещающих пород; то же прослеживается и с увеличением возраста вмещающих пород независимо от глубины. Это подтверждает наличие зависимости углеводородного состава нефтей от возраста. В табл. 21 ясно видно, что влияния возраста и глубины не зависят одно от другого, но оба ведут к изменениям одного и того же характера.

В табл. 22 помещены средние величины отношения нафтенных и ароматических углеводородов в лигроиновых фракциях (150—200° С) нефтей СССР на различных глубинах, по данным для 60 залежей.

¹ Накопившиеся за последующий период материалы принципиально подтверждают это обобщение.

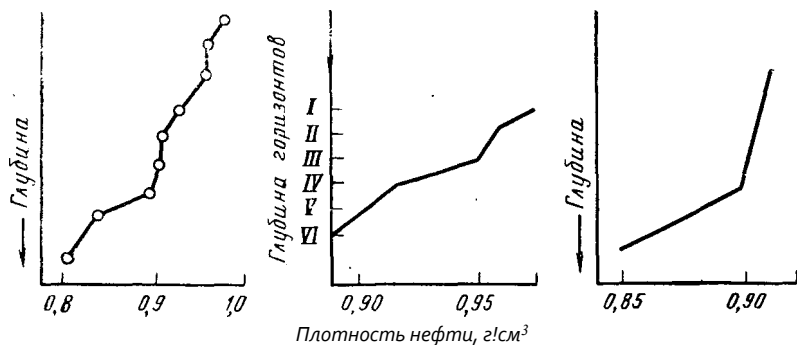


Рис. 42. Типичные случаи изменения плотностей нефтей по разрезам отдельных месторождений (по А. А. Карцеву, 1958):

а — Нафталан; б — Мене-Гранде; в — Туймазы

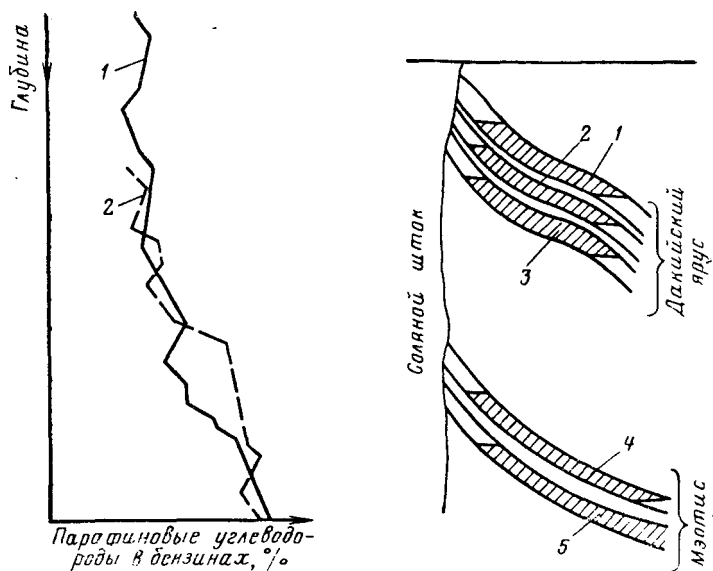


Рис. 43. Изменение содержания парафиновых углеводородов в бензинах по разрезу продуктивной толщи Апшеронского п-ва (по А. А. Карцеву, 1951)

Месторождения: 1 — Сураханы, 2 — Карачухур

Рис. 44. Схема распространения свойств нефтей по разрезу месторождения Морени (по А. А. Карцеву, 1955):

1 — нефть относительной плотности 0,900 с 9% ароматических углеводородов в бензине; 2 — нефть относительной плотности 0,891; 3 — нефть относительной плотности 0,866 с 18% ароматических углеводородов в бензине; 4 — нефть относительной плотности 0,841 с 20% ароматических углеводородов в бензине; 5 — нефть относительной плотности 0,832. Указаны данные, средние для залежи

Таблица 21

Отношение пафенов к парафинам
в дистиллятах нефтей СССР
на различных глубинах
(А. А. Карцев, 1960)

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

Таблица 22

Отношение пафенов к аренам
в лигроинах нефтей СССР
на различных глубинах залегания
(А. А. Карцев, 1960)

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

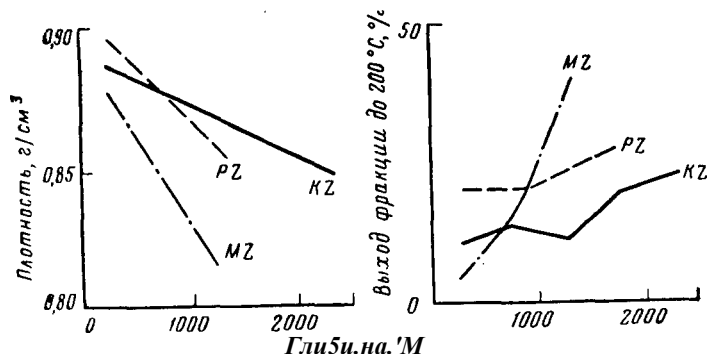


Рис. 46. Изменение свойств нефтей СССР с глубиной (по А. А. Карцеву, 1958)

Из табл. 22 следует, что с глубиной в легких фракциях нефтей относительно растет содержание ароматических углеводородов.

Закономерности изменения углеводородного состава нефтей в зависимости от глубины залегания иллюстрирует рис. 46.

Более новые данные подтверждают характер этих закономерностей.

Таким образом, с увеличением глубины залегания наблюдается:

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

Нетрудно видеть, что изменения состава нефтей в зависимости от возраста и глубины залегания почти одинаковы. Возникает

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

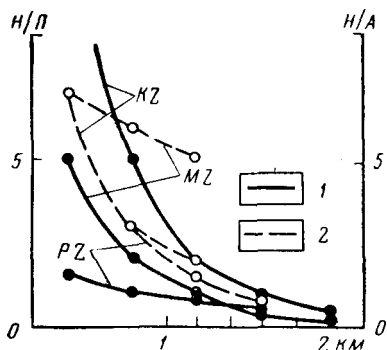


Рис. 46. Зависимость углеводородного состава нефтей от глубины залегания (по А. А. Карцеву, 1960):

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

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

Гидрогеологические условия. Некоторое значение имеет зависимость состава нефтей от гидрогеологических условий. Роль гидрогеологических условий заметна в размещении высокотермистых нефтей. Исследование геолого-геохимических условий размещения в недрах высокотермистых нефтей в свое время привело к выводу, что эти нефти приурочены преимущественно к тем свитам, в которых происходит относительно интенсивная циркуляция вод, содержащих сульфаты, а также к районам, где выше по разрезу развиты сульфатные породы.

В табл. 23 приведены средние и максимальные содержания серы в сернистых нефтях (т. е. содержащих больше 0,5% серы) для различных геолого-геохимических условий. Эти данные показывают важную роль гидрогеологических условий в изменении сернистости нефтей. _____

Сернистость нефтей в различных геолого-геохимических условиях
(по А. А. Карцеву, 1957)

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

Однако имеются факты, свидетельствующие о том, что сернистость нефтей зависит в существенной мере и от некоторых других факторов, не связанных с гидрогеологией[^]

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

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

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

§ 2. Температурные условия — важнейший фактор формирования и изменения состава нефтей

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

В районах с особо интенсивной дислоцированностью и заметным региональным метаморфизмом пород (например, Карпатская,

Апеннинская нефтеносные провинции, некоторые районы Скалистых гор) наблюдаются значительная однородность состава нефтей, слабая зависимость его от глубины залегания, небольшие плотности нефтей, высокая парафинистость.

Для выявления универсальности влияния тектонического фактора А. А. Карцевым был предложен условный обобщенный параметр — геотектохронобата. Этот параметр включал в качестве множителей показатели возраста, глубины залегания и степени дислоцированности района (последний в условных единицах).

В табл. 24 приведены значения геотектохронобат и показателя цикличности для 65 нефтей из различных областей мира.

Таблица 24
Геотектохронобаты и цикличность дистиллятов (до 550° С) нефтей
(по А. А. Карцеву, 1958)

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

По данным табл. 24 можно заключить, что интенсивность дислокаций влияет на состав нефтей в том же направлении, что и возраст и глубина залегания. Все эти факторы в какой-то мере отражают температурные условия.

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

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

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

же углей и дисперсных органических компонентов пород, как показано в гл. III, хорошо увязываются с температурным фактором.

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

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

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

В табл. 25 дана характеристика нефтей некоторых месторождений.

На рис. 47 приводятся величины геохронотермы и отношения нафтеннов к парафинам в дистиллятах нефтей.

Как можно заметить на рис. 47, между геохронотермой и основным показателем углеводородного состава нефтей наблюдается связь. Из табл. 25 видно, что при значениях геохронотермы выше 60 отношение нафтеннов к парафинам не превышает 1.

Следовательно, несмотря на условность геохронотермы, этот показатель увязывается с составом нефтей самых различных районов и возрастов. Поэтому имеет смысл использовать его для сопоставления некоторых других, менее изученных, параметров состава нефтей с целью выяснения направлений их изменений.

Геохронотерма и характеристика углеводородного
состава нефтей

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

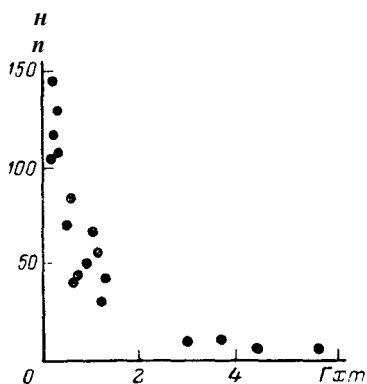


Рис. 47. Геохронотерма и углеводородный состав нефтей

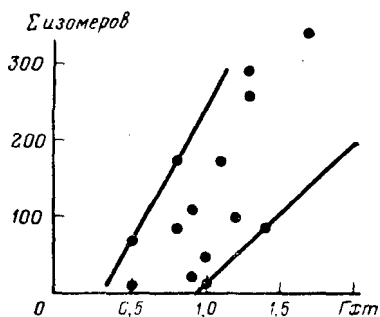


Рис. 48. Геохронотерма и отношение между содержанием н-гексана и суммы его изомеров в нефтях

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

В табл. 26 приводятся некоторые сведения, характеризующие нефти, изученные Р. Мартином с соавторами, а также некоторые нефти СССР: соотношения между нормальными и разветвленными парафинами, пента- и гекса-нафтенами, а также данные по изотопному составу углерода.

Геохронотерма и некоторые показатели индивидуального
и изотопного состава нефтей

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

Примечание: МЦП/ЦГ — отношение метилциклопентана и циклогексана.

Существует прямая зависимость между отношением содержания, нормального гексана к сумме его изомеров и геохронотермой (рис. 48). Такая связь находится в соответствии с рассмотренной выше зависимостью этого же отношения от возраста. Подобная же связь намечается и между геохронотермой, с одной стороны, и отношением сумм нормальных и разветвленных парафинов в нефтях по данным А. И. Богомоллова и Е. М. Чихачевой (1973) — с другой.

Уже давно интерес геохимиков привлекали соотношения в нефтях между пяти- и шестичленными нафтенами. Намечается, как видно, тенденция увеличения отношения метилциклопентана к циклогексану с ростом геохронотермы (рис. 49).

Это говорит в пользу относительного накопления пентанафенов в процессе геохимических превращений нефти (хотя вообще этот вопрос остается далеко не ясным, есть наблюдения и иного характера).

Зависимость состава нефтей от геохронотермы свидетельствует о важном значении температурных условий в формировании

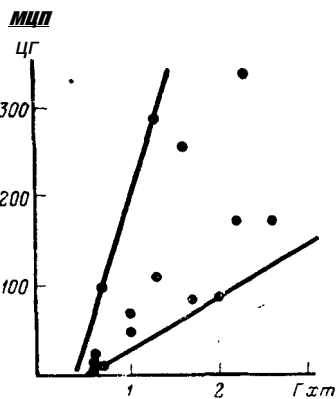


Рис. 49. Геохронотерма и отношение между метилциклопентаном и циклогексаном в нефтях

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

Однако температуры, испытанные породами и нефтями в прошлом, могли быть и много выше современных. Поэтому возникает вопрос о необходимости выяснения палеогеотермической характеристики условий формирования состава нефтей.

§ 3. О палеогеотермической характеристике условий формирования углеводородного состава нефтей

Как указывалось в гл. III, наиболее надежным показателем палеотемператур и степени катагенетического преобразования осадочных пород общепризнанно считается в настоящее время отражательная способность витринита (ОСВ), входящего в состав органических компонентов этих пород. Данный показатель хорошо увязывается с другими параметрами, характеризующими различные градации катагенеза. За последние годы, главным образом благодаря углепетрографическим исследованиям И. И. Аммосова и его сотрудников, получена довольно значительная информация по величинам отражательной способности витринита в нефтеносных отложениях ряда районов СССР (И. И. Аммосов и др., 1968, 1971, 1975). Эти данные можно использовать для характеристики степени катагенетических изменений отложений, вмещающих залежи с нефтями разного состава.

В табл. 27 приведены данные по составу 30 нефтей из различных районов СССР с характеристикой уровня катагенеза на основе углепетрографических исследований.

Градации катагенеза в табл. 27 характеризуются комплексно, в том числе и величинами температур. Верхние температурные пределы следует рассматривать как максимальные палеотемпературы, испытанные соответствующими породами и вмещаемыми ими нефтяными залежами.

Рассматривая табл. 27, можно заметить, что при переходе от одной градации катагенеза к другой, в сторону все более глубокого катагенеза осадочных пород, или, что то же самое, по мере роста максимальных палеотемператур, происходит закономерное изменение важнейших параметров химического состава нефтей. Именно, повышается доля парафинов в их составе, а в составе легких фракций — также частично и ароматических углеводородов; неуклонно снижается содержание наftenов. Градациям, отвечающим наиболее глубоко зашедшему катагенезу вмещающих отложений, соответствуют уже только газовые залежи.

Связь состава нефтей с палеотемпературами и степенью
катагенеза вмещающих отложений

Градация катагенеза	ОСВ	Максимальная палеотемпература °С	Характеристика нефтей				
			Н/П	(Н/П)	$\frac{Н+А}{П}$		$\frac{А+П}{Н}$
ПК	<0,5	<75	1,5	—	2,0		1,5
МК ¹	0,5—0,7	75-100	0,5	0,9	1,0	1,2	3,2
МК _S	0,7—0,85	100-125	0,25	0,5	0,«	0,8	5,6
МК ₂	0,85—1,1	125-150	0,2	0,3	0,3	0,4	8,1
МК ₄	1,1-1,5	150-175		0,2	—	0,4	3,3
МК ₅ + АК	>1,5	■ >175	0	0	0	0	∞

Примечание Н/П — количественное соотношение между нафтенами и парафинами в дистиллятной части нефти в целом; (Н/П) — количественное соотношение между нафтенами в парафинах и светлой части нефти; $\frac{Н+А}{П}$ — количественное соотношение между суммой нафтенов и аренов и парафинами дистиллятной части нефти в целом; $\frac{Н+А}{П}$ — тот же показатель для светлой части нефти; $\frac{А+П}{Н}$ — соотношение между суммой аренов и парафинов и нафтенами в лигроиновых фракциях нефти (бензины).

Таким образом, из приведенных материалов, включающих данные по палеогеотермии, очевидно, что катагенез оказывает существенное влияние на химический (углеводородный) состав нефтей, что полностью подтверждает положения, изложенные выше. Важно отметить, что некоторые нефти из одного и того же комплекса отложений (например, нижнего карбона Волго-Уральской провинции), но из мест, где этот комплекс характеризуется разными показателями катагенеза, весьма существенно различаются по важнейшим параметрам углеводородного состава.¹

Следует учитывать, что по витриниту можно определять только максимальную палеотемпературу (см. табл. 27), испытанную породой, причем без характеристики длительности ее влияния. Между тем уже давно Н. В. Лопатин определял палеотемпературы для различных отрезков геологической истории (палеозойских отложений Нижнего Поволжья) и установил, что характер как дисперсного органического вещества в породах (по витриниту, см. гл. III), так и нефтей определяется длительностью пребывания в зоне температур выше 100° С.

Палеогеотермические реконструкции на базе палеогеологии при допущении постоянства палеогеотермического градиента позволяют определить продолжительность действия на нефть температур выше некоторого эффективного минимума. За такой минимум можно принять по различным данным 50, 75 или 100° С_r.

1 Связь состава нефтей, включая индивидуальный, со степенью катагенеза вмещающих пород на примере одного бассейна (Припятского) показана Е. Ф. Никуленко.

a И2*, $\frac{A \cdot n}{n \cdot n}$
 {min} (mCn) (тел)

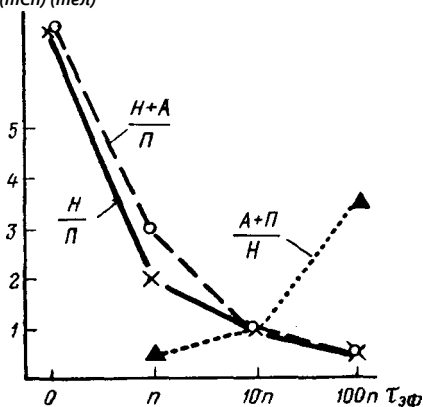


Рис. 50. Зависимость состава нефтей от длительности эффективного геотермического воздействия

предполагая, что при соответственно более низких температурах нефти не претерпевают существенных изменений (под влиянием катагенеза).

Характеристика состава нефтей (преимущественно из залежей, типичных для важнейших нефтеносных областей СССР) в соответствии с величинами длительности 50°C) приводится на

катагенетических изменений (выше рис. 50).

Рассматривая рис. 50, можно заметить, что прослеживаются закономерные соотношения между параметрами химического состава нефтей и продолжительностью катагенетических изменений. Так, с увеличением этой продолжительности намечается: 1) уменьшение отношения содержаний нафтенов и парафинов; 2) уменьшение отношения содержания циклических углеводородов и парафинов (эти две закономерности — для дистиллятных фракций нефтей в целом); 3) увеличение отношения суммы аренов и парафинов к нафтенам в лигроиновой фракции. Первое и второе изменения состава прослеживаются по максимальным значениям, а третье — по минимальным.

Сопоставляя зависимости, выявляющиеся по максимальным палеотемпературам (см. табл. 27) и продолжительности катагенетических изменений (см. рис. 50), можно увидеть, что в общем получается сходная картина влияния факторов катагенеза на состав нефтей. С увеличением как максимальных палеотемператур, так и длительности катагенетических изменений наблюдается относительный рост содержания в нефтях парафиновых углеводородов. Этот вывод находится в полном соответствии с представлениями, развивавшимися выше.

Сходные данные получены также Х. Венером (Н. АУеЬпег, 1975), использовавшим оригинальный параметр — «индекс погружения».

Существенно, что в работе этого исследователя учтен такой показатель химического состава нефтей, как отношение между содержаниями нормальных и изо-парафинов.

§ 4. Геохимические процессы изменения и превращения нефтей.

Термокаталитические превращения

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

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

Термокаталитические превращения нефтей¹ происходят в основном по мере погружения осадочных толщ с увеличением глубины залегания и температуры параллельно к а т а г е н е з у вмещающих осадочных образований. Поэтому можно говорить о катагенетических изменениях нефтей.

Сущность термокаталитических превращений составляют изменения состава нефтей при отсутствии окислителей, обусловленные имеющимся запасом потенциальной химической энергии и активируемые повышенными температурами и природными катализаторами. При отсутствии катализаторов (частный случай) можно говорить просто о термических превращениях.

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

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

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

Для нафтеновых углеводородов в обстановке нефтеносных отложений термодинамически наиболее выгодным процессом превращения является раскрытие цикла с присоединением водорода.

¹ Здесь имеются в виду также и превращения, претерпеваемые нефтеобразующими органическими веществами в породах, которые сказываются впоследствии на составе нефтей.

поступающего из постороннего источника, в результате чего образуются парафины. Источником водорода может быть главным образом внутрисистемное перераспределение (диспропорционирование) водорода как между отдельными типами молекул, так и внутри отдельных молекул (например, гибридных углеводородов).

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

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

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

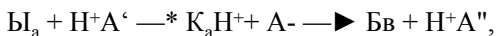
Конечными продуктами превращений исходной смеси должны быть метильные группы и ароматические ядра.

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

Каталитическая активность различных глин и других пород при превращениях углеводородов и иных органических соединений изучалась многими исследователями, например А. И. Богомоловым. В табл. 28 и 29 приведены некоторые результаты экспериментов по изучению каталитической активности глин и других пород.

Как видно из табл. 28 и 29, каталитическая активность пород явно возрастает с увеличением содержания в них глинистых фракций и уменьшается с увеличением карбонатности. Каталитические свойства глин зависят от их минерального состава.

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



где Y_a — реагирующая углеводородная молекула; H^+ — протон; A^- — сопряженное с протоном основание (в составе алюмосиликата); B_b — продукт реакции.

Каталитическая активность пород северо-восточного Кавказа
в отношении дегидратации триметилкарбинола
(по А. И. Богомолу)

Порода	Остаток, нераствори- мый в HG1, %	Содержание глинистой фракции, %	Количество дегидрати- рованного триметил- карбинола, %
Глина известковистая	92,0	90,3	47,4
Глина алевритовая	90,8	71,9	31,0
Алевролит серый	97,2	42,0	24,0
Мергель	20,8	19,9	1,6
Стекло (контроль)		„	0,1

Т а б л и ц а 2 &

Каталитическая активность пород в **реакции**
превращения дифенилэтана
(по А. И. Богомолу)

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

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

Экспериментальные исследования каталитических превращений нефтяных фракций и отдельных химических соединений, входящих в состав нефтей, в условиях, близких к природным.

проводились главным образом А. Ф. Добрянским и его сотрудниками, а затем М. Луи, Б. Тиссо и другими французскими исследователями.

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

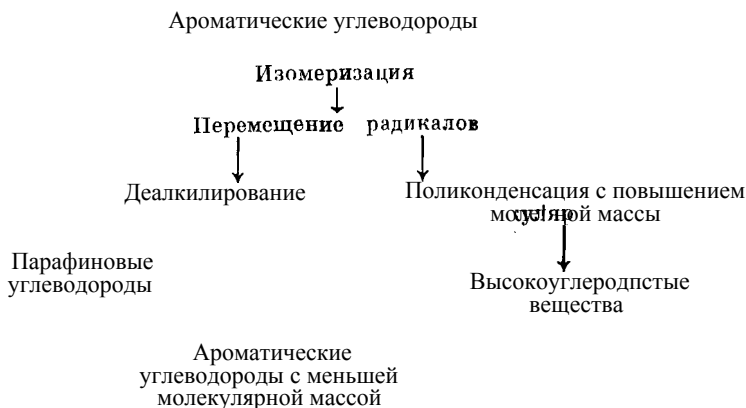
Превращения жирных кислот, также являющихся одним из компонентов нефтей и нефтеобразующего материала в осадочных породах, в углеводороды осуществлялись в экспериментах

А. И. Богомолова, А. А. Петрова и их сотрудников. Например, стеариновая кислота при температуре $150\text{--}250^\circ\text{C}$ в присутствии неактивированной глины превращается в смесь продуктов, в которой фиксируется до 35% углеводородов — парафиновых, нафтенных и ароматических, сходных с нефтяными (А. И. Богомолов, 1967). Эти результаты следует считать чрезвычайно важными с точки зрения познания механизма нефтеобразования.

Лучше всего изучены термокаталитические превращения ароматических углеводородов. По А. Ф. Добрянскому, основные закономерности этих превращений сводятся к следующему:

- 1) из алкилбензолов всегда образуются алкилбензолы ближайшего низшего замещения и ближайшего высшего замещения;
- 2) превращение алкилбензола совершается тем легче, чем больше масса радикала;
- 3) отщепление радикалов зависит от их величины и становится заметным для радикалов $\text{C}_5\text{—C}_6$.

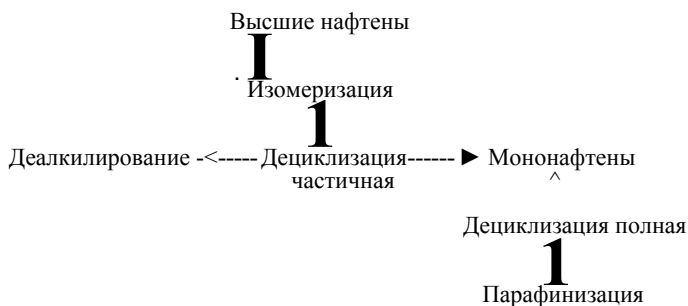
Общая схема превращения аренов, по А. Ф. Добрянскому, имеет следующий вид:



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

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

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



По М. А. Бестужеву, шестичленные нафтенy имеют тенденцию к изомеризации в пятичленные, а обратный процесс практически не идет.

Термокаталитические превращения парафиновых углеводородов изучены хуже других классов.

Исследования А. И. Богомолова, К. И. Паниной и других показывают, что низкомолекулярные нормальные парафины C_{10} — C_{18} в условиях низкотемпературного алюмосиликатного катализа изомеризуются, а более высокомолекулярные, начиная с нонана, подвергаются также структурному распаду и циклизации с образованием ароматических углеводородов. Процесс ароматизации парафинов усиливается с увеличением молекулярной массы последних.

При превращениях твердых углеводородов (цетана, церезина и др.) получались жидкие предельные и ароматические углеводороды, а также смолистые вещества.

Проведенное А. Ф. Добрянским и его сотрудниками исследование термокаталитического превращения (при температуре $250^{\circ}C$ в течение 32 ч) масляной фракции нефти месторождения Пираузт, выкипающей в пределах 450 — $550^{\circ}C$, показало, что в этих условиях получается смесь, кипящая при значительно меньших

температурах, чем исходная фракция. 70% полученных продуктов перегонялось ниже температур кипения исходного масла, и в числе их было свыше 10% светлых фракций. До опыта масло содержало 16,7% парафиновых, 74,2% нафтяных и 9,1% ароматических углеводородов. Та же фракция, выделенная из продуктов превращения, состояла из 44% парафиновых, 47% нафтяных и 9% ароматических углеводородов. Во фракциях, кипящих ниже 450° С, вновь появилось 24,5% парафиновых, 47% нафтяных, 10,6% ароматических углеводородов. Следовательно, резко понизилось в целом количество нафтяных, резко повысилось количество парафинов, а количество ароматических углеводородов изменилось незначительно.

Опыты по термокаталитическому превращению некоторых других нефтяных фракций дали в общем сходные результаты.

По данным А. А. Петрова и С. Д. Пустильниковой, при чисто термическом воздействии на нефтяные фракции (без катализа) резко возрастает количество нормальных парафинов, а разветвленных — относительно уменьшается.

Материалы по превращению сернистых соединений с алюмосиликатными катализаторами (И. Н. Тиц-Скворцова и др.) свидетельствуют, что такие превращения ведут к выделению серы в виде сероводорода, образованию различных углеводородов, иногда стойких сернистых соединений типа тиофенов, тиантронов и других кольчатых структур, а в целом — к обессериванию нефтяных фракций.

Эксперименты по превращению нефтей в целом (т. е. не отдельных фракций) при невысоких температурах с природными катализаторами были проведены М. Луи (М. Louis, 1966). В опыте с нефтью из неогеновых отложений северо-американского месторождения Мирандо отношение углерода парафиновых структур к углероду нафтяных циклов за 33 дня с монтмориллонитом возросло от 0,70 до 0,73. В опыте с нефтью Пешельбронна отношение суммы насыщенных углеводородов к сумме ароматических через 84 дня увеличилось от 7,6 до 11,2, причем содержание асфальтенов тоже возросло от 0,6 до 5,2%. Таким образом, эти результаты показывают ту же «парафинизацию» нефти с одновременным ростом высокомолекулярных малорастворимых компонентов.

Экспериментами З. К. Олениной и А. А. Петрова показано, что при термическом воздействии (термолизе) содержание нормальных парафинов в бензинах существенно возрастает (в одной нефти от 56 до 73% и с 19 до 58% в другой).

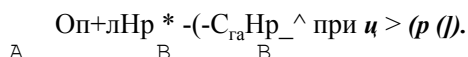
Ряд рассмотренных выше геохимических закономерностей размещения нефтей разного состава в недрах, несомненно, связан с процессами термокаталитических превращений органических компонентов пород и нефтей при катагенезе.

Показанное выше решающее действие температурного фактора на состав нефтей свидетельствует именно в пользу того, что формирование и изменение этого состава происходит в результате

процессов термического или термokatалитического характера. Увеличение с возрастом, глубиной залегания и в зависимости от геотектохронобаты, геохронотермы, палеогеотермической характеристики содержания в нефтях парафинов за счет нафтенов (см. табл. 19, 20, 21, 24, 25, 27 и рис. 35, 36, 37, 47, 50) является результатом и доказательством влияния термических и термokatалитических превращений на состав нефтей. Эти изменения нефтей вполне соответствуют тем превращениям, которые предусматриваются термодинамикой и выявляются экспериментами. Кроме того, термokatалитическими превращениями обусловлены такие важные закономерности, как увеличение с глубиной содержания ароматических углеводородов в легких фракциях нефтей (см. табл. 22), а также увеличение с возрастом и с ростом геохронотермы нормальных парафинов за счет разветвленных изомеров (см. рис. 38, 48) и некоторые другие зависимости.

Таким образом, все имеющиеся данные свидетельствуют, что термokatалитические превращения нефтей состоят преимущественно в перераспределении водорода и в переходе нефтей циклического состава в нефти алифатического состава, сопровождающемся образованием легких фракций и общим снижением плотности. При этом параллельно с преобладающим процессом разукрупнения молекул происходит в подчиненном количестве образование обедненных водородом крупных молекул, постепенно теряющих растворимость в смеси и переходящих в состав пород в виде высокоуглеродистых минералов.

Процесс термokatалитических превращений нефтей может быть иллюстрирован следующей общей схемой:



Здесь в конечном счете вещество Б может перейти в газовую фазу (в пределе $m = 0$, т. е. Б — чистый водород, однако в действительности процесс в основном не заходит далее образования метана, для которого $m = 1$); вещество В может перейти в твердую фазу (в пределе $p = d$, т. е. В — чистый углерод, графит).

Следовательно, завершением термokatалитических превращений нефтей является прекращение существования жидких углеводородов нефтей с распадом их на газ (метан) и твердые минералы (графит).

Подтверждением изложенной модели превращений служат данные по распределению изотопов С по фракциям нефти, полученные С. Силвермэном (см. рис. 24).

Рассмотренные закономерности объясняются как результат фракционирования стабильных изотопов углерода в процессе термokatалитических превращений углеводородов нефтей: при распаде сложных молекул образуются несколько более простые молекулы и более сложные, обогащенные ^{13}C , и легкие молекулы газообразных нефтяных углеводородов, резко обедненные этим

изотопом. С. Силвермэн изображает этот процесс следующей схемой (рис. 51). Интересно, что фракции с температурой кипения около 450°C характеризуются максимальной оптической активностью, что названный автор считает доказательством их малой измененности и близости к исходному биохимическому материалу.

Вопрос о том, на какой стадии существования нефтей термокаталитические превращения оказывают наибольшее действие — на стадии дисперсных нефтеобразующих веществ в породах, на путях первичной миграции (стадия микропротонефти) или уже в залежах, остается пока не вполне ясным.

В том, что термокаталитическим превращениям подвергаются дисперсные органические вещества, включая углеводороды, в осадочных породах, не приходится сомневаться (см. гл. III). В этом

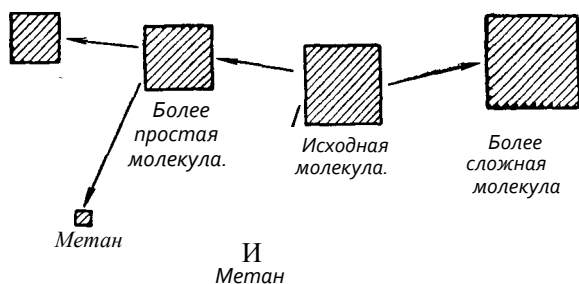


Рис. 51. Схема фракционирования изотопов углерода при термокаталитических превращениях нефти (по С. Сильверману)

аспекте катагенетические превращения нефтей представляются как часть и непосредственное продолжение процесса нефтеобразования, с которым они сходны по своей сущности и направленности. При накоплении в залежах нефти могут находиться на различных этапах превращения и иметь неодинаковые составы. Подобные явления, указывающие на генетическую связь нефтей с определенными осадочными толщами, имеют чрезвычайно большое значение для обоснования органической теории происхождения нефти и рассмотрены ниже.

Однако есть доказательства и того, что термокаталитические превращения нефтей продолжаются в значительных масштабах в залежах. В качестве одного из таких доказательств можно привести материалы А. С. Гаджи-Касумова (1967) по закономерностям распределения нормальных и разветвленных парафиновых углеводородов в бензинах нефтей Апшеронской области. В каждом из рассмотренных им месторождений величина отношения количества нормальных парафинов к количеству разветвленных в бензинах при переходе от верхнего отдела продуктивной толщи к нижнему значительно возрастает вместе с общим ростом содер-

жания парафинов (рис. 52). При этом, как видно из рис. 52, величины рассматриваемого отношения внутри каждого отдела для разных месторождений весьма различны, и эти различия больше, чем различия между величинами для одного отдела из разных месторождений. Это значит, что в каждом отдельном месторождении изменения происходят в одном общем направлении, но в различной степени; следовательно, они вызваны процессами в залежах.

Сущность катагенетических превращений до и после образования залежей нефти в общем остается одной и той же. Термоката-

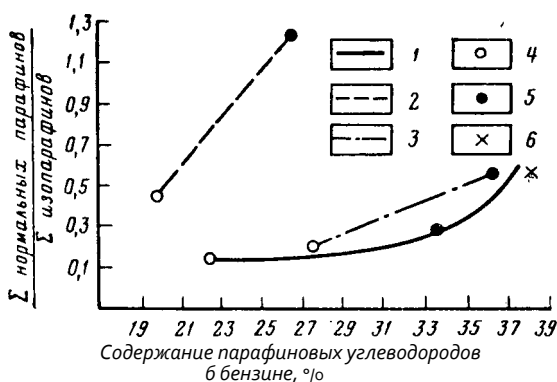


Рис. 52. Соотношение между нормальными и разветвленными парафинами в бензинах Ашперонского п-ва (по А. С. Гаджи-Касумову)

Месторождения: 1 — Калинское, 2 — Карачухурское, 3 — Карадагское; возраст: 4 — верхний отдел продуктивной толщи, 5 — нижний отдел, 6 — калинская свита

литические превращения охватывают различные стадии существования нефтей: они начинаются до формирования нефтяных залежей и продолжаются, пока нефть не исчезает, а остаются газ и твердые минералы углерода.

Переход нефтей существенно циклических в нефти преимущественно алифактические происходит в зоне существования большинства промышленных нефтяных залежей.

Вопросы роли изотопного состава углерода в выяснении генетических взаимоотношений между разными компонентами нефтей обсуждаются в ряде капитальных работ (Галимов, 1973; «Стабильные изотопы в геохимии нефти», 1974), но еще далеки от своего решения.

§ 5. Окисление нефтей

Окисление нефтей является процессом, во многом противоположным термокаталитическим превращениям. Если термокаталитические превращения сопровождают погружение, катагенез вмещающих отложений, то окисление нефтей связано с геотектоническими движениями положительного знака и сопровождается

гипергенные изменения вмещающих пород. Оно входит в число процессов гипергенеза.

Окисление нефтей в природе может происходить либо за счет свободного молекулярного кислорода (аэробное окисление), либо за счет связанного кислорода сульфатов и некоторых других соединений (анаэробное окисление). Аэробное окисление можно подразделить на окисление за счет кислорода воздуха и окисление за счет кислорода, растворенного в подземных водах. Анаэробное окисление различается, во-первых, по характеру соединения, в котором связан кислород (сульфаты, нитраты, окислы и др.), во-вторых, по признаку биохимического или абиохимического характера процесса.

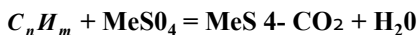
Аэробное окисление нефтей органичивается зоной, в пределах которой имеется молекулярный кислород (зона идиоhipергенеза). По мере движения в глубь литосферы количество растворенного в водах кислорода уменьшается; на глубине не более нескольких сотен метров он исчезает полностью: расходуется на окисление органических веществ, рассеянных в породах и водах, и связывается с различными минералами. Обычно предельные глубины, которых может достигать молекулярный кислород, много меньше указанных максимальных, а вообще они зависят от гидрогеологических и геохимических условий. Промышленная нефтеносность в зоне распространения растворенного кислорода имеет место лишь в очень редких случаях. Поэтому можно считать, что в изменении состава нефтей, наблюдаемых в промышленных скоплениях, аэробное окисление большой роли не играет. Оно действует в основном уже при полном разрушении нефтяных скоплений и образования из них залежей асфальтов и т. п. (см. гл. VII).

На состав нефтей в промышленных залежах существенно может влиять анаэробное окисление. Необходимыми условиями анаэробного окисления нефтей служат: наличие способных к восстановлению кислородсодержащих веществ, главным образом сульфатов, и существование специфических бактерий. Иногда воды могут содержать значительные количества сульфатов на весьма больших глубинах, порядка нескольких километров (зона крипто-hipергенеза). При биохимическом анаэробном окислении нефтей существенное значение приобретают факторы температуры, а также минерализации вод. Пределы развития бактерий, насколько известно, определяются температурой 80—90° С, минерализацией около 200 г/л и кислой реакцией вод. Если есть окислители, окисление углеводов, вообще говоря, энергетически эффективно.

При окислении углеводов, так же как и при термокаталитических превращениях их в бескислородной среде, происходит перераспределение составляющих их элементов; если при термокаталитических превращениях углерод и водород выделяются в чистом виде или в соединении друг с другом (графит и свободный водород или метан), то при окислении они выделяются в виде

соединений с кислородом (углекислота и вода). В случае недостатка кислорода могут образовываться органические кислородные соединения.

При анаэробном окислении за счет растворенных сульфатов по реакции



дополнительное количество энергии должно быть затрачено на высвобождение кислорода из соединения, в котором он находится (иона SOI^-). Величины изменения свободной энергии при данной реакции с различными органическими соединениями, полученные по данным термодинамических расчетов, приводятся в табл. 30.

Таблица 30

Изменение свободной энергии различных веществ при окислении сульфат-ионом при температуре 25° С и давлении 0,1 МПа (по П. Ф. Андрееву и В. В. Иванцовой)

Вещество	Изменение свободной энергии	Возможность реакции	Вещество	Изменение свободной энергии	Возможность реакции
Метан	+3,8	Невозможна	Ацетилен	—49,4	Возможна » » » » »
Этан	-1,6	Возможна	Циклопентан	—29,1	
Бутан	—18,9	»	Бензол	—85,4	
Декан	—50,9	»	Нафталин	—39,5	
Гексадекан	—79,2	»	Дифенил	—189,6	
Пентакозан	—120,2	»	Пирен	—471,1	
Этилен	+1,2	Невозможна	Фенол	—19,2	»

Из табл. 30 видно, что окисление нефтяных углеводородов за счет сульфатов термодинамически возможно, и эта возможность возрастает с увеличением молекулярной массы углеводородов. Однако следует учесть, что данные табл. 30 относятся к полному окислению до CO_2 и H_2O , а при образовании промежуточных продуктов снижение свободной энергии будет значительно меньше величин, приведенных в табл. 30. Поэтому можно ожидать, что при недостатке кислорода энергетически эффективно будет окисление лишь высокомолекулярных углеводородов. Кроме того, энергии активации реакций между углеводородами и сульфатами, по-видимому, довольно значительны (точные данные отсутствуют). Энергии активации могут быть снижены катализом и при биохимическом характере процесса.

Экспериментальные данные относятся главным образом к окислению молекулярным кислородом. Для парафинов, вообще довольно стойких к окислению, характерно преимущественное окисление разветвленных форм по сравнению с нормальными.

Нафтенy при окислении дают в основном кислоты. Для ароматических углеводов свойственно возрастание окисляемости с увеличением количества и длины боковых цепей, причем цепи дают кислые продукты, а ядра — смолистые вещества. Лучше подвергаются окислению гибридные нафтенoво-ароматические углеводороды. В смесях голоядерные ароматические углеводороды и гибридные углеводороды тормозят окисление нафтенoв и парафинов, давая продукты уплотнения в виде асфальтенов и им подобных образований.

Опыты по аэробному бактериальному окислению нефтей, как и следовало ожидать, дали принципиально ту же картину.

Наибольший интерес представляет экспериментальное изучение анаэробного микробиального окисления нефтей. Результаты опытов (И. Л. Андеевский, З. А. Колесник, Т. Л. Симакова, Н. И. Шмонова и др.) показали различия в зависимости от микробиологических условий и состава нефтей. Отмечалось как уменьшение, так и увеличение содержания парафиновых углеводов за счет ароматических и нафтенoвых колец, а также некоторое изменение состава смол и асфальтенов, некоторое уменьшение плотности нефтей и содержания в них смол и серы. В других опытах наблюдалось, напротив, новообразование смолисто-асфальтовых веществ, правда, весьма незначительное.

Новейшие эксперименты в целом показывают, что изменения нефтей микроорганизмами в анаэробных условиях выражены очень слабо, их вообще очень трудно заметить (Труды ВНИГРИ, 1970).

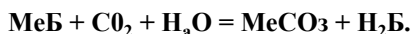
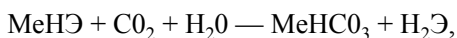
Изучение материалов по геохимии нефтей, а также газов, вод и пород из нефтяных месторождений дает массу фактов, доказывающих протекание процессов анаэробного окислений нефтей за счет сульфатов, разрушающих залежи. Однако не ясен вопрос о том, насколько эти процессы влияют на изменение состава нефтей. Недостаточная теоретическая и экспериментальная изученность соответствующих превращений затрудняет истолкование фактов, наблюдаемых в нефтяных месторождениях. Это осложняется еще тем, что для высокомолекулярных и неуглеводородных компонентов нефтей, на которых, по всей видимости, наиболее сказываются окислительные изменения (например, образование смолисто-асфальтеновых продуктов уплотнения), методика анализа разработана слабо и химическая изученность вообще мала.

Чрезвычайно важный факт влияния окислительных процессов на состав нефтей представляет собой существование в очень многих залежах у контакта с водами слоя (пленки) очень плотной нефти или асфальтоподобного вещества (мальта, асфальт). Химическое влияние вод при наличии такого слоя на всю залежь трудно представить.

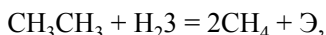
Если рассматривать нефти только в залежах промышленного значения, то влияние окисления на углеводородный состав нефтей, по-видимому, не является определяющим. Однако общее заключение

процессы осернения исходных нефтеобразующих органических веществ еще в придонных водах бассейнов седиментации и в осадках при раннем диагенезе. Однако в обоих случаях осернение органических соединений имеет сходный характер и происходит за счет серы сульфатов.

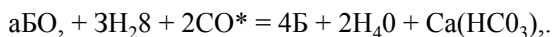
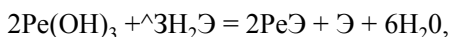
Процесс осернения природных органических веществ, включая нефти, состоит из нескольких звеньев. Первым из этих звеньев является реакция окисления углеводородов или других органических соединений кислородом сульфатов с образованием сульфидов и гидросульфидов, схема которой дана в § 5 этой главы. Образующиеся гидросульфиды и сульфиды разлагаются с образованием молекулярно-растворенного сероводорода по реакциям



Далее следуют собственно процессы осернения, т. е. внедрение серы в углеводородные и другие органические молекулы, входящие в состав нефтей и нефтеобразующих веществ. Эти процессы изучены пока еще слабо. Реакция непосредственно между сероводородом и входящими в состав нефтей углеводородами с образованием сернистых соединений в условиях нефтеносных пластов термодинамически невозможна. Однако воздействие сероводорода на некоторые предельные углеводороды с выделением низших гомологов и элементарной серы, например, по реакции



а также воздействие сероводорода на асфальтово-смолистые вещества являются энергетически выгодными (П. Ф. Андреев и В. В. Иванцова). Образующаяся при этом элементарная сера уже может реагировать с предельными углеводородами с образованием сернистых соединений. Свободная сера может образовываться также за счет окисления сероводорода окисными минералами железа, присутствующими в отложениях, или же растворенными в водах сульфатами соответственно по схемам



Превращение сероводорода в свободную серу тем или иным путем можно рассматривать в качестве следующего, третьего звена общего процесса переноса серы из сульфатов нефти.

Четвертым звеном будут уже реакции между серой и углеводородами и другими органическими соединениями и образование серусодержащих органических молекул. Термодинамические данные указывают на то, что наиболее вероятно взаимодействие серы с относительно высокомолекулярными углеводородами. По экспериментальным данным А. С. Великовского и С. Н. Павловой,

осернение нефтей может протекать и в результате действия серы на низкомолекулярные углеводороды.

Характер явлений, происходящих при внедрении серы в молекулы углеводородов и других природных органических соединений, еще не вполне ясен. По-видимому, при этом идут процессы уплотнения, конденсации, повышения температур кипения веществ, вероятно новообразование асфальтово-смолистых веществ, содержащих серу. Существенно, что смолистость сернистых нефтей прямо связана с их сернистостью.

Как отмечено выше, процессы, ведущие к возникновению сернистых нефтей, могут происходить в разной среде. В работах В. А. Успенского, О. А. Радченко и других исследователей доказывалось, что осернение нефтей происходит в основном уже в залежах и связано с окислением их. Такая концепция находит многочисленные подтверждения; в частности, устанавливается связь сернистых нефтей с наличием сульфатных пород (гипсов и ангидритов) и с относительно повышенной подвижностью подземных вод (см. табл. 23).

Имеется ряд фактов, указывающих на возможность протекания процессов осернения природных органических веществ еще на «донефтяной» стадии превращений. Сюда следует отнести прежде всего установленную Р. Г. Панкиной и С. П. Максимовым связь изотопного состава серы нефтей и сульфатов древних океанов того же возраста (см. рис. 41). Вообще говоря, эта закономерность может быть истолкована по-разному. Первое толкование: осернение нефтеобразующих органических веществ за счет сульфатов древних водоемов происходило еще в водоемах или в образовавшихся в них илах на стадии диагенеза, в условиях сероводородного «заражения», за счет этих органических веществ впоследствии образовались сернистые нефти; второе толкование: осернение нефтей происходило уже в залежах за счет подземных вод, выщелачивавших сульфаты из вмещающих пород, изотопный состав серы сульфатов в этих водах при контакте с нефтями соответствовал изотопному составу серы сульфатов в древних водоемах осадконакопления. Таким образом, данные изотопного анализа еще не свидетельствуют однозначно в пользу концепции «первичности» серы в сернистых нефтях.

Доводом в пользу первичности серы в нефтях могут служить геолого-геохимические условия, характеризующие нахождение сернистых нефтей, образующих некоторые скопления (Среднеобская зона Западной Сибири и др.). Анализ гидрогеологической обстановки и характера разреза заставляет исключить возможность влияния гипергенных факторов и процессов окисления на нефтяные залежи в Среднем Приобье. В то же время там наблюдается повышенная сернистость битумоидов в породах, причем изменение содержания серы в нефтях и в битумоидах по разрезу сходно. Связь сернистости нефтей и пород намечается также в Венесуэле и других местах.

В данном случае органическое вещество в отложениях, давшее начало местным нефтям, подверглось осернению еще на стадиях диагенеза и седиментогенеза, поскольку осернение битумоидов в мощных непроницаемых глинистых толщах верхней юры Среднего Приобья на более поздних стадиях литогенеза представить невозможно.

Первичность серы в среднеобских нефтях имеет большое значение для трактовки генезиса серы в нефтях вообще. Кроме того, установление вещественной связи конкретных нефтей с органическим веществом определенных осадочных толщ очень важно как одно из доказательств биогенной природы нефти.

Таким образом, есть веские основания и в пользу первичности, и в пользу вторичности серы в сернистых нефтях. По-видимому, в одних случаях более вероятно первая точка зрения, в других — вторая. Однако вопрос о формировании состава сернистых нефтей еще нельзя считать решенным: он заслуживает дальнейшего всестороннего изучения.

Интересна судьба сернистых компонентов нефтей в катагенезе. В целом там идет обессеривание нефтей. Что же касается изменения состава серусодержащих веществ, то по данным Т. Хо, М. Роджерса и соавторов (Т. Но, М. Rogers a. col., 1974), исследовавших главным образом западно-канадские нефти, с катагенезом идет вытеснение нетиофеновых и простейших тиофеновых (бензотиофеновых) структур в нефтях более термически стойкими, в первую очередь дибензотиофеновыми. С глубин около 1 км до глубин около 4 км наблюдается снижение содержания общей серы с 3% до 0,2%, уменьшение отношения между содержаниями бензо- и дибензотиофеновых структур в нефтях от 1,6 до 0,3. Последний параметр авторы даже предлагают считать одним из основных параметров для определения степени катагенетической превращенности нефтей (сернистых).

§ 7. Дифференциация (физическое фракционирование) нефтей при миграции и в залежах

Сложные процессы перемещения нефтеобразующих органических веществ (протомикронепти) и уже сформировавшихся нефтей, известные под названием первичной и вторичной миграции нефти, приводят к разнообразным видам дифференциации нефтей и существенно влияют на формирование состава нефтей, находящихся в залежах. Эти явления, особенно все те, что связаны с первичной миграцией (т. е. до формирования залежей), еще недостаточно выяснены.

Дифференциация нефтей вне залежей. В ряде районов намечается связь между размещением в недрах различных по составу нефтей и направлением л а т е р а л ь н о й миграции, формирующей залежи. По вероятному направлению миграции нефти

становятся более плотными, в них увеличивается содержание нафтенов, а в бензинах уменьшается содержание парафиновых и ароматических углеводородов (рис. 54, 55). Следует, однако, иметь в виду, что во всех районах, где отмечались подобные явления, направление миграции совпадает с уменьшением глубины залегания. Характер изменения нефтей здесь отвечает тому, что должно быть при изменении глубины. Поэтому весьма вероятно, что влияние обоих факторов накладывается. Кроме того, по-видимому, имеет значение не только направление миграции, но и длительность и число фаз (этапов) такой миграции.

Особый характер имеют изменения свойств нефтей, когда миграция сопровождается фазовыми превращениями (см. гл. XI).

Влияние вертикальной миграции нефти, происходящей преимущественно по трещинам в струйной форме (?), бывает различным, в связи с тем, что иногда она достигает атмосферы, а иногда не достигает. В первом случае по направлению миграции может наблюдаться уплотнение нефтей, особенно расположенных в непосредственной близости от каналов миграции. Подобные явления констатированы в ряде месторождений. Во втором случае, т. е. когда в результате миграции происходит частичный переток из нижних пластов в верхние, по направлению миграции могут уменьшаться плотность нефтей и их смолистость или же свойства нефтей по разрезу могут быть приблизительно одинаковыми. Последнее наблюдается в нефтяных месторождениях, отличающихся сильной дизъюнктивной нарушенностью.

В общем, необходимо подчеркнуть, что связь состава нефтей с направлением вертикальной миграции констатируется лишь как исключение, нарушающее основные геохимические закономерности, рассмотренные выше. Признаки такого явления заметны лишь в сравнительно небольшом числе исследованных месторождений.

Дифференциация нефтей внутри залежей. Там, где дифференциация прослеживается, в большинстве случаев наблюдается увеличение плотности (также и оптической плотности) нефтей с глубиной (положительный пластовый градиент плотности нефти), т. е. эта закономерность противоположна той, которая

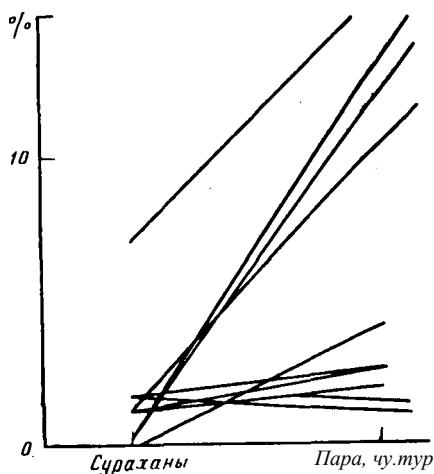
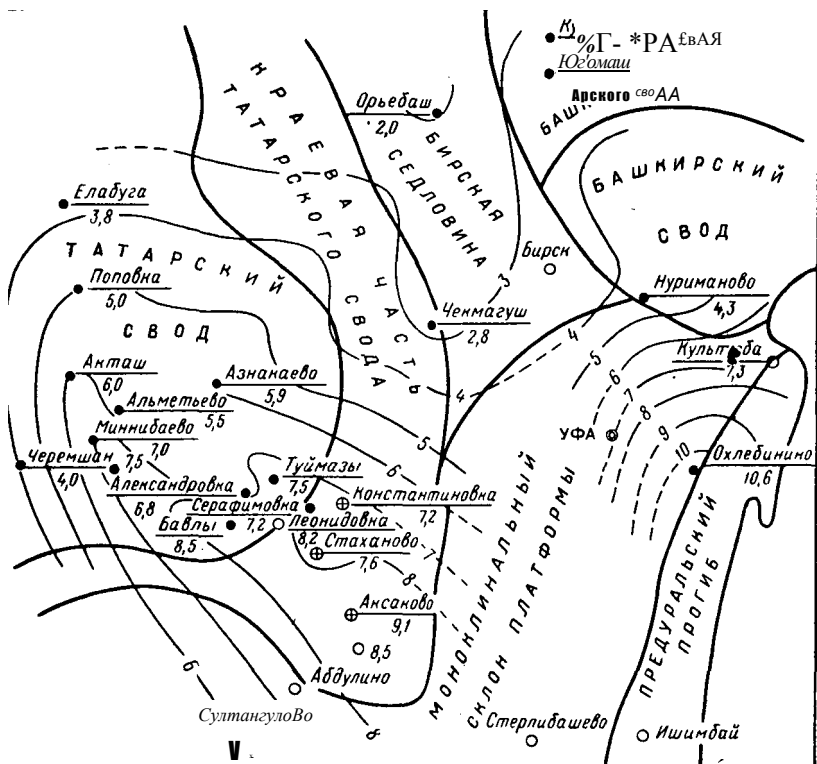


Рис. 54. Изменение содержания ароматических углеводородов в бензинах нефтей по простиранию отдельных горизонтов Апшеронского п-ова (по А. А. Карцеву, 1958)

установлена для разрезов многопластовых месторождений (см. § 1 этой главы).

Можно выделить несколько типов дифференциации нефтей внутри залежей (рис. 56).



Анташ

Рис. 55. Схема изменения содержания ароматических углеводородов в легких бензинах нефтей терригенной толщи девона в Башкирии и прилегающих районах (по А. И. Каримову 1856):

1 — в числителе — название площади, в знаменателе — максимум содержания ароматических углеводородов девонских нефтей (во фракции 95—122 °С) в %; 2 — границы тектонических зон; 3 — изолинии содержания ароматических углеводородов; 4 — нефть пластов Дх и Дп; 5 — нефть пластов Дд и Дху; 6 — нефть такатинских слоев

Первый тип — «классический» — более или менее равномерное увеличение плотности нефти с глубиной по всей высоте залежи (рис. 56, I).

Второй тип — заметное возрастание плотности нефти во всем диапазоне глубин внутри залежи, но с сильным ростом градиента в непосредственной близости от водонефтяного контакта, вплоть до наличия у этого контакта полутвердого асфальтового слоя (рис. 56, II).

Третий тип — отсутствие заметных различий в свойствах нефти в пределах основной части залежи и наличие асфальтоподобного слоя (до 10 м) у водонефтяного контакта (рис. 56, *III*).

Четвертый тип — однородность нефти в пределах залежи, отсутствие дифференциации (рис. 56, *IV*).

Пятый тип — отрицательный пластовый градиент плотности нефти в залежах, аномальный случай (рис. 56, *V*). Немногочисленные примеры этого типа представлены залежами в пластах, выходящих на дневную поверхность и запечатанных в головках асфальтово-кировыми «пробками».

Шестой тип — нефти меняются по площади в значительной степени, но без определенной закономерности или в каком-то направлении, не связанном со строением самой залежи—

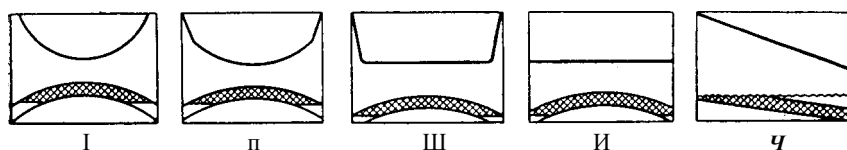


Рис. 50. Принципиальная схема типов дифференциации нефтей внутри залежей

Залежи третьего, четвертого и шестого типов характерны для платформенных месторождений, а первых два типа представлены преимущественно в месторождениях складчатых областей.

Дифференциация нефтей внутри залежей обычно выражена тем сильнее, чем больше высота залежи. При малой высоте последней дифференциация обычно слабая. Изменения нефтей вблизи водонефтяных контактов носят специфический характер, т. е. по существу изменения нефтей внутри залежи по всей ее высоте и вблизи контакта с подстилающими ее водами подчинены совершенно разным закономерностям.

Основной причиной изменения нефтей внутри залежей по всей ее высоте служит процесс гравитационной дифференциации (расслоения) нефтей. Его существование доказывается следующими фактами: 1) зависимостью степени дифференциации нефти от высоты залежи; 2) различным характером изменений нефти внутри залежи и вблизи водяного контакта; 3) случаями «ступенчатой» дифференциации нефти при сложной форме нефтеносного пласта и др. Подобно разделению (расслоению) газа, нефти и воды в пласте происходит расслоение по плотности и внутри нефтяной залежи (рис. 57). Большая часть смолистых веществ (иногда, по-видимому, и твердых углеводородов) скапливается внизу нефтяной залежи, а большая часть легких фракций — вверх.

Расчеты, проведенные А. Ю. Намиотом, показывают, что для нефтей, одновременно содержащих много асфальтово-смолистых компонентов и много легких компонентов и растворенный газ, следует ожидать заметное влияние силы земного притяжения. Однако фактические величины градиентов изменения плотности

нефтей внутри залежей в ряде случаев превышают расчетные величины. По-видимому, реальные явления дифференциации более сложны и включают какие-то пока неизвестные элементы.

По предположению А. Ф. Добрянского при новообразовании легких парафиновых углеводородов в процессе термокаталитического превращения нефти происходит коагуляция смолистых веществ с постепенным осаждением их и концентрацией в нижней части залежи, что может приводить к гравитационному

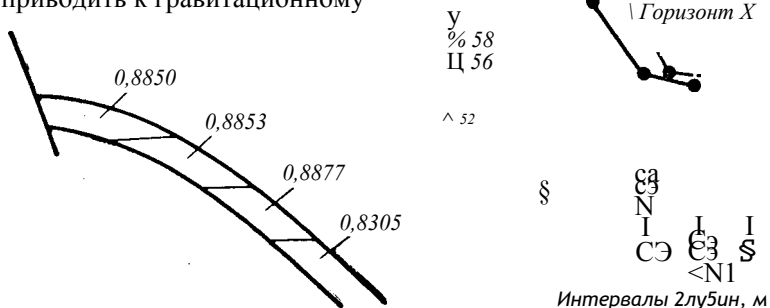


Рис. 57. Плотность нефтей (в г/см³) в свите ПК Сураханского месторождения

Рис. 58. Изменение содержания парафиновых углеводородов в светлых фракциях нефтей внутри залежи (по А. С. Гаджи-Касумову)

расслоению нефтей в пластах. Экспериментально показано, что прибавление к нефти синтина, состоящего из парафиновых углеводородов, приводит к осаждению смол.

Возможно также, что значительную роль играет динамическая дифференциация нефти в процессе формирования залежей, механизмом которой могут быть процессы селективной адсорбции асфальто-смолистых компонентов породами.

А. С. Гаджи-Касумов получил данные о закономерностях дифференциации углеводородного состава нефтей внутри залежей. Согласно этим данным в низах некоторых залежей растет содержание наftenов в легких фракциях нефтей и уменьшается содержание парафинов в светлых фракциях¹ (рис. 58).

Гравитационная дифференциация (фракционирование) нефтей происходит и при вертикальной миграции их вне залежей, образуя главный механизм, влияющий при этом на изменения состава нефтей. Важно отметить, что при физической дифференциации меняются фракционный состав нефтей, содержание смол, общие свойства, но не химический состав узких фракций.

Продуктами физической дифференциации нефтей отчасти являются и такие образования, как газоконденсаты и озокериты.

¹ На ряде карт, составленных Е. Ф. Никуленко (1977) для отдельных залежей Припятского бассейна, четко прослеживается дифференциация даже индивидуального состава нефтей.

ГЛАВА VII

ГЕОХИМИЯ ЭПИНАФТИДОВ

Эпинафтиды представляют собой твердые (и полутвердые) продукты природных превращений нефтей, происходящих в форме как химических изменений, так и физико-химических процессов дифференциации. Главным процессом химических изменений нефтей, ведущим к возникновению эпинафтидов, является окисление, часто сопровождаемое осернением. Обычно процессам окисления сопутствует и физико-химическая дифференциация, состоящая в уходе, улетучивании легких фракций нефти. В результате образуются полутвердые и твердые продукты — мальты, асфальты, асфальтиты и некоторые другие. Пути их формирования в разных случаях могут быть неодинаковыми — различно соотношение ролей окисления и физической дифференциации, различны особенности того и другого процесса и т. д. В целом вопросы генезиса важнейших представителей эпинафтидов далеко не просты.

Своеобразными продуктами физико-химической дифференциации высокопарафинистых нефтей, возникающими без существенного влияния окислительных процессов, являются озокериты.

Основная часть перечисленных типов эпинафтидов образуется за счет нефтей, уже накопившихся в залежах. Но возможно возникновение их также при окислении и дифференциации еще не вполне оформившихся нефтей, находящихся на пути первичной миграции, на стадии перехода от протонафтидов (микропротонефти) к собственно нафтидам (нефтям). Распространение таких явлений, ведущих к возникновению различных пленок, лепешек, гнезд и других мелких накоплений асфальтоподобных веществ («битумов»), весьма широко. В результате генетическая характеристика эпинафтидов (особенно находящихся в виде мелких и мельчайших скоплений) значительно усложняется.

В образовании и преобразовании эпинафтидов принимают участие также процессы контактового и регионального метаморфизма. Под действием этих факторов возникают такие типы эпинафтидов, как кериты и антраксолиты. Но при этом процессы превращений нафтидов дают продукты, практически не отличимые от яфтоидов, образований иного генезиса.

Нафтоиды, в отличие от нафтидов, образовавшихся без участия высоких температур, представляют собой продукты природного пиролиза органического вещества осадочных пород в условиях контактового метаморфизма (по В. А. Успенскому). Диагно-

стика нафтидов и нафтоидов при высоком содержании углерода, являющемся следствием глубокого катагенного превращения (при апокатагенезе), крайне затруднена, а в некоторых случаях, по-видимому, невозможна. Вследствие этого вопросы генезиса метаморфизованных продуктов превращения эпинафтидов неясны.

Как особую разновидность эпинафтидов следует выделить высокоуглеродистые продукты катагенетических превращений нефтей типа асфальтенов и, возможно, карбенов, теряющие растворимость в нефтях и переходящие в состав дисперсного органического вещества вмещающих пород (см. гл. VI). Эти дисперсные образования совершенно не изучены, выявить их на фоне автохтонных компонентов очень трудно, если вообще возможно. Однако существование их не должно вызывать сомнений и, следовательно, эпинафтиды находятся также в составе дисперсных органических веществ, фактически сливаясь с их автохтонной разновидностью, являющейся источником возникновения всех нафтидов.

Следует более подробно остановиться на важнейших типах (классах) эпинафтидов.

В течение последних сорока лет наибольшие заслуги в деле геохимического изучения эпинафтидов принадлежат В. А. Успенскому. В табл. 31 приведены сведения о составе важнейших классов битумов, как нафтидов — нефтей и эпинафтидов, так отчасти и нафтоидов (по В. А. Успенскому).

Таблица 31

Общая химическая характеристика состава разных классов битумов

Класс нафтидов	Элементный состав, %			Фракционный состав, %			
	С	Н	о+э+к	масла	смолы	асфальтены	карбониды
Нефти	84—86	12,5—14,5	0,5-4,0	65—100	0—30	0—5	0
Мальты	80—87	10,5—11,7	3-7	40—65	30—40	5—15	0
Асфальты	78—87	9—11	5-10	25-40	30—50	15—40	0
Асфальтиты	76—86	7,5—9,5	5-10	5-25	5-50	30—90	0—10
Кериты	80-90	4—9	5-10	1—20	5—20	1—50	10—\$5-
Окси- и гуминокериты	65—80	4,5—7,5	10-30	0-5	0—5	0—80	10—100

Из табл. 31 видно, что по многим показателям состава разные классы нафтидов в значительной мере сходны. Наиболее четкие различия имеются в содержании фракции масел, поэтому данный параметр В. А. Успенский рекомендует в качестве ведущего для классификации нафтидов. Для керитов и озокеритов (последние* не вошли в табл. 31) этот параметр не характерен, но для остальных классов значение его несомненно.

Для диагностики эпинафтидов используют также инфракрасную спектроскопию, термографию, углететрографию (см. гл. III).

М а л ь т ы ближе всех других эпинафтидов стоят к нефтям. Это вещества полужидкой консистенции, еще обладающие некоторой текучестью. Они встречаются в виде пластовых залежей, натеков и Кировых покровов, а также в жильной форме и в виде отдельных гнезд, включений, пленок и т. п. Сюда в основном относятся образования ч залежах у контакта нефти с водой. Формирование мальт происходит при окислительном перерождении нефтей (как результат неполного окисления углеводородов), часто сопровождающемся улетучиванием легких фракций. Эти процессы могут идти еще до формирования залежей нефтей (тогда возникают только мелкие скопления мальт) и после формирования залежей нефтей, при их перерождении и разрушении. Последнее может сопровождаться истечением еще жидкой нефти с последующим окислением и превращением ее в мальту в ходе миграции, в том числе уже и на дневной поверхности (кировые покровы и натеки).

А с ф а л ь т ы представляют наиболее известный и практически важный класс эпинафтидов. Это уже твердые, но относительно легкоплавкие образования, имеющие в основном те же формы залегания, что и мальты, с которыми они связаны плавными переходами иногда и внутри одного скопления. В качестве особой разновидности асфальтов выделяют кыры, отличающиеся повышенным содержанием кислорода (образуются в условиях субаэрального выветривания). В отличие от киров жильные асфальты отличаются относительно пониженным содержанием кислорода; й их формировании могут превалировать процессы физической дифференциации при сравнительно небольшой роли окисления. Вообще же асфальты образуются в ходе превращений того характера, который приводит к образованию мальт, но в результате более глубокого воздействия этих процессов.

Интересная особенность асфальтов в том, что они концентрируют металлы в значительно большей степени, чем нефти. По имеющимся данным в 1 т золы асфальта содержится: кобальта 16 кг (в нефти 1 кг), хрома 3 кг, молибдена 3 кг (в нефти 0,15 кг), никеля 85 кг (в нефти 24 кг), ванадия 35 кг (в нефти 10 кг).

Такая концентрация металлов в асфальтах может объясняться как остаточным накоплением их при потере легких фракций нефтей, так и дополнительной сорбцией из окружающей среды при окислительном новообразовании смолисто-асфальтовых компонентов.

А с ф а л ь т и т ы отличаются от асфальтов относительно большей твердостью и тугоплавкостью. По условиям залегания они почти не отличаются от асфальтов. Генезис асфальтитов может в общих чертах трактоваться как результат окислительной полимеризации асфальтов в субаэральной или подземной обстановке,

без поглощения новых дополнительных количеств кислорода (см. табл. 31), иногда, главным образом при жильной форме нахождения, при некоторой утечке (выносе) масляных фракций. Другим путем формирования асфальтитов можно считать превращение асфальтов на самых поздних стадиях катагенеза (или при начальном метаморфизме).

Асфальтиты обычно подразделяются на гильсониты и грэемиты, различающиеся по ряду свойств, однако эти различия имеют второстепенное значение.

В асфальтитах тоже наблюдается повышенная концентрация некоторых металлов, например, урана — до десятков килограммов на 1 т.

К е р и т ы отличаются от асфальтитов повышенной степенью карбонизации, незначительной растворимостью или полной нерастворимостью в органических жидкостях и тем, что не плавятся без разложения. Кериты могут образоваться из асфальтитов при начальном региональном метаморфизме пород. Среди них известны и разности пирогенного характера, т. е. нафтоиды.

О з о к е р и т ы представлены образованиями, содержащими преимущественно масляные фракции, в свою очередь, состоящие почти нацело из твердых, главным образом парафиновых, углеводородов. Образование озокеритов мыслится как процесс подземной физико-химической дифференциации нефтей, очень богатых твердыми углеводородами; роль окислительных процессов при этом совсем исключается или ничтожна. При кристаллизации твердых углеводородов последние обособляются и от смолисто-асфальтовых компонентов нефти, которые в озокеритах приобретают характер постоянной примеси (более или менее значительной). В этом резкое отличие озокеритов от остальных (асфальтовых) эпинафтидов. Среди озокеритов ведущее значение имеют жильные формы залегания. Пластовые формы отличаются относительно повышенной смолистостью. Выделяются и чисто углеводородные разновидности озокеритов — гатчетиты — в виде жил и натеков.

Кроме рассмотренных выше главнейших классов нафтидов, выделяются еще альгариты, гуминокериты, оксикериты и др. Однако они довольно редки (количество их невелико), и изучение этих образований представляет главным образом минералогический интерес.

Нафтоиды в узком смысле слова образуются несколько иначе, чем нафтиды. Можно сказать так: нафтоиды образуются за счет такого же материала, что и нефти (органическое вещество осадочных пород), но в условиях более высоких температур, когда становятся подвижными такие фракции автохтонного органического материала, которые инертны при эмиграции микропротонефти. В более широком понимании к нафтоидам можно относить и подвергшиеся пиролизу при контактовом метаморфизме нафтиды -(нефти, асфальты и др.), включая твердые продукты таких

Состав некоторых типичных эпинафтидов (примеры)

Образцы	Элементный, %			Фракционный, °/			
	С	Н	N O + S +	масла	смолы	асфаль- тены	карбон- ды
Мальта, пластовая (Исачки, Украина)	85,1	11,1	3,8	57,5	37,8	3,1	Нет
Мальта, из кирового озера (Бинагады)	85,8	11,4	2,6	59,5	26,7	14,3	»
Асфальт, пластовый (Шугурово)	80,3	9,7	10,0	37,4	31,0	31,1	»
Асфальт, жильный (Самарская Лука)	82,4	9,4	8,2	38,3	29,8	30,3	»
Асфальтит, пластовый (Беке-Башпудук)	79,3	10,6	10,1	13,9	22,5	61,8	»
Асфальтит, жильный (Садки)	81,2	8,8	10,0	19,7	14,1	66,8	»
Керит, жильный (Кизел, Мултык)	82,5	9,1	8,4	13,7	17,2	58,2	10,0
Озокерит, жильный (Трускавец)	84,5	14,0	1,6				



Градиент

Рис. 59. Схема генетических взаимоотношений нафтидов и нафтоидов

превращений. В. А. Успенский и представители его школы называют такие образования «нафтидо-нафтоидами».

К нафтоидам, по-видимому, следует относить ряд представителей асфальтитов, озокеритов (гатчетитов) и некоторых других битумов: определить генезис этих природных образований далеко не всегда удастся, основные показатели состава и свойств у нафтидов и у нафтоидов могут совпадать (см. табл. 31).

Характеристика состава некоторых типичных образцов эпинафтидов приведена в табл. 32.

На рис. 59 помещена схема генетических взаимоотношений между рассмотренными классами битумов — нафтидов и нафтоидов.

НЕКОТОРЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЕНЕЗИСА И ПРЕВРАЩЕНИИ НЕФТЕЙ

В этой главе излагаются некоторые вопросы генезиса нефти в свете сопоставления геохимических особенностей нефтей и других природных органических веществ.

Из предыдущих глав книги уже выявляются главнейшие элементы геохимической истории нефтей, включая геохимические аспекты процессов нефтеобразования на различных стадиях литогенеза («предыстория»), изменения нефтеобразующих веществ в породах и нефтей в залежах и, наконец, перерождения и разрушения нефтей с образованием твердых продуктов их превращений — эпинафтидов. Незатронутыми остались пока лишь вопросы, касающиеся тесно связанных с нефтью газообразных углеводородов.

В данной главе проводится систематизация важнейших материалов и положений под определенным углом зрения — прослеживания основных направлений геохимических процессов, которые можно суммарно обозначить как образование — изменение — разрушение нефти. Для полноты картины в рамках геохимических аспектов в минимальном объеме даются некоторые дополнительные материалы генетического характера.

Прослеживание изменений органических соединений от живых организмов до нефти и ее производных, возможное на базе фактов органической геохимии, позволяет наиболее глубоко вскрывать сущность процессов образования и превращения нефтей в природе. При этом следует все время иметь в виду единство, связи, общую и частично взаимную обусловленность геохимических процессов и соотношений в дисперсных органических веществах в породах и подземных водах, нефтяных залежах, скоплениях эпинафтидов.

§ 1. Сходство состава нефтей с составом живого вещества и сингенетичных биогенных компонентов осадочных толщ

Для познания первоисточников вещества нефтей необходимо обратить внимание на сходство компонентов нефтей непосредственно с компонентами живого вещества, а также с органическими веществами в осадках, осадочных породах и подземных

водах. Не менее важно существование определенных различий, объяснение которых возможно путем изучения некоторых геохимических процессов.

Органические соединения и химические структуры, характерные для живого вещества. Наличие в нефтях (и в других органических веществах осадочных толщ) ряда органических соединений и химических структур, характерных для живого вещества, широко обсуждалось в многочисленных научных работах ¹. Речь шла главным образом о порфиринах, оптически активных компонентах, углеводородах изопреноидного строения.

Как говорилось выше (см. гл. V), оптически активные компоненты нефтей находятся преимущественно среди полициклических нафтеннов.

По данным исследований Г. А. Амосова (см. рис. 34) и М. Ф. Двали, величина оптического вращения нефтей с увеличением возраста закономерно убывает. Эта закономерность объясняется постепенной перестройкой молекул в литосфере, ведущей к исчезновению асимметричных оптически активных атомов, унаследованных от живого вещества, и связана с общим направлением дециклизации и «денафтенизации» нефтей в процессе их катагенетических превращений. Оптическая активность нефтей, следовательно, самым тесным образом связана с геохимической историей нефтей в целом.

Если бы оптически активные вещества попадали в нефти из пород или возникали под влиянием внешней среды, то должна бы наблюдаться другая закономерность или никакой закономерности не должно бы быть.

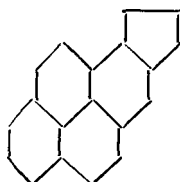
Предположению о вторичном происхождении оптической активности нефтей под влиянием пород противоречит также факт слабой активности и даже полной неактивности нефтей явно миграционного происхождения, например, «белых» нефтей на Апшеронском полуострове и некоторых других нефтей, рассматриваемых как природные фильтраты. Эти нефти более других могли «экстрагировать» оптически активные вещества из пород в процессе фильтрации через них, однако результатов такого процесса совершенно не заметно.

Некоторые авторы пытались объяснить оптическую активность нефтей воздействием на них живых пластовых бактерий. Вообще говоря, какое-то возрастание оптической активности некоторых нефтей за счет такого воздействия представляется возможным, но придавать этому явлению решающее значение нельзя. Во-первых, зависимость оптической активности нефтей от возраста противоречит такому объяснению: чем древнее нефть, тем больше

¹ Эти компоненты получили также название «хемофоссилии», т. е. «химические окаменелости», что нельзя считать удачным; лучше говорить об унаследованных или реликтовых компонентах и структурах. Один из недавних обзоров вопроса см. «Геохимия», 1976, № 7 (Н. Б. Вассоевич и др.).

она должна обогатиться вторичными веществами за счет бактерий (как и за счет пород), в то время как на самом деле наблюдается обратная картина. Во-вторых, опять-таки имеется связь оптической активности с общим типом нефти. Объяснение образования нефтей различных типов только биохимическим влиянием под-земных бактерий опровергается материалами, изложенными в гл. VI.

Как отмечалось выше (см. гл. V), оптическая активность нефтей связана, по-видимому, главным образом с углеводородами типа тритерпанов и стеранов, обнаруженных в аномально высоких концентрациях и кипящих около 475°C . В последнее время этим интереснейшим компонентам нефтей было посвящено довольно много исследований. В качестве примера подобных углеводородов можно указать г о п а н $\text{C}_{17}\text{H}_{46}$:



Структура из четырех сконденсированных гексанафтеновых колец очень характерна для живого вещества (морские водоросли, бактерии). По мнению детально занимавшихся данным вопросом Г. К. Спирса и Э. В. Уайтхеда, информация, заложенная в молекулярных скелетах нефтяных стеранов и тритерпанов, может быть биологически более специфичной, чем заложенная в других изученных к настоящему времени углеводородах нефтей.

В опубликованной в 1976 г. работе А. А. Петрова с соавторами приводятся новые весьма интересные данные о нефтяных стеранах. В частности, там указывается, что отношение между а-стеранами и изо-стеранами (т. е. отношение между содержаниями этих двух групп углеводородов) в нефтях может считаться одним из показателей степени превращенности исходных биологических стеранов. Следовательно, с увеличением интенсивности действия факторов катагенеза в нефтях отношение между содержаниями а-стеранов и изо-стеранов должно уменьшаться. Сопоставление приближенных величин геохронобат и отношений между а-стеранами и изо-стеранами для нефтей показывает, что имеется соответствие между этими величинами: с увеличением геохронобат состав стеранов в нефтях меняется в сторону большего удаления от биологического первоисточника.

П о р ф и р и н ы в нефтях все признают веществами биогенной природы. Предположения о вторичности их встречают те же возражения, что и для оптически активных компонентов.

Так, «белые» нефти, считающиеся фильтрами и, следовательно, «экстрагирующие» из пород порфирины, лишены последних. В то же время порфирины находятся в нефтях, которые

невозможно признавать подвергавшимися бактериальному воздействию (особенно, если считать их пришедшими из глубин Земли). Бактериальный подземный синтез пигментов группы хлорофилла и гемина вообще не доказан.

Относительно значения процессов «экстракции» различных биогенных веществ якобы существующими эндогенными нефтями из осадочных пород при миграции следует привести следующее замечание, сделанное в свое время Н. Б. Вассоевичем. Если допускать процессы «экстракции» для порфиринов и других веществ и компонентов, то почему они не должны касаться всех углеводородов, имеющихся в осадочных породах? Ведь они также должны растворяться нефтью. И в таком случае неизвестно, какая же доля нефтяного вещества пришла из глубин, а какая извлечена из осадочных пород и имеет биогенный первоисточник. Тогда, следовательно, вообще нельзя говорить о нефтях только неорганического происхождения, а следует всегда предполагать смешанный генезис. Таким образом, допущения, неизбежные при признании абиогенной природы исходного вещества нефтей, сами загоняют свою исходную гипотезу в тупик.

В итоге следует подчеркнуть, что значение фактов наличия (и распределения) в нефтях оптически активных компонентов и порфиринов как доказательства биогенного их первоисточника остается в силе, несмотря на критику этого значения сторонниками абиогенного возникновения исходного вещества нефтей («неорганистами»). Закономерная связь этих компонентов с составом нефтей в целом и геолого-геохимическими условиями нахождения нефтей никоим образом не позволяет считать их случайными посторонними примесями и объясняется только геохимическими превращениями биогенных органических веществ, захороненных в осадках.

Из числа изопреноидов в последнее время в качестве унаследованных от живых тканей форм наибольшее внимание привлекали углеводороды пристан и фитан, возникновение которых связывается с фитолом — структурным элементом молекулы хлорофилла. Пристан известен и непосредственно как один из компонентов живого вещества, его находят в печени кашалота, акул, сельдей, сардин и др. Существенным обстоятельством следует считать и очень высокое содержание этих углеводородов в нефтях (до 0,5%), что во много раз превышает концентрацию других индивидуальных разветвленных алканов. Как отмечает М. Кальвин, для углеводородов состава $C_{20}H_{42}$ имеется 366 319 структур, но содержание 366 318 из них в нефтях совершенно ничтожно или равно нулю, а содержание одной (!), характерной для живого вещества, а именно фитана, достигает исключительно больших величин.

Большой генетический интерес представляют и рассмотрение нефтяных изопреноидов в целом, и их корреляции с другими компонентами нефтей. Так, Д. Жоли, Л. Васс и М. Борденав

(Б. Ioly, Б. Уавзе, М. Borelеnaye, 1975) исследовали зависимости количественного содержания изопреноидов и некоторых других углеводородов в 15 нефтях и получили следующее:

1) прямая связь пристана и нафтенов (фракция 110—410° С) (рис. 60);

2) прямая связь суммы изопреноидов и стеранов (фракция 435-460° С);

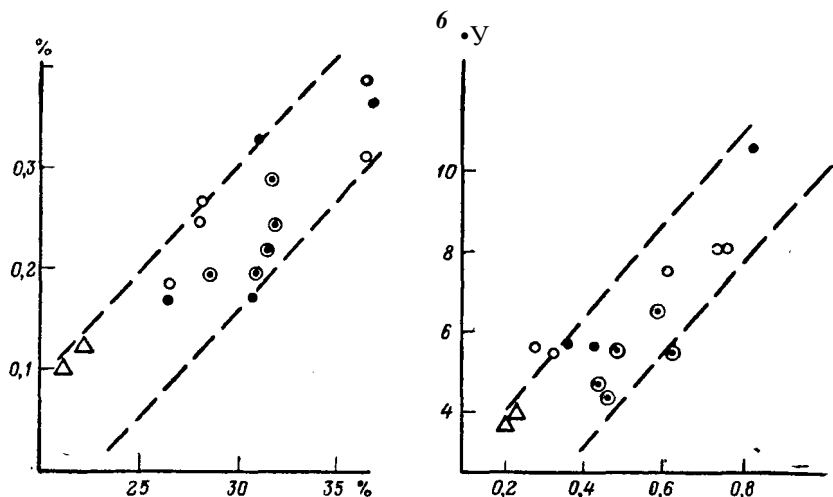


Рис. 60. Связи между содержанием в нефтях пристана и стеранов (а) и нафтенов (б) (по Б. Ioly, Б. Уавзе, М. Bordenave, 1975)

3) обратная связь суммы изопреноидов и остальных разветвленных парафинов (изопарафинов — фракция 110—410° С).

По этим результатам устанавливается, что содержание изопреноидов (как в сумме, так и главнейших отдельных представителей) прямо коррелируется с содержанием тех нефтяных компонентов, которые ближе стоят к исходному для нефтей веществу (нафтенy вообще, оптически активные стераны в особенности), тогда как с другими разветвленными парафинами, представляющими, по-видимому, в основном уже продукты превращений, протекающих в осадочной толще, изопреноидные углеводороды прямо не коррелируются.

Таким образом, связь между собой тех компонентов нефтей, которые по своей структуре стоят ближе всего к биогенному первоисточнику, повышает значение каждой такой группы компонентов и каждого отдельного компонента (как, например, пристан) в качестве генетических индикаторов и делает еще более очевидной связь состава нефтей в целом с живым веществом.

Для выяснения соотношений между изопреноидами и другими разветвленными парафинами небезынтересно привести график,

составленный А. А. Петровым (рис. 61). На графике можно заметить, что содержание в нефти изопреноидных разветвленных парафинов с разным числом атомов углерода преимущественно единообразно, в то время как концентрации изопреноидных углеводородов резко выделяются в положительную сторону. Здесь тоже можно видеть различия между составляющими, мало измененными по сравнению с исходным веществом, явно биогенного характера, и другими, являющимися продуктами последующих нивелирующих процессов.

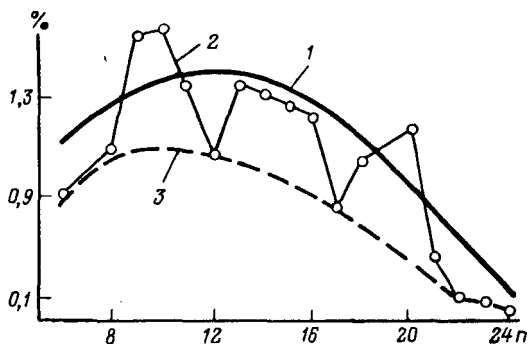


Рис. 81. Диаграмма относительного распределения в парафинистой нефти:

1 — нормальных парафинов; 2 — изопреноидов и других разветвленных парафинов; 3 — разветвленных парафинов без изопреноидов (по А. А. Петрову), n — число атомов С в молекуле

Согласно данным ряда новейших исследований (А. И. Гусева, И. Е. Лейфман и др.), к числу унаследованных биогенных химических структур в нефтях следует относить и высшие n -парафины {от C_{17} и выше), занимающие в количественном отношении, как указывалось выше (см. гл. V), очень значительное место в некоторых нефтях. Так, по А. И. Гусевой и И. Е. Лейфману, они образуются за счет термokatализа длинноцепочечных кислородсодержащих биохимических компонентов (восков и т. п.), при сохранении почти целиком цепочечной структуры. Процессы накопления их в нефтях могут идти как до формирования залежи, так и после — с последующим поступлением из окружающих пород в залежь.

Дополнительную информацию о генетической связи вещества нефти с живым веществом доставляет сравнительное изучение распределения микроэлементов. Такое сопоставление было проведено С. А. Пунановой. На рис. 62 показано распределение концентраций 25 химических элементов в веществе организмов, нефтях и глинах (использованы данные по почти тысяче нефтей СССР, причем сравнение с данными по нефтям США показало принципиальное сходство). Из рис. 62 можно заключить, что распределение концентраций микроэлементов в нефтях резко отличается от распределения их в глинах и имеет очень сильное

сходство (симбатность) с распределением тех же элементов в организмах. Этот факт служит лишним подтверждением биогенности: исходного вещества нефти.

Изучение унаследованных химических компонентов («хемифоссилий») в нефтях имеет таким образом очень большое геохимическое значение. В случае с пристаном, например, оно свидетельствует в пользу важной роли в нефтеобразовании таких второстепенных в количественном отношении компонентов живого вещества, как пигменты и некоторые другие.

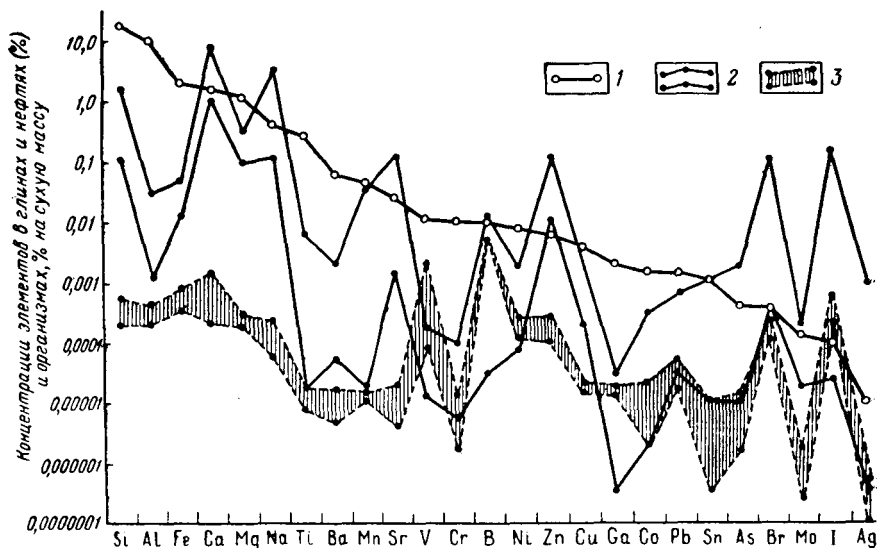


Рис. 62. Распределение концентраций 25 микроэлементов в веществе организмов, нефтях и глинах (по С. А. Пуановой):

1 — среднее содержание элементов в глинах; 2 — поле средних концентраций элементов в организмах; 3 — то же, в нефтях

Сингенетичные биогенные компоненты осадочных толщ. Наличие сходства, а подчас и тождества в составе и соотношениях ряда классов вещества, химических структур и индивидуальных соединений в нефтях, с одной стороны, и в сингенетичных органических компонентах осадочных образований, генетическая связь которых с биогенным первоисточником несомненна, с другой стороны, представляет собой очень важную проблему геохимии нефти. Эта проблема рассматривалась в трудах ряда авторов и особенно глубоко в ряде работ Н. Б. Вассоевича.

Так, прежде всего можно указать на то, что как в нефтях, так и в дисперсных органических веществах имеются одни и те же важнейшие классы углеводородов — парафины, нафтены, ароматические, причем различия в количественном соотношении между ними зачастую оказываются меньшими при сопоставлении нефтей и пород, чем при сравнении нефтей из разных месторождений.

Далее можно привести данные по сопоставлению индивидуального состава углеводородов, нефтей и пород. На рис. 63 показано распределение молекул нафтенов и стеранов с разным числом атомов углерода в нефти из залежи и в битумоиде, экстрагированном из молодых осадков (по У. Майншайну). Кривые распределения настолько сходны, что их можно принять за кривые «двух нефтей».

На рис. 64 приведено распределение концентраций углеводородов с числом атомов С от 5 до 7 в одной нефти и в битумоиде из глинистых пород. Сходство в распределении настолько разительно, что не требует разъяснений.

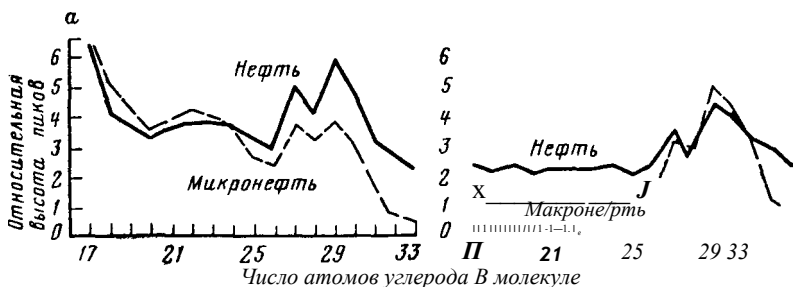


Рис. 63. Распределение молекул с различным числом атомов углерода в «микронепфти», экстрагированной из пород, и в нефти из залежи (по У. Майншайну):
о — распределение пятикольчатых нафтенов; б — распределение стеранов

Еще более важное генетическое значение имеет сходство состава конкретных нефтей с органическими веществами конкретных осадочных толщ, вероятно, являющихся в данном случае нефтепроизводящими. Фактов подобного рода к настоящему времени накоплено уже достаточно.

В табл. 33 и на рис. 65 представлены некоторые данные по углеводородному составу нефтей и сигнетичного вещества пород палеозоя Волго-Уральской нефтеносной провинции (одно из первых в литературе сопоставлений характеристик углеводородов в нефтях и породах).

Из табл. 33 следует, что там, где парафиново-нафтяных углеводородов (относительно ароматических) больше в автохтонных битумоидах пород, там же больше их в нефтях; то же относится и к соотношениям парафиновых и нафтяных структур (см. рис. 65). Иными словами, основные показатели углеводородного состава автохтонных битумоидов пород и нефтей изменяются от толщи к толще и от района к району параллельно. Это факт принципиального значения.

Сходные данные были получены Д. Бейкером для штатов Канзас и Оклахома, а также Т. А. Ботневой и С. П. Максимовым для Западного Предкавказья. В свите чероки наблюдается различие в составе нефтей двух месторождений — Тролл и Бербэнк

отстоящих друг от друга примерно на 140 км. Нефть из Тролла (отбензиненная) характеризуется величиной отношения суммы насыщенных углеводородов к ароматическим, равной 2,1, а нефть из Бербэнка — 3,1. То же отношение для дисперсных углеводо-

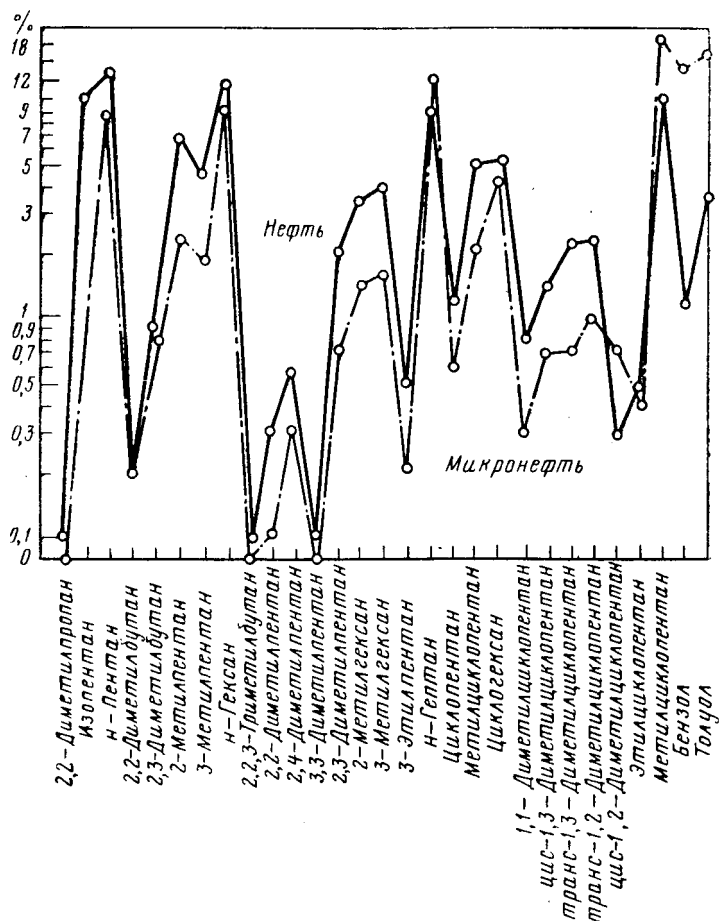


Рис. 64. Содержание легких жидких углеводородов от C_1 до C_{10} (входящих в состав бензиновой фракции) в нефти из залежв и в материнской для нее «микро нефти», экстрагированной из глинистых пород (построено Н. Б. Вассоевичем по данным Р. Мартина, Дж. Уинтерса и Дж. Уильямса)

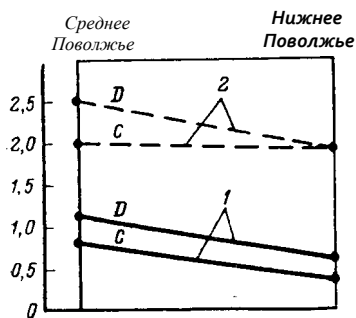
родов пород черокской толщи составляет у нефти месторождения Тролл 0,5, а месторождения Бербэнк — 0,9. Налицо такой же параллелизм, как и в Волго-Уральской провинции, хотя для сравнения использованы несколько различные параметры.

Примером связи состава нефтей и автохтонных органических веществ осадочных толщ служат упоминавшиеся выше (см. гл. VI) особенности распределения серы в нефтях и битумоидах Среднего-

Сопоставление углеводородных характеристик
сингенетичных битумоидов и нефтей
Волго-Уральской провинции
(по данным К. Ф. Родионовой)

Возраст	Отношение парафиново-нафтено- вых к нафтеново-ароматическим углеводородам в маслах	
	сингенетичных битумоидов пород	нефтенасыщен- ных пород
Девон	2,8	3,8
Нижний карбон	1,3	0,64

Приобья, где изменения содержаний серы и в нефтях (высоко-сернистых), и в автохтонных битумоидах по разрезу сходны — вниз по разрезу падают. Здесь не имеет значения то обстоятельство, что сера (в главной своей массе) попадает в битумоиды не из вещества организмов, а из внешней минеральной среды при осернении на стадиях седиментогенеза и диагенеза. Отмечаемое соответствие в сернистости нефтей и битумоидов генетически связано с органическими сернистыми компонентами отложений, а следовательно, и с исходным живым веществом.



Тис. 65. Сопоставление углеводородных характеристик нефтей и битумоидов палеозойских пород (С, Б) Волго-Уральской провинции (по данным К. Ф. Родионовой):

1 — отношение между парафинами и нафтенами в керосиновых фракциях нефтей; 2 — отношение углеводородов в парафиновых цепях и нафтеновых кольцах углеводородов из дисперсного органического вещества пород

Заслуживает внимания более детальное изучение соотношений между сернистостью девонских и нижнекаменноугольных нефтей Волго-Уральской провинции, с одной стороны, и сернистостью сингенетичных битумоидов пород «доманиковых» фаций, широко развитых в девоне этого региона, с другой стороны (и для тех, и для других характерна повышенная сернистость).

Закономерные связи серы в нефтях и автохтонном органическом материале представляют особый интерес по следующим причинам. Если случаи закономерного состава конкретных нефтей и автохтонных органических веществ соответствующих вероятно нефтепроизводивших толщ можно трактовать так же, как следствие общих геолого-геохимических условий нахождения (в смысле одинакового действия на них процессов катагенеза), то для серы

такой подход отпадает. Одновременное появление серы в нефтях и битумоидах или одновременное исчезновение ее из тех и других, если нефти и битумоиды представляют собой продукты совершенно разных обстановок (нефти пришли из глубин), представить совершенно невозможно. Вообще приток серы из постороннего источника в органические вещества глинистых толщ на стадии катагенеза исключается.

Следовательно, указанные соотношения сернистости нефтей и сингенетичных битумоидов отложений можно расценивать как бесспорное доказательство участия сингенетичных битумоидов в образовании сернистых нефтей.

Исследованиями Э. Мюллера, В. С. Вышемирского для ряда случаев показана также связь изотопного состава углерода нефтей и органических веществ в породах. Так, в Западной Сибири, по данным В. С. Вышемирского, Е. Ф. Доильницына и др. (1975) нефти и битумоиды в одноименных стратиграфических комплексах сходны между собой по $\delta^{13}\text{C}$, но ясно отличаются от нефтей и битумоидов соседних комплексов.

Итак, существование многочисленных фактов сходства и тождества в составе нефтей и органических компонентов осадочных пород, доказывающих генетическое родство этих образований, несомненно.

§ 2. Геохимические превращения компонентов живого вещества в углеводороды и другие компоненты нефтей

Помимо сходства между составом нефтей, с одной стороны, и составом 'живых тканей и захороненных в осадках биогенных веществ, с другой, между ними существуют различия, объясняемые некоторыми геохимическими превращениями. Изучение этих различий подводит непосредственно к вопросу, какие компоненты живого вещества и путем каких превращений обусловили возникновение нефти.

Одним из относительно хорошо изученных и характерных различий такого рода можно считать различие в «нечетности» высших нормальных парафинов в молодых осадках, осадочных породах и нефтях (см. гл. III, рис. 17). Эта закономерность хорошо объясняется преимущественным образованием при седиментогенезе и диагенезе высших нормальных парафиновых углеводородов с нечетным числом атомов углерода в молекуле за счет декарбоксилирования жирных кислот по кетонному механизму, сопровождающегося расщеплением димерных кислот: из димеров кислот с четным числом атомов углерода получаются углеводороды с удвоенным, однако нечетным числом атомов углерода в результате потери одного карбоксила. Так, из двух (спаренных) молекул кислоты C_{14} возникает один парафиновый углеводород C_{27} и т. д. О том, что имеет место такой процесс, свидетельствует великолепное совпадение распределения концентраций жирных кислот и парафинов с взаимно соответствующими угле-

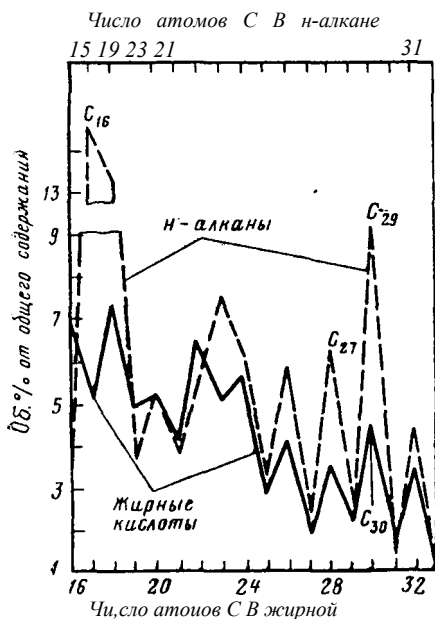


Рис. 66. Хорошая коррелируемость содержания четных жирных кислот и нечетных n-парафинов в горючих сланцах Грин-Ривер, Колорадо (по У. Робинсону ■ Дж. Диннину)

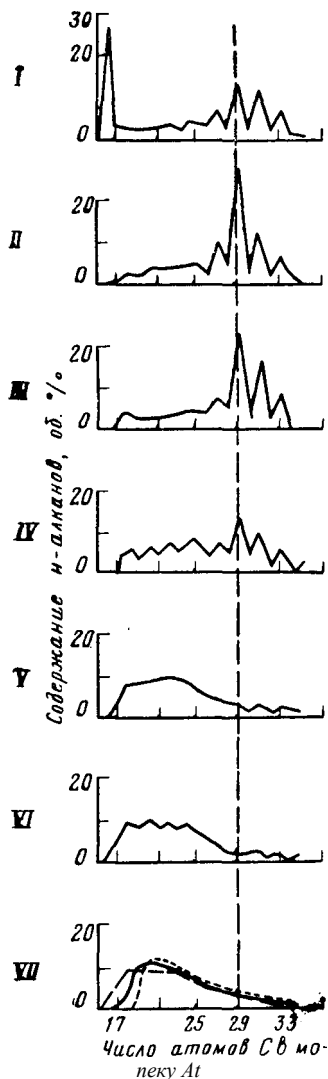


Рис. 67. Изменения состава дисперсных n-парафинов в осадочных породах бассейна Лоо-Анджелес с глубиной залегания (по Дж. Филиппи):

I — современные осадки; II — верхний плиоцен, глубина 635 м, $t \leq 45^\circ \text{C}$; III — нижний плиоцен, глубина 1812 м, $t = 91^\circ \text{C}$; IV — верхний миоцен, глубина 245 м, $t = 105^\circ \text{C}$; V — верхний миоцен, глубина 3290 м, $t = 145^\circ \text{C}$; VI — верхний миоцен, глубина 3501 м, $t = 156^\circ \text{C}$; VII — нефть с глубин 1102 м; 2037—2313 м и 1621—1828 м

родными числами (см. рис. 66). В дальнейшем, уже за счет равномерного возникновения «нечетных» и «четных» парафинов из других исходных материалов различия постепенно выравниваются. В итоге относительно поздние продукты катагенетических превращений — нефти, а также и породы на стадии позднего мезокатагенеза — характеризуются максимальным выравниванием — минимальными значениями коэффициента нечетности (см. гл. III).

Следует обратить внимание на тот факт, что среди нефтей нередко величины коэффициента нечетности (НЧ/Ч), превышающие единицу, т. е. случаи преобладания «нечетных» парафинов над «четными». Так, из восемнадцати нефтей, изученных Р. Мартином с соавторами, у семи коэффициент нечетности больше единицы. Этот факт надо отнести к категории уже рассмотренных выше явлений, прямо доказывающих связь нефтей с сингенетическими органическими соединениями осадков.

Экспериментами, проведенными Д. Вельте, установлено, что «сглаживание» первичных различий концентраций «нечетных» и «четных» парафинов в сторону снижения коэффициента нечетности происходит по мере повышения температуры.

Рассмотренные изменения в составе парафиновых углеводородов в породах при катагенезе и приближение этого состава к нефти хорошо иллюстрируются графиками, составленными Дж. Филиппи по результатам исследований осадков, пород и нефтей бассейна Лос-Анджелес (рис. 67).

Из рис. 67 можно заметить, что с ростом температуры и глубины происходит снижение нечетности высших парафинов, причем при почти максимальных в данном районе температурах (около 140° С) этот показатель для дисперсных углеводородов в породах уже совпадает с нефтью. Трудно представить более наглядное подтверждение представлений о формировании состава нефти при катагенетических превращениях дисперсных органических веществ в породах для конкретного бассейна *.

Все отмеченные закономерности в распределении коэффициента нечетности высших парафинов и жирных кислот могут быть объяснены исходя из представления об образовании парафиновых углеводородов (в том числе находящихся в нефтях) за счет жирных кислот (из состава, например, восков).

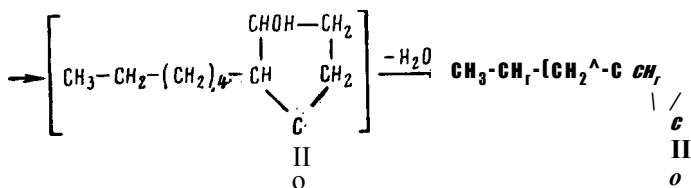
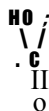
Это заключение подтверждает положение о важнейшей роли жирных кислот в нефтеобразовании.

Но роль жирных кислот в нефтеобразовании¹, по-видимому, отнюдь не ограничивается образованием парафиновых углеводородов. Обширные экспериментальные исследования А. И. Богомо-

¹ Интересные закономерности по эволюции под действием глубины и температуры получены и для других классов углеводородов в осадочных породах. Так, по Б. Тиссо и соавторам, наблюдается постепенное уменьшение отношения— Φ^{*+n} ... вначале оно больше 1, затем (на глубинах пристан

¹ > 1,5—2 км) становится меньше 1.

По данным А. И. Богомолова, из олеиновой кислоты образуется около 35% углеводородов — смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических. В катализате стеариновой кислоты, по данным того же автора, общее содержание нафтеновых углеводородов составляет от 25 до 40% всех углеводородов. Ароматические структуры масляных фракций, как и в нефтях, представлены гибридными нафтеново-ароматическими формами соединений.

$$\text{CH} - \text{CH}^{\star}$$


В упоминавшихся экспериментах А. И. Богомолова, А. А. Петрова и других исследователей осуществлялся низкотемпературный (до 200—250° С) каталитический процесс превращений жирных кислот в углеводороды. Имеющиеся данные по химической кинетике распада жирных кислот свидетельствуют о том, что превращения этих соединений в условиях осадочной толщи могут проходить даже без катализатора (рис. 68).

Приведенные доказательства образования главных классов нефтяных углеводородов из жирных кислот имеют принципиальное значение. Можно, таким образом, достаточно обоснованно полагать, что жиры и жирные кислоты, вводящие во фракцию липоидинов в живом веществе и его остатках, во фракцию битумидов в органическом веществе осадочных пород, а в веществе сапропелевого типа в полимеризованном виде и в нерастворимую

фракцию, могут обеспечить образование основной части нефтей. С количественной стороны это положение было обосновано Н. 6. Вассоевичем.

Существенно, что жирные кислоты в значительном количестве имеются также в подземных водах (см. гл. IV). Это еще более должно повышать их роль в процессах нефтеобразования.

Несмотря на веские доказательства решающего значения липоидинов в образовании нефтей, отрицать возможность участия в этом процессе других составных частей живого вещества никак нельзя. Липоидиновый материал, например, не в со-

Период
полураспада _

1ч ~ N.

2,2 года - N.

22 тыс. лет - \

22млн лет ----- 1----- 1----- 1
200 W O °C

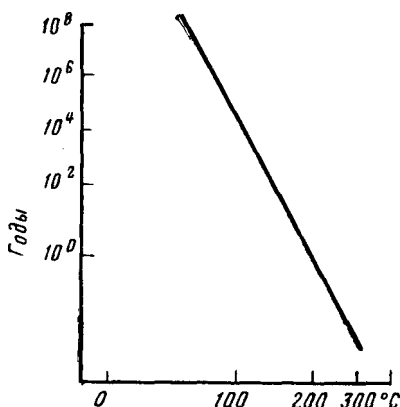


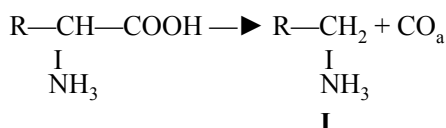
Рис. 68. Зависимость скорости термического распада жирных кислот от температуры (по данным В. А. Соколова)

Рис. 69. Зависимость скорости распада аминокислот (аланина) от температуры

стоянии обеспечить появление характерных для нефтей углеводородных компонентов — азотистых, сернистых (первичных в малосернистых нефтях) и др.

Выше уже говорилось об участии в формировании состава нефтей таких гетероциклических элементов вещества живых тканей, как пигменты группы хлорофилла — производные пиррола. Они, в частности, служат переносчиками биогенного азота из организмов в нефть. Менее ясна, но, возможно, более существенна в количественном отношении роль, белковых веществ, в первую очередь а м и н о к и с л о т .

Вопрос об образовании углеводородов в результате разложения аминокислот был разработан Дж. Эрдманом. Этот автор дал следующую общую схему процесса, включающего реакции декарбоксилирования и восстановительного дезаминирования:



60% переходить в растворимое состояние (битумоид). Причем в составе этих растворимых продуктов термолитиза углеводороды занимают до 25%, а в процессе превращения растет содержание предельных, особенно парафинов, а в составе последних — четных и относительно более простых.

Рис. 70. Источники n-парафинов (по х. Смит)

n-Алканы,
встречающиеся в природе

Насыщенные
жирные кислоты

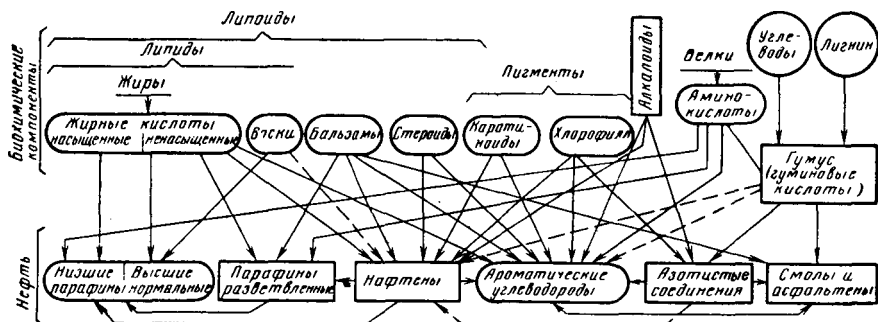
Воски

Ненасыщенные
жирные кислоты

Аминокислоты

■ ■ 1 1-1 ■ 1
0 5 10 15 20 25 30 35 40
Число атомов C в молекуле
n-алкана

Рис. 71. Геохимическая схема генезиса компонентов нефтей



Эти доказательства образования нефтяных углеводородов из нерастворимых органических веществ сапропелевого типа имеют принципиальное значение.

Итак, из различных химических компонентов живого вещества в образовании нефтей наиболее достоверно устанавливается участие жиров и других липоидов (частично с прохождением геополлимерной стадии — в подземных условиях). Этим не отрицается роль других биохимических соединений, в какой-то мере безусловно реальная.

Вопросы о биохимических «предшественниках» тех или иных компонентов нефтей обсуждаются в многочисленных работах. На рис. 70 в качестве примера представлена информация о «предшественниках» парафинов (из работы Х. Смита, 1971).

На рис. 71 представлена геохимическая схема основных направлений процессов нефтеобразования, на которой показаны наиболее вероятные генетические связи между главными химическими компонентами живого вещества, с одной стороны, и нефтей, с другой.

§ 3. О геохимической классификации нефтей

В настоящее время геохимической классификации нефтей, по существу, нет, как нет и их генетической классификации. Геохимическая классификация нефтей должна выделять нефти с различной геохимической историей. Однако критерии для такого выделения, известные сейчас, недостаточны. Можно, правда, набросать теоретическую схему, исходя из более или менее обоснованных представлений о различных вариантах геохимической истории нефтей, однако приложить такую схему к конкретным нефтям (необходимая цель классификации) можно будет только в некоторых частных случаях. С теоретических позиций можно, например, выделять нефти, образовавшиеся из различных исходных биохимических компонентов, нефти, претерпевшие те или иные виды геохимических превращений, влияние тех или иных температур на разных стадиях своего существования (на стадии дисперсного состояния в породах или уже в залежах), нефти, испытавшие различные степени и виды окисления и т. д. Все указанные здесь и выше геохимические факторы, действовавшие на нефти в течение истории их формирования и существования, вполне реальны. В принципе, на их основе можно создать несколько классификационных схем: в одной, например, будет учтено значение исходных материалов, в другой — факторов превращений, в третьей — роль различных стадий изменения нефтей и т. п. Но классификационные показатели во всех случаях пока недостаточно надежны и определены. Это относится как к химическому составу нефтей, так и к геолого-геохимическим условиям их нахождения. Разработка их — важная задача будущего.

А. Карцевым в свое время (1959) было предложено выделение двух больших классов нефтей: палеотипных и кайнотипных ^х.

К первым отнесены нефти, дистилляты которых содержат свыше 30% парафиновых углеводородов, а бензины — свыше 50—55% парафиновых углеводородов; ко вторым отнесены нефти, дистилляты и парафины которых содержат соответственно 30 и 50% углеводородов.

Палеотипные нефти встречаются не только в палеозойских формациях, но также и в мезокайнозойских. Кайнотипные нефти в палеозойских отложениях почти не встречаются.

¹ По аналогии с терминологией для эффузивных горных пород.

Разделение нефтей на палеотипные и кайнотипные отвечает только самым общим чертам геохимической истории нефтей, поэтому для классификации такое разделение, конечно, недостаточно.

Некоторая детализация может быть достигнута при помощи графика-квадрата, изображенного на рис. 72. Одновременная характеристика нефти в целом, с одной стороны, и ее легких фран-

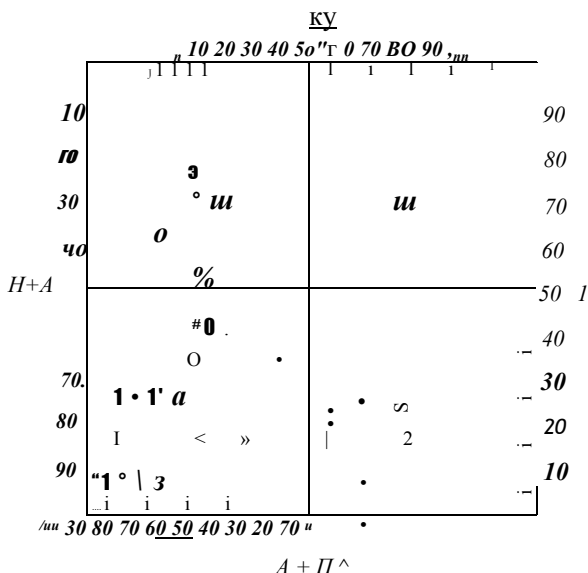


Рис. 72. График-квадрат для геохимической систематизации нефтей по их углеводородному составу

По вертикали — содержание в составе дистиллятных фракций суммы ароматических и нафтеновых (H + A) и парафиновых (Π) углеводородов (в %); по горизонтали — содержание в составе лигроиновых фракций суммы ароматических и парафиновых (A + Π) и нафтеновых (H) углеводородов (в %). Нефти: 1 — кайнозойские, 2 — мезозойские, 3 — палеозойские

ций (лигроин), с другой, позволяет в некоторой мере отразить и различия в составе тяжелых и легких фракций нефти.

На квадрат (рис. 72) нанесены данные по составу 18 нефтей, преимущественно из самых крупных залежей или типичных для важнейших нефтеносных областей, весьма различающихся по возрасту вмещающих отложений и глубинам залегания. На рис. 72 видно, что если переходить от нефтей с максимальным содержанием циклических углеводородов к нефтям с минимальным их содержанием, то надо двигаться по часовой стрелке, оставаясь все время в нижней и левой половинках квадрата. Если разбить большой квадрат на четверти и пронумеровать их в этом направлении, можно заметить, что между нефтями малых квадратов I и II имеется значительный разрыв. Это позволяет разбить нефть,

помещенные на графике, на три класса, соответственно трем малым квадратам (в малый квадрат IV не попадает ни одной нефти).

Нефти малого квадрата I можно обозначить как собственно к а й н о т и п н ы е (все только из кайнозойских отложений), нефти малого квадрата II — м е з о т и п н ы е (в их число попадают нефти из отложений всех возрастных групп), наконец, нефти малого квадрата III — собственно п а л е о т и п н ы е

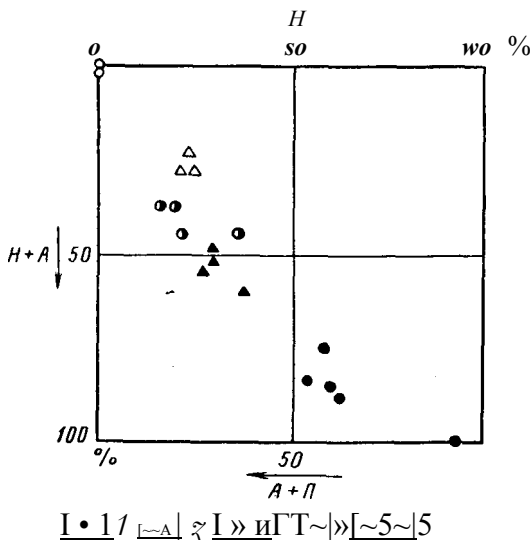


Рис. 73. Связь состава нефтей с градациями катагенеза вмещающих отложений

Нефти в отложениях, претерпевших катагенез, соответствующий градациям: 1 — ПК (максимальная палеотемпература около 75 °C); 2 — МК_i (то же, около 100 °C); 3 — МК₁ (то же, около 125 °C); 4 — МК₂ (то же, около 150 °C); 5 — МК₃ — АК (то же, 175 °C и выше)

(к ним относятся главным образом нефти из отложений палеозоя, но также некоторые мезозойские).

В дальнейшем при разработке геохимических классификаций нефтей необходимо обратить особое внимание на критерии, отражающие влияние на состав нефтей исходных нефтеобразующих веществ, различия стадий превращений и миграции нефтей и предшествующих веществ, а также различия фазового состояния при миграции. Следует обосновать критерии на основе изучения индивидуального химического состава нефтей.

По-видимому, можно приблизиться к сущности различий нефтей, если нанести на этот же график данные по градациям катагенеза нефтевмещающих отложений (см. табл. 27). На рис. 73 можно увидеть, как группируются нефти по своему составу в соответствии с такими градациями.

ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НЕФТИ И ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА МИНЕРАЛЬНУЮ СРЕДУ

Нефти, углеводороды и некоторые другие органические вещества, находясь в осадках, породах и подземных водах, вступают в химическое взаимодействие с окружающей минеральной средой. Изменяясь сами, эти вещества вызывают химические изменения и этой минеральной среды, подчас весьма значительные. Возникают различные минеральные новообразования, другие компоненты, напротив, разрушаются.

Главное значение при взаимодействии погребенных органических веществ и их дериватов с минеральными компонентами осадочных образований и вод имеют окислительно-восстановительные процессы. Захороняющиеся остатки органического мира всегда способны к окислению, а в окружающей среде они встречаются способные к восстановлению кислородсодержащие вещества. Можно указать две основные обстановки, где протекают окислительно-восстановительные реакции с участием органического вещества: 1) обстановка седиментогенеза и диагенеза (придонные воды и свежие илы); 2) обстановка гипергенеза (воздействию инфильтрационных пластовых вод подвергаются нефтяные залежи). Геохимия протекающих процессов в обоих случаях в общем однотипа.

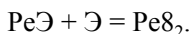
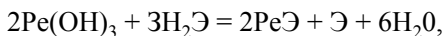
Помимо окислительно-восстановительных реакций воздействие нефти и других органических веществ на минеральную среду проявляется также в виде различных физико-химических процессов (диффузии, растворения, сорбции и др.).

§ 1. Геохимические изменения минеральной части [осадков и пород

Среди твердых неорганических новообразований в осадочной толще, возникающих при участии органических компонентов, наиболее распространены восстановленные формы серы и железа. Из числа серусодержащих соединений необходимо указать на свободную серу и сульфиды. Важнейшими сульфидами являются сульфиды железа.

С в о б о д н а я с е р а и с у л ь ф и д ы ж е л е з а образуются в качестве побочных продуктов взаимодействия углеводо-

родов с сульфатами, а также в сопутствующих процессах. Непосредственно при взаимодействии углеводородов и сульфатов образуется сероводород. Он может вступать в реакцию с окисью железа, давая сульфиды железа по схеме:



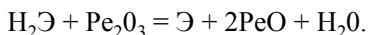
Новообразования сульфидов железа не раз отмечались в нефтяных залежах. Так, на месторождении Кала в пределах нефтяной залежи наблюдалось высокое содержание пирита, а вне залежи — отсутствие пирита.

Широкое распространение пирита в породах, особенно морского происхождения, весьма затрудняет оценку в породах пирита, связанного с нефтью. Однако явное обогащение пиритом песчаных коллекторов в зоне водонефтяного контакта определенно говорит о воздействии нефти на состав пород. Например, в западно-кубанских нефтяных месторождениях крупные кристаллы пирита особенно часто встречаются в зоне водонефтяного контакта. В таких случаях речь идет о раздельной диагностике первичного пирита, возникшего также главным образом при участии органических веществ, но еще на стадии седиментогенеза — раннего диагенеза, и вторичного пирита, образующегося уже под влиянием нефти, на стадии гипергенеза (криптогипергенеза). В минералогическом отношении характерными признаками второго типа пирита служат хорошая сохранность кристаллов, псевдоморфозы по другим минералам и т. п.

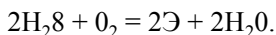
По мнению многих авторов, образование сульфидов в обломочных и карбонатных породах происходит в различных объемах: сульфиды накапливаются преимущественно в осадочных породах, особенно обогащенных глинистым материалом, содержащих больше железа, а в карбонатных породах накапливается сероводород. Однако различия в содержании общего железа здесь не должны играть роли, различие же между содержаниями несиликатного железа в песчаных и карбонатных породах не везде установлено. Даже общее содержание железа в песчаниках в ряде случаев не превышает количества его в известняках и это тем более должно относиться к железу, находящемуся в виде свободных окислов (которое только и может участвовать в реакции).

Помимо сульфидов железа продуктом окислительно-восстановительных процессов с участием органических соединений являются и сульфиды других металлов. По некоторым данным с влиянием нефти и других органических образований связано возникновение в осадочной толще скоплений различных сульфидных руд, в том числе и промышленного значения. Эти вопросы рассматриваются в работах ряда исследователей (преимущественно гидрогеологов).

При избытке окисного железа сероводород может окисляться до свободной серы:



Эта реакция приводит к образованию серы в минералогических количествах. Месторождения серы могут образоваться при наличии молекулярного кислорода по реакции

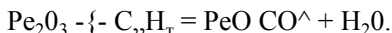


Наличие молекулярного кислорода связано с притоком вод инфильтрационного происхождения, т. е. уже в гипергенных условиях. При особенно интенсивном развитии процесса могут возникать месторождения элементарной серы. В таких случаях сера представляет собой «шляпу» нефтяного месторождения. К этому типу относятся многие серные месторождения в США (Галф-Кост), Сицилии, СССР (Шорсу, Гаурдак и др.). Приуроченность отложений серы к зонам смешивания кислородсодержащих инфильтрационных вод с сероводородными была хорошо показана на примере Шорсу Н. П. Юшкиным.

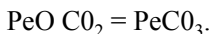
Большинство залежей серы связано с трещиноватыми и кавернозными известняками. А. С. Уклонений, детально изучивший этот вопрос, в свое время установил, что для осернения пород благоприятным фактором служит наличие трещин и разломов (см. гл. VI).

При окислении серы может образоваться вторичный гипс. Этот гипс по изотопному составу серы отличается от обычного, что объясняется биохимическим фракционированием изотопов серы при описанных выше процессах.

Помимо элементарной серы и сульфидов железа к характерным для богатых органическим веществом пород минеральным образованиям относится закисное железо. Оно может быть в виде магнетита, глауконита, шамозита, сидерита. Некоторые из возможных реакций, ведущих к образованию закиси железа, приведены выше. Кроме того, переход окиси железа в закись по Н. М. Страхову и Э. С. Залманзон может происходить при непосредственном участии органических соединений, в первую очередь углеводов. Такой процесс отображается следующей схемой:



Взаимодействие закиси железа и углекислоты может дать сидерит:



Скопления криптогипергенных новообразований сидерита были обнаружены, например, в майкопских нефтеносных песчаниках Восточной Кубани.

Суммарный эффект воздействия углеводов на минеральные компоненты осадочных образований сказывается на общей в о с -

становительной емкости породы. Этот показатель, предложенный И. А. Юркевичем, определяется по разности расходов кислорода на окисление породы до и после обработки ее смесью азотной и азотистой кислот и выражается в миллиграммах кислорода, израсходованного на окисление 100 г породы.

Исследования показали, что главнейшая часть величины восстановительной емкости пород представлена сульфидами железа.

При переходе окисного железа в закисное изменяется окраска пород: красные и бурые оттенки сменяются зеленоватыми и серыми. Уже давно описаны изменения цвета песчаников продуктивной толщи Азербайджан! возле залежей нефти и на некотором

3 №NN111

—1———— I———— I————>
ого 4-08, %и

Рис. 74. Диаграмма сопоставления изотопного состава углерода кальцита из кэпроков нефтеносных соляных куполов (1), углерода нефтей (2) и углерода карбонатов обычных карбонатных пород (3) (по Г. Фили и Дж. Калпу, с изменениями)

расстоянии от них (особенно детально М. В. Абрамовичем). В одном и том же пласте песок в части, пропитанной нефтью, и поблизости от нее имеет светло-серый или синевато-серый цвет (цвет песка, пропитанного нефтью, определялся после отмыва его от нефти); в части же, удаленной от залежи, песок того же пласта нередко бурый, ржавого оттенка. Глины бурого цвета часто в контакте с нефтеносными породами становятся синевато-серыми.

В некоторых районах Заволжья на сводах поднятий преобладают сероцветные породы, а на периферии поднятий — темноокрашенные (буроцветные). При этом сероцветные породы приурочены не к одному какому-либо горизонту, а секут ряд горизонтов в зоне поднятия.

К минеральным новообразованиям, возникающим под геохимическим влиянием нефти, могут относиться и карбонаты кальция:



Такие карбонаты, углерод которых нефтяного происхождения, различаются по изотопному составу. Например, изучение изотопного состава углерода, проведенное Г. Фили и Дж. Калпом, показало, что по соотношению между ^{12}C и ^{13}C кальцит кэпроков соляных куполов в нефтяных месторождениях резко отличается от обычных карбонатов и очень близок к нефтям (рис. 74).

Как установлено В. С. Мелик-Пашаевым и некоторыми другими исследователями, при благоприятных условиях новообразование карбоната кальция в результате окислительно-восстановительных реакций с участием нефти протекает столь интенсивно, что эти вторичные карбонаты могут полностью или частично за-

цементировать поры коллектора, образовав вокруг нефтяной залежи непроницаемую или плохо проницаемую оторочку. Существование таких оторочек, оказывающих влияние на разработку нефтяных залежей, в ряде случаев не вызывает сомнений. Однако снижение проницаемости пород в зоне нефтеводяного контакта, по-видимому, может быть вызвано также цементацией асфальтоподобными веществами, образующимися в этой зоне в результате окислительного преобразования нефти (см. гл. VI).

Там, где с нефтью контактируют воды, содержащие свободный кислород, и где, следовательно, нефть подвергается аэробному окислению, иногда наблюдается обогащение пород у р а н о м (до $10^{+30}\%$ и выше), который выпадает из водного раствора под влиянием снижения окислительно-восстановительного потенциала в нефтеносной зоне. Такие явления изучены и описаны А. И. Германовым, А. К. Лисицыным и другими исследователями.

Наряду с образованием одних веществ под влиянием углеводородов происходит разрушение других. Как следует из изложенного выше, к числу разрушающихся веществ относятся минералы, содержащие окись железа. Сульфаты (ангидрит, гипс), если их масса не очень велика, тоже могут исчезать вблизи нефтяных залежей. В продуктивной толще Апшеронского полуострова В. Э. Левенсоном была замечена обратная зависимость между нефтеносностью и загипсованностью разрезов.

§ 2. Геохимические изменения минерализации 'вод

При геохимическом воздействии нефти (в широком смысле) подземные воды приобретают некоторые особенности. В них появляются компоненты, генетически связанные с органическим веществом, а некоторые компоненты, напротив, исчезают.

Из числа особенностей неорганической части растворенных в водах компонентов, вызываемых влиянием нефти и других органических веществ, в первую очередь следует назвать высокие концентрации аммония, иода, гидросульфидов, недонасыщение вод «сульфатами.

Содержание а м м о н и я в водах нефтеносных отложений часто превышает 100 мг/л, иногда достигает 1 г/л и даже более. При отсутствии нефти такие концентрации не встречены. Наибольшие концентрации аммония наблюдаются в рассолах. Его относительное содержание, но-видимому, не превышает 1%-экв.

Почти весь аммоний в природных водах генетически связан с органическим веществом. В водах нефтяных месторождений он частично (вероятно, в значительной части) образуется за счет азотсодержащих компонентов нефтей. Он может накапливаться и за счет азота автохтонных органических веществ.

И о д считается одним из характерных компонентов вод нефтяных месторождений. Однако значительные количества его содержатся в водах далеко не всех нефтяных месторождений. Иногда

большие концентрации иода паблюдаются в водах районов, не являющихся нефтеносными.

Максимальные концентрации иода известны в рассолах нефтегазосных районов, например в Сальза-Маджоре (Италия) — более 500 мг/л, на Устюрте — 773 мг/л (А. В. Кудельский, 1976)* наконец, в районе Кингфишер в штате Оклахома — 1400 мг/л. Однако обычно в водах нефтяных месторождений содержится иода не более нескольких десятков миллиграммов на литр, а очень часто и того меньше. По подсчетам А. В. Кудельского (1977) на основе более 4000 анализов среднее содержание иода в водах продуктивных нефтеносных горизонтов составляет 20 мг/л, а в водах продуктивных газосных горизонтов, лишенных нефтяных залежей, около 7 мг/л. Относительные концентрации иода в водах, связанных с нефтью, сильно колеблются, но обычно незначительные. Однако известны и концентрации порядка 1%-экв (кумские воды некоторых районов Кубани и др.). Часть иода в подземных водах связана с органическими соединениями.

Иод в природных водах накапливается за счет биогенных источников. Он переходит в воду при разложении органических веществ на разных стадиях литогенеза, частично параллельно с ходом процессов нефтеобразования. Иодонакопление (в водах) может совмещаться с нефтенакоплением, но не обязательно. Часть иода, возможно, переходит в воды непосредственно из нефтей, находящихся в залежах. Изучение характера и механизма переноса иода из нефтей в воды затрудняется недостатком данных о нахождении его в самих нефтях (см. гл. V).

Аналогично иоду ведет себя некоторая (относительно небольшая) часть брома, а возможно, и бора.

Г и д р о с у л ь ф и д ы и другие восстановленные формы серы в водах (молекулярно растворенный сероводород, а также тиосульфаты, сульфиды и др.) генетически связаны с процессом анаэробного окисления углеводородов, как и аналогичные образования в породах. Некоторые скопления восстановленных форм серы в водах находятся там, где некогда существовали месторождения нефти и углеводородных газов, впоследствии уничтоженные окислительными процессами. На больших глубинах восстановленные формы серы появляются в результате термализации сернистых нефтей.

Побочным продуктом реакции между углеводородами и сульфатом натрия (растворенным в водах) является также с о д а .

При участии органических веществ, в первую очередь нефтяных углеводородов, в водах происходит восстановление сульфатов. В результате восстановления сульфатов нефтяными углеводородами воды полностью десульфатируются или становятся недонасыщенными сульфатами (при данном химическом составе и данных термодинамических условиях).

Некоторые исследователи отмечали, что в водах нефтегазосных отложений отсутствуют некоторые редкие и рассеянные

металлы, дающие повышенные концентрации в самой нефти; в то же время они встречаются в водах отложений, не содержащих нефти и газа. К этим металлам относятся в первую очередь ванадий и никель, затем хром, кобальт, цирконий и некоторые другие.

С. М. Катченков предположил, что эти элементы переходят из воды в нефть в результате различия окислительно-восстановительных потенциалов.

Однако установлены и явления иного рода, а именно: повышение содержания ряда металлов в водах вблизи нефтяных залежей. Например, В. М. Матусевич хорошо показал, что в некоторых пластах нефтяного месторождения Усть-Балык (в Западной Сибири) содержания в водах никеля, меди, молибдена, кобальта и серебра по мере удаления от залежи закономерно падают.

Г Л А В А Х

ОБЩАЯ ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ

Геохимия газов охватывает круг вопросов, далеко выходящих за пределы интересов геохимии нефти. Но знание геохимии газов помогает исследованию коренных проблем геохимии нефти. Поскольку дело касается углеводородных газов, то содержания обеих научных дисциплин тесно переплетаются.

Развитие геохимии газов связывается с именами В. И. Вернадского, В. В. Белоусова, В. П. Савченко, А. Л. Козлова, В. А. Соколова. Обобщающие работы В. А. Соколова (1966, 1971) в значительной мере послужили основой дальнейшего изложения.

§ 1. Основные понятия о газах Земли

Газообразное состояние вещества весьма характерно для Вселенной и имеет большое значение для нашей планеты. Газы образуют внешнюю оболочку планеты — атмосферу. В свободной форме они находятся также в газовых залежах в литосфере Земли. Кроме того, газы в растворенной, сорбированной, окклюзированной и других формах пронизывают твердую и жидкую фазы вещества в гидросфере, литосфере, мантии.

Вообще говоря, состояние вещества зависит от термодинамических условий. Однако в обычной практике, когда приходится иметь дело с нижней частью атмосферы, гидросферы и самой верхней частью литосферы, к газам можно с достаточным основанием относить довольно определенный круг веществ. Критические константы, показывающие, при каких условиях эти последние могут находиться в газообразном состоянии, приведены в табл. 34.

Все газы Земли по происхождению можно разделить на космогенные и земного происхождения. Космогенные газы представлены прежде всего газами, уже находившимися в протопланетном облаке, из которого образовалась Земля. Среди них могли быть различные компоненты, но до наших дней сохраниться могли скорее всего инертные газы — азот, аргон, гелий. К космогенным газам также относится некоторое количество вещества, захваченного Землей из космического пространства с начала ее существования до настоящего времени (главным образом, по-видимому, в составе метеоритов).

Газы земного генезиса (геогенные) образовались из других веществ в результате различных непрерывно

Критические константы веществ

Вещество	Критическая температура, °C	Критическое давление, МПа	Плотность, г/см ³ *
Азот	—147,1	3,35	0,31
Аммиак	132,4	11,15	0,235
Аргон	—122	4,8	0,531
н-Бутан	153	3,6	—
Водород	—240	1,28	0,031
Вода	374	21,7	0,4
Гелий	—268	0,226	0,069
Двуокись углерода	31,1	7,30	0,46
Закись азота	36,5	7,17	0,45
Кислород	—118,8	4,97	0,43
Криптон	—63	5,4	0,79
Ксенон	16,6	5,82	1,15
Метан	—82,5	4,58	0,16
Моносилан	—3,5	4,8	—
Неон	—228,7	2,59	0,48
Окись азота	—94	8,5	0,52
Окись углерода	—139	3,5	0,31
Пропан	95,6	4,3	—
Сероводород	100,4	8,89	—
Сернистый ангидрид	157,2	7,77	0,52
Сера	1040	—	—
Четыреххлористый кремний	—1,5	5,0	—
Этан	32,1	4,88	0,21

происходящих геохимических процессов. В соответствии с типами этих процессов можно выделить несколько генетических групп газов: 1)-хемогенные, 2) радиогенные, 3) биогенные, 4) техногенные, возникшие в результате деятельности человека.

Хемогенные газы образуются при различных химических реакциях, примеры которых могут быть очень многочисленными (образование углекислого газа при действии серной кислоты кислот вод на карбонаты, возникновение сероводорода при гидролитическом разложении сульфидов и т. п.).

Радиогенные газы образуются при радиоактивном распаде (например, гелий и аргон при распаде калия).

Биогенные газы чрезвычайно многочисленны. К их числу относится кислород, выделяемый зелеными растениями, водород, возникающий при бактериальном брожении клетчатки, сероводород, образующийся при распаде белков, и др.

К техногенным газам надо отнести некоторую часть CO₂ атмосферы и ряд других газов, встречающихся в атмосфере в небольших количествах.

Газы различного происхождения образуют разнообразные смеси — газовые ассоциации, определить генезис отдельных

компонентов которых не всегда возможно: как видно из изложенного, одни и те же газы могут в разных случаях иметь различное происхождение (гелий — космическое и радиоактивное, сероводород — химическое и биологическое и т. п.). Поэтому генетическая классификация газов имеет преимущественно теоретическое значение.

Помимо процессов образования газов происходят и процессы их разрушения, в результате которых вместо газообразных веществ получаются продукты, находящиеся в других фазовых состояниях. Например, при действии кислорода на сероводород образуются твердая свободная сера и жидкая вода.

Для геохимии газов важнейшее значение имеют процессы растворения газов в водах (и нефтях) и выделения газов из раствора, процессы сорбции их твердыми минеральными и органическими веществами и обратные процессы десорбции, так как растворенные и сорбированные формы господствуют в гидросфере и литосфере.

Растворимость газов при небольших давлениях (приблизительно до 5 МПа), как известно, подчиняется закону Генри, согласно которому количество растворенного газа прямо пропорционально давлению и коэффициенту растворимости (так называемые бунзеновские коэффициенты). При высоких давлениях существует более сложная зависимость, то же — при неоднородном составе растворенных газов и для полярных газов.

Коэффициенты растворимости газа в водах зависят от температуры и минерализации воды. Зависимость растворимости от температуры при невысоких температурах (примерно до 100° С) обратная, при более высоких температурах прямая.

Растворимость различных газов при атмосферном давлении и невысоких температурах показана в табл. 35.

Как видно из табл. 35, растворимость полярных газов — углекислого газа и сероводорода — гораздо выше, чем неполярных. Например, при 20° С углекислый газ растворяется в 27 раз лучше метана и в 58 раз лучше азота.

Некоторые данные о растворимости различных газов при высоких давлениях и температурах показаны в табл. 36.

По данным табл. 36 наблюдается повышение растворимости с ростом температур выше 100° С, особенно при высоких давлениях и у неполярных газов (углеводороды, азот).

Зависимость коэффициента растворимости газов от минерализации воды подчиняется уравнению Сеченова:

$$a = a_0 \cdot 10^{-\alpha c},$$

где a — мольная доля растворимости газового компонента в минерализованной воде (чтобы перейти от объемных процентов к мольной доле данного газа, надо объемные проценты разделить на 100);

- a_0 — молярная доля растворимости газового компонента в дистиллированной воде;
 κ — коэффициент уравнения Сеченова (так называемый коэффициент высаливания);
 C — концентрация соли, г-экв/л воды при 20° С.

Т а б л и ц а 3 5

Растворимость газов

Газы	Растворимость в 1 см ³ воды при давлении 0,1 МПа, см ³		
	0	20° С	40° С.
Водород	0,021	0,018	0,016
Азот	0,023	0,015	0,012
Кислород	0,049	0,031	0,023
Углекислый газ	1,71	0,87	0,53
Оксись углерода	0,035	0,023	0,018
Сероводород	2,67	2,58	1,66
Закись азота	1,3	0,67	0,41
Оксись азота	0,074	0,047	0,035
Метан	0,055	0,033	0,023
Этан	0,098	0,047	0,029
Пропан	0,058	0,037	0,025
Гелий	0,0099	0,00927	0,00885
Неон	0,012	0,0105	0,0091
Аргон	0,051	0,035	^0,024
Криптон	0,110	0,067	0,049
Ксенон	0,242	0,123	0,082

Коэффициент высаливания газа зависит от температуры (обратная пропорциональность), но практически не изменяется с повышением давления.

Некоторые данные о растворимости метана в водах различной минерализации при разных величинах температуры и давления приведены в табл. 37.

Из табл. 37 следует, что растворимость метана в природных водах и рассолах может очень резко колебаться в зависимости от концентрации солей в них и что, несмотря на снижение растворимости с ростом минерализации, при больших давлениях в водах могут содержаться большие количества растворенного метана (до нескольких литров на 1 л воды).

Сорбция газов может происходить в разных средах — в атмосфере (аэрозолями), в гидросфере (органическими и минеральными взвесьями, живым веществом), но наибольшее значение имеет она в литосфере. Поэтому вопросы сорбции газов освещаются ниже, при характеристике газов в литосфере.

Газы представляют собой наиболее подвижные вещества, и для геохимии газов важнейшее значение имеют процессы их движения, миграции. Существует несколько видов и форм миграции газов

Растворимость газов в 1 г' воды, см³
(при высоких давлениях и температурах)

Давление, МПа	АЕОТ			Аргон		Водород		
	Температура, °С							
	25	50	100	25	50	25	50	100
5	0,674	0,533	0,516	1,43	1,10	0,867	0,809	0,911
10	1,264	1,011	0,986	2,60	2,00	1,728	1,612	1,805
20	2,257	1,830	1,822	4,52	3,56	3,39	3,16	3,54
40	3,750	3,125	3,171	7,20	5,90	6,57	6,46	6,84
100	7,15	6,12	6,25			15,20	14,40	15,77

Ю В «S	Гелий		Двуокись углерода					Сероводород		
	Температура, °C									
	25	75	25	50	100	200	300	71,1	137,8	171
5	0,433	0,489	27,23	17,25	10,18			49,4	29,4	24,7
10	0,849	0,970	31,75	25,63	17,67	15,2		59,2	59,2	55,1
20	1,688	1,907	35,03	29,14	25,69	30,7	35,4	149,3	149,3	138,1
40	3,241	3,666	38,62	33,29	32,39	50,4	111,3			
100	7,263	8,251								

Давление, МПа	Метан			Этан			Пропан		
	Температура, °C								
	60	100	160	60	100	160	60	100	160
5	0,93	0,8 i	1,24	0,75	0,69	1,04	0,27	0,35	0,49
10	1,70	1,58	2,39	0,93	0,99	1,64	0,28	0,38	0,62
20	2,75	2,71	4,10	1,08	1,31	2,33	0,29	0,41	0,72
40	4,17	4,18	6,70	1,25	1,55	2,95	—	—	—
60	5,04	5,18	8,60	1,37	1,75	3,35	—	—	—

Таблица 37

Растворимость метана в водах различной минерализации
(по Дж. Лонгу и Кьеричи)

Минерализа- ция вод, NaCl	Температура, °С	Давление, МПа	раствори- мость метана, приведенная к нормаль- ным условиям, см ³ /л	Минерализа- ция вод, NaCl	Температура, °С	Давление, МПа	Раствори- мость метана, приведенная к нормаль- ным условиям, см ³ /л
20	20	10	2100	200	20	10	750
20	20	30	4100	200	20	30	1550
20	80	10	1390	200	80	10	550
20	80	30	3025	200	80	30	1210

в пределах нашей планеты, из которых важнейшими надо считать следующие: 1) диффузия, 2) фильтрация, 3) всплывание, 4) турбулентное движение, 5) перенос газов в растворенном состоянии водами.

Д и ф ф у з и я — наиболее универсальная форма миграции газов, возможная практически в любой среде. Можно различать: а) диффузию одного газа в другом (например, в атмосфере, в газовых залежах); б) диффузию газов в воде; в) диффузию газов в твердых веществах (например, через сплошные минеральные тела), а также более сложные и смешанные формы.

Одним из наиболее широко распространенных случаев является диффузия газов через воду, типичная для гидросферы, а также и для значительной части осадочной толщи, где газы диффундируют преимущественно через водонасыщенные поры и трещины пород.

Как известно, в соответствии с зонами Фика, диффузия происходит по направлению градиента концентрации вещества (газа). Коэффициенты диффузии индивидуальных газов в общем случае зависят как от свойств диффундирующего газа, так и от свойств среды, через которую происходит диффузия, и от термодинамических условий. В табл. 38 приведены коэффициенты диффузии некоторых важнейших газов в воде (при нормальных условиях).

Как видно из табл. 38, с увеличением молекулярной массы газов, если взять отдельно неполярные (углеводороды и азот) и полярные (остальные в табл. 38) газы, коэффициенты диффузии снижаются.

Т а б л и ц а 38

Коэффициенты диффузии газов в воде

Газ	Молекулярная масса	$B \cdot 10^{-5}$ см ² /с	Газ	Молекулярная масса	$B \cdot 10^{-5}$ см ² /с
Метан	16	2,2	Кислород	32	1,9
Этан	30	1,6	Углекислый газ	44	1,6
Пропан	44	1,3	Закись азота	44	1,5
Азот	28	1,8			

Коэффициенты диффузии увеличиваются с температурой. Это можно видеть, например, из табл. 39.

П. Уизерспун и Д. Сараф установили также зависимость коэффициентов диффузии от концентрации диффундирующих газов.

Ф и л ь т р а ц и я газа, т. е. движение его через пористую среду под влиянием перепада давлений, подчиняющееся закону Дарси, имеет место только в литосфере. В естественных условиях

**Коэффициенты диффузии углеводородных газов в воде
при разных температурах (P. A. Witherspoon. D. Saraf, 1965)**

Газ	D-10-* (при 24,8°C) см ² /с	D-10-* (при 42,6°C) см ² /с	Газ	D-10-» (при 24,8°C) см ² /с	D-10-» (при 42,6°C) см ² /с
Метан	1,88	2,41	Пропан	1,21	1,59
Этан	1,52	1,95	н-Бутан	0,96	1,28

фильтрация происходит, по-видимому, в осложненных формах, физическая сторона которых плохо изучена. Фильтрация газа в литосфере осуществляется в условиях, когда часть пористой среды занята жидкостью (водой, нефтью), т. е. имеет место фильтрации двухфазной или многофазной жидкости, осложняемая всегда также явлениями всплывания газа в жидкости. Такие условия должны наблюдаться, например, при движении струй газа

Т а б л и ц а 40'

Классификация природных газов (по В. А. Соколову, с изменениями)

Тип газов	Химический состав			Происхождение газа
	Основные компоненты	Компоненты, встречающиеся в значительных концентрациях не всегда	Важнейшие примеси	
I. Газы атмосферы	N₂, O₂	Благородные газы, CO₂	O₃, H₂	Химическое, биохимическое и радиогенное
II. Газы земной поверхности и субаквальных отложений: почвы и подпочвы	CO₂, N₂, O₂		CH₄, H₂O, H₂	Преимущественно биохимическое, примесь газов другого происхождения; газы примешаны к воздуху
болотные, торфяные	CH₄, CO₂, N₂		H₂, CO, N₂O, NH₃, H₂S	Преимущественно биохимическое. Азот в большей своей части воздушный
морских субаквальных осадков	CO₂, CH₄, N₂		H₂, NH₃, H₂S	Преимущественно биохимическое

Тип газов	Химический состав			Происхождение газа
	Основные компоненты	Компоненты, встречающиеся в значительных концентрациях не всегда	Важнейшие примеси	

III. Газы осадочных пород:

нефтяных месторождений
газовых месторождений
угольных месторождений

CH_4 , Т. У. i,
 N_2 , CO_2
 CH_4 , N_2 ,
 CO_2 ,
 CH_4 ,

H_2S , He, Ar
Т. У., H_2S ,
He, Ar
 CO_2 , N_2 ,
 H_2

H_2

H_2

Т. У., благородные газы

рассеянные

CO_2 , CH_4

H_2 , Т. У.,
 H_2S , N_2

Преимущественно химическое, смесь газов биохимического и иного происхождения. На значительных глубинах, где вследствие повышения температуры нормальная деятельность микроорганизмов прекращается, биохимические газы отсутствуют

IV. Газы океанов и морей

CO_2 , N_2

NH_3 , H_2S ,
Ar

V. Газы метаморфических пород

CO_2 , H_2

CH_4 , H_2S

Благородные газы

Преимущественно биохимическое
Химическое, смесь газов радиационно-химического и радиогенного происхождения

VI. Газы магматических пород

CO_2 , H_2

N_2 , H_2S

То же

То же

VII. Вулканические газы:

высокотемпературные (из лавовых озер)

CO_2 , H_2 ,
 SO_2 , HCl ,
HF

CO , N_2 , NH_3

фумарольные

CO_2 , H_2 ,
 H_2S , SO_2

CO , N_2 ,
 NH_3

Химическое, с примесью газов радиационно-химического и радиогенного происхождения. Вулканические газы представляют собой в той или иной степени измененные газы верхней мантии

VIII. Газы космоса

H_2 , H , He

CO , радикалы и другие ионизированные атомы

CH , CH_2 ,
OH

Продукты ядерных, радиационно-химических и химических реакций

¹ Здесь и далее Т. У. —тяжелые газообразные углеводороды.

между его отдельными скоплениями и в других подобных случаях (очень слабо изученных).

Всплывание газа в жидкости тесно связано с рассмотренными только что явлениями фильтрации многофазных жидкостей. Вероятно, эта форма миграции газа характерна также для вулканических процессов. В атмосфере может происходить ж всплывание более легких масс газов (воздуха) в более тяжелых.

Турбулентное движение газов характерно для нижних слоев атмосферы (ветры).

Перенос газов в растворенном состоянии водами имеет важное значение в гидросфере и осадочной толще.

Основные сведения о составе и генезисе природных газов в важнейших средах их нахождения (классификация природных газов по условиям их нахождения) приводятся в сжатом виде в табл. 40.

Интересно знать общее количество газов в основных средах; их нахождения и в изученных частях нашей планеты в целом. Такие данные, в общем весьма ориентировочного характера,, приведены в табл. 41.

Из данных табл. 41 следует, что наибольшие массы газов находятся в мантии Земли, сведения об этих газах получены при изучении продуктов вулканических извержений. Свободные массы газа сосредоточены, однако, лишь в атмосфере и в осадочных

Таблица III

Количество газов в оболочках Земли, по В. А. Соколову (1971)

Оболочка	$\frac{O}{O}$ В « 2 0>» \$■\$ O _{си}	Количество отдельных компонентов, 10* т								
		к о и	K o	£	o	м В	о со + ю В	НСI + НР	V В	•<
Атмосфера	5 270	2,4	—	4000	1200	—	—	—	0,0036	70
Гидросфера (океаны, моря)	100	60	—	32	8	—	—	—		
Осадочные породы	214	60	97	56	—	0,2	0.8	—		
Гранитная и базаль- товая оболочка	3 800	2138	4	300	—	66	100	200	28	600
Верхняя мантия	435 000	210 000	—	13 000	—	8800	120 000	83000		

Примечание. Прочерк в таблице означает, что количество данного газа — на один или несколько порядков меньше 10⁴.

породах. Масса свободных газов атмосферы на порядок превосходит все количество газов стратисферы, в которой масса газов свободных скоплений (в залежах) составляет лишь небольшую часть.

§ 2. Геохимия газов атмосферы и гидросферы

Для изучения геохимии газов атмосфера представляет особый интерес, поскольку эта оболочка Земли состоит почти целиком из газов. Исключителен и практический ее интерес: непосредственно в атмосферной среде и за счет ее ресурсов (кислорода) протекает жизнь человечества.

Если нижняя граница атмосферы (с гидросферой и литосферой) достаточно четкая и определенная, то верхняя теряется в околоземном космическом пространстве. Поэтому говорить о величине объема земной атмосферы трудно.

Схема строения атмосферы показана на рис. 75. С геохимической стороны важнейшее значение имеет подразделение атмосферы на гомосферу, располагающуюся ниже мезопаузы, которая находится, как видно на рис. 75, на высоте около 85 км, и верхние слои атмосферы. Гомосфера (более 99,999% всей массы атмосферы, по данным Бэттена) отличается относительно однородным химическим составом (откуда и ее название), однородность эта поддерживается достаточно интенсивным перемешиванием воздушных масс. Именно состав гомосферы имеет непосредственное практическое значение в жизни человека, а также оказывает прямое воздействие на природные процессы, происходящие на земной поверхности.

Важнейшие данные о составе приземных слоев атмосферного воздуха, т. е. гомосферы (рис. 75), приведены в табл. 42.

Помимо указанных в табл. 42 газов и паров (H_2O), присутствуют и некоторые другие примеси, например органические фитонциды (см. гл. II), аэрозоли, частицы пыли и др.

Следует отметить, что присутствие в воздухе некоторых примесей даже в крайне малых количествах может оказывать существенное влияние на процессы, протекающие в атмосфере и на земной поверхности. В этой связи надо обратить внимание на резкое увеличение в последнее время (с наступлением промышленной эры развития цивилизации) количества и разнообразия поступающих в атмосферу веществ промышленного происхождения. К их числу относятся часть углекислого газа, окиси углерода, метана, окислов азота, сернистый газ, выделяющийся при сгорании угля и сернистых нефтей. В воздухе крупных промышленных городов содержится до нескольких частей сернистого газа на 1 млн. частей воздуха ($10^{-4}\%$).

Верхние слои атмосферы, выше 80—100 км, по своему составу отличаются от нижних. Несмотря на то что за последнее десятилетие были достигнуты огромные успехи в изучении верхних слоев

атмосферы при помощи ракет и искусственных спутников, химический состав газов там известен еще далеко не точно. Характерной особенностью частей атмосферы, лежащих выше термосферы и относимых к экзосфере (см. рис. 75), является значительная

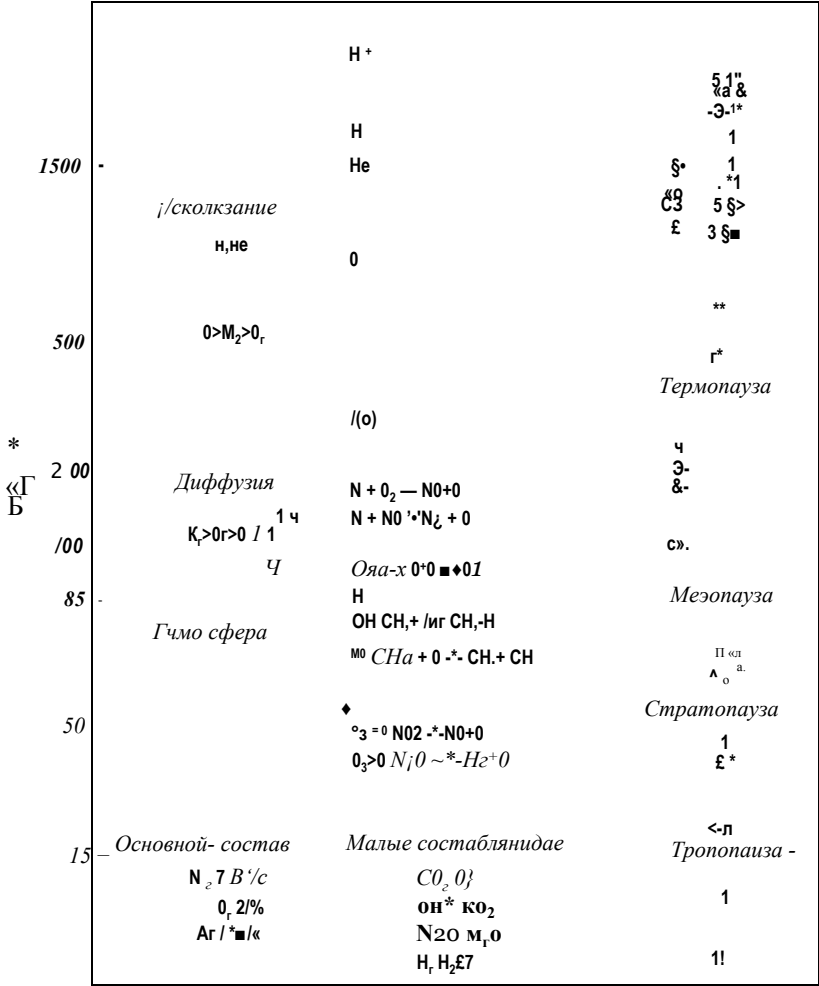


Рис. 75. Схема строения атмосферы земли (по М. Николе)

ионизация находящихся там газов. На высоте около 1000 км доля ионов в составе всех газовых частиц достигает 20%, а выше 3000 км, по-видимому, ионы доминируют. На высотах до 200 км в составе ионов преобладает $ГЮ^+$, от 200 до 1000 км — O^+ , выше 1000 км - H^+ (М. 3. МеЕуап, Б. РЫШрв, 1975).

Химический состав приземных слоев атмосферы

Компоненты	Содержание на сухой воздух, %
Важнейшие компоненты	
Азот	78,084
Кислород	20,946
Аргон	0,934
Углекислый газ	0,033
Микрокомпоненты	
Гелий	0,00052
Неон	0,00182
Криптон	0,00011
Ксенон	0,0000087
Непостоянные примеси (по Х.Юнге, 1965) частей на 1 млн.	
Вода	40-4000
Водород	0,4—1,0
Озон	0-0,05
Оксись углерода	0-0,0001
Метан	1,2-1,5
Формальдегид CH_2O	0-0,01
Закись азота	0,25—0,6
Оксись азота	0—0,003
Аммиак	0—0,02
Сернистый ангидрид и сернистый газ	0-0,02
Сероводород	0,002—0,02

Ионизированные слои атмосферы, так называемая ионосфера, играют большую роль в жизни планеты в качестве экрана, задерживающего коротковолновую радиацию Солнца, смертельную для живых организмов. Жизнь могла развиваться на планете лишь под защитой этого экрана.

Ионизация газов в верхних слоях атмосферы способствует развитию окислительных процессов, в результате которых известную роль играют такие компоненты, как озон и окислы азота.

В самых внешних слоях атмосферы, в экзосфере, по имеющимся данным, основное значение имеют гелий и водород (в существенно ионизированном состоянии), постепенно ускользающие из сферы притяжения Земли в космическое пространство.

Выше 3000 км располагается протоносфера, или геокорона, почти чисто водородная оболочка (протоны!), постепенно переходящая в межпланетный газ.

Атмосфера Земли обменивается составляющими ее газами с граничащими с ней природными средами — гидросферой, биосферой, литосферой, космическим пространством. Значительное число газов поступает в атмосферу также за счет вулканических процессов (частично непосредственно из подкоровых зон планеты) и промышленной деятельности человека.

Важное значение имеет газообмен атмосферы с гидросферой, имеющей в общих чертах сходный газовый состав, но с относительно

повышенным содержанием более растворимого в воде углекислого газа (по сравнению с азотом). Если в атмосфере (имеется в виду, конечно, гомосфера) содержание азота приблизительно в 4 раза превосходит содержание кислорода, то в океане соотношение этих газов примерно 2 : 1. Двуокиси углерода в гидросфере тоже значительно больше, чем в воздухе. Важное различие между газовым составом океана и атмосферы состоит также в том, что в первом он отличается непостоянством в пространстве и во времени (естественно, что вода труднее перемешивается, чем воздух). На некоторых придонных участках гидросферы появляется, как известно, сероводород.

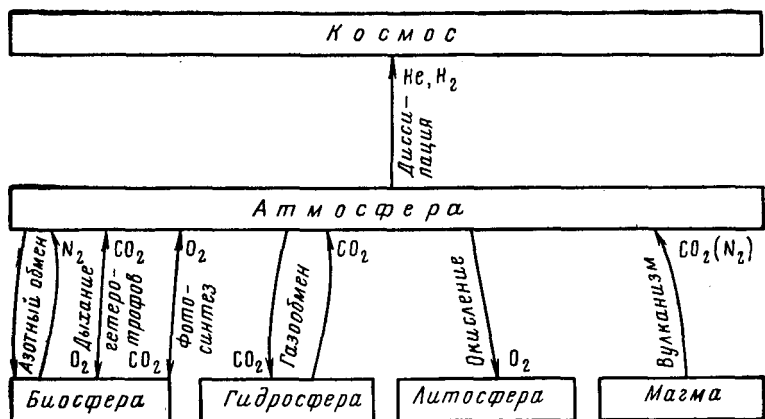


Рис. 76. Схема газообмена атмосферы с окружающими ее средами

Газообмен между атмосферой и гидросферой оказывает существенное влияние на содержание в первой (как и во второй) кислорода и углекислого газа.

Громадную роль в формировании состава атмосферы играет биосфера (рис. 76), частично вторгшаяся в пространство атмосферы, частично же располагающаяся в пределах смежной оболочки — гидросферы. Атмосфера получает от живых растений кислород, от животного мира и мертвых органических остатков углекислый газ, отчасти азот; расходует свой кислород на дыхание организмов, углекислый газ — на питание автотрофов, азот поглощается некоторыми микробами.

При контакте и взаимодействии атмосферы и гидросферы с литосферой кислород воздуха и растворенный в воде расходуются на окисление некоторых минеральных компонентов; углекислый газ частично выделяется при растворении карбонатов, но в большей степени поглощается карбонатообразованием (главным образом в субаквальных осадках). Вообще углекислый газ достигает повышенной концентрации на границе атмосферы и гидросферы с литосферой — в почве, в осадках, благодаря уси-

ленной там биохимической активности. Влияние газов атмосферы на литосферу усиливается в результате инфильтрации метеогенных вод, содержащих растворенные компоненты воздуха, в пронизываемые горные породы.

Вулканические процессы доставляют в атмосферу главным образом (не считая паров воды) углекислый газ, возможно, некоторое количество азота. Углекислый газ — также главный продукт, поступающий в атмосферу в результате технической активности человека.

Верхние части атмосферы теряют газы (в основном гелий) в космическом пространстве (процессы ускользания, диссипации). Из космоса атмосфера Земли получает с метеоритами некоторое количество газов (в некоторых метеоритах сумма паров воды, H_2 , O_2 составляет до 0,5 вес. %).

Некоторое значение в формировании состава атмосферы имеют химические реакции между отдельными газовыми компонентами. Это главным образом фотохимические реакции, протекающие с участием ионизированных компонентов на высотах 20—120 км. Пример — образование окиси азота из O_2 и N_2 .

Процессы газообмена и образования газов атмосферы, охарактеризованные выше, присущи современному этапу развития Земли. В ходе этого развития происходили определенные изменения в геохимии атмосферы. Эволюция атмосферы, представляющая главный объект исторической геохимии газов, известна пока еще далеко не достаточно и описывается разными авторами несколько различно. В табл. 43 представлена новейшая схема эволюции атмосферы.

Таблица 43-

Эволюция атмосферы (по В. А. Соколову, с изменениями)

Стадии	Время, млрд. лет назад	Главные компоненты	Основные примеси
1. Первоначальная низкотемпературная стадия образования Земли	5-6	Разреженные H_2 , He , Ne	N_2 , CO , Ag и другие в зависимости от температуры
2. Стадия разогрева и выплавления верхней мантии (100 °C и выше на земной поверхности)	3-5	H_2O , CO_2	K_2 , H_2 , Na , CO , CH_4 , благородные газы
3. Стадия охлаждения (ниже 100° C на земной поверхности)	1-3	CO_2 , N_2	Пары воды, благородные газы
4. Биогенная современная стадия	От 1 до наших дней	K_2O , O_2	Благородные газы, CO_2 , пары воды

Примечание. Стадии эволюции атмосферы постепенно переходили одна в другую, при этом постепенно изменялся и состав атмосферы.

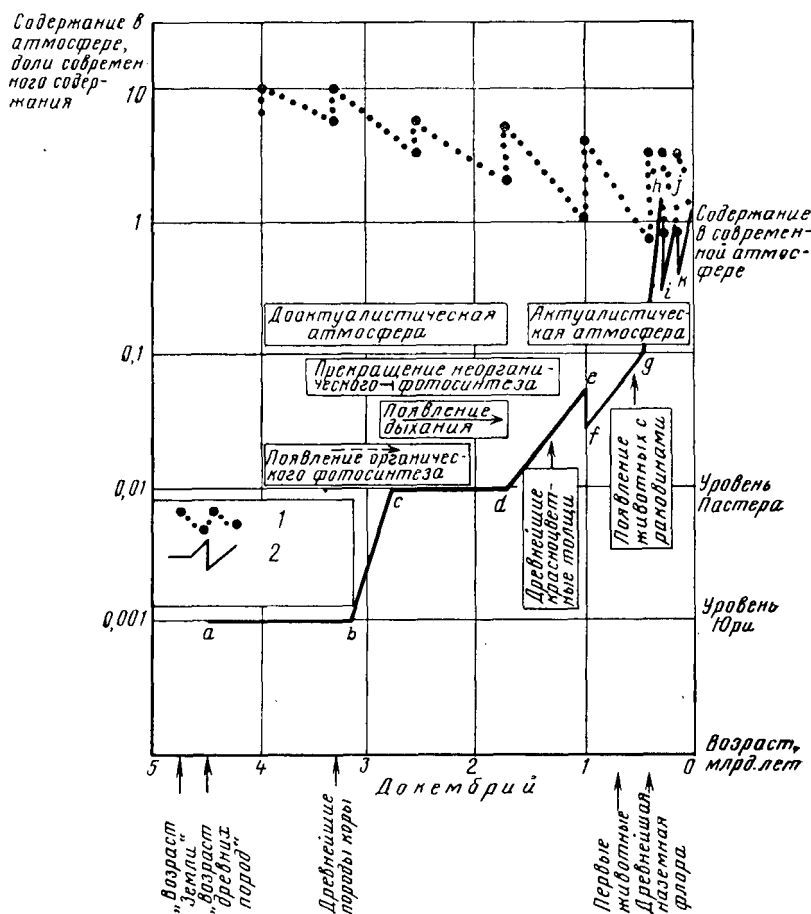
Согласно этой схеме на первой стадии эволюции атмосферы в ней преобладали легкие космогенные пзы, впоследствии в основном утерянные Землей путем диссипации в окружающее пространство. На второй стадии в результате разогрева из твердых и жидких частей Земли выделились другие газы, среди которых, помимо паров воды, главным компонентом был, по-видимому, углекислый газ (как и в вулканических газах). На третьей стадии при охлаждении Земли важное место занял в атмосфере азот, относительно накапливавшийся благодаря своей инертности и постепенно занявший первое место в составе (как и в настоящее время). Современный состав атмосферы сформировался лишь на четвертой стадии ее эволюции в результате действия процесса фотосинтеза после появления автотрофных организмов. Этими последними был постепенно почти выведен из атмосферы углекислый газ и она была «наполнена» кислородом. История постепенного (стадиального) замещения в атмосфере Земли углекислого газа кислородом в результате развития жизни изображена на гипотетической схеме голландского ученого М. Г. Руттена (рис. 77).

С учетом процессов эволюции атмосферы возможен более обоснованный подход к решению вопросов генезиса современных компонентов газовой оболочки Земли. Происхождение кислорода земной атмосферы не вызывает сомнений: полное обновление кислорода в атмосфере в результате биофотосинтеза происходит за 5000 лет. Сложнее решить вопрос о происхождении атмосферного азота. На первой стадии эволюции атмосферы азот мог быть космогенным газом. Азотная атмосфера, по А. П. Виноградову, могла образоваться только с появлением фотосинтетического O_2 . В современной атмосфере азот обязан своим происхождением в значительной степени выделению из биоса и его остатков. По В. И. Вернадскому, весь азот современной атмосферы органогенный. Однако, как отмечено выше, некоторое количество его выделяется при вулканических процессах, в том числе в виде аммиака, затем окисляющегося до N_2 . Оценить долю азота того и другого происхождения в атмосфере пока трудно, так как количественная характеристика соответствующих явлений в настоящее время слаба.

Углекислый газ поступает в атмосферу при вулканических и поствулканических процессах, из биоса и его остатков (дыхание, гниение, горение), а в последнее время в значительном объеме также и в качестве промышленного отхода. Поглощение углекислого газа биосферой при фотосинтезе значительно превосходит его выделение при биохимических процессах, поэтому без притока эндогенного углекислого газа его запас в атмосфере был бы быстро израсходован.

Из благородных газов атмосферы наибольший интерес представляют аргон и гелий. На начальной стадии эволюции Земли эти газы, по всем данным, уже были (космическое происхождение). Однако основные современные запасы гелия и аргона в атмосфере

образовались, по-видимому, в результате распада элементов рядов урана и тория. Учитывая количество этих элементов в Земле и инертность гелия, можно было бы ожидать значительное накопление последнего в атмосфере. На самом же деле его содержание там ничтожно (0,00052% в гомосфере). Это объясняется



Рио, П. Предполагаемая история атмосферного кислорода и двуокси углерода (по М. Руттену)

большой утечкой гелия вследствие его легкости в мировое пространство. Следовательно, первичный космогенный гелий в атмосфере сохраниться вряд ли мог и «современный» гелий практически весь радиогенный.

Аргон в атмосфере почти полностью представлен своим тяжелым изотопом ^{40}Ar , образующимся при радиоактивном распаде калия. Большое содержание калия в Земле (особенно в литосфере) обеспечивает атмосферу радиогенным аргоном. Однако можно

допускать, что сохранилось некоторое количество и «первичного» (космогенного) аргона, так как он, по-видимому, почти не подвергался диссипации.

§ 3. Геохимия газов стратисферы

Условия нахождения газов. Условия нахождения газов в стратисфере весьма разнообразны, поскольку, например, значения температуры в этой оболочке меняются от отрицательных (в зонах вечной мерзлоты) до нескольких сотен градусов со знаком плюс, а давления — от атмосферного до тысяч атмосфер; весьма различны также и свойства газосодержащих пород. Вопрос о физических состояниях газа в осадочной толще весьма сложен: процессы конденсации, растворения, фазовые равновесия сложных газовых смесей в их взаимодействии с окружающими их жидкими и твердыми веществами изучены недостаточно. Рассмотрение этих вопросов в данной работе нецелесообразно. Следует только указать, что, конечно, вещества, известные при обычных условиях как газы, в литосфере выступают в несколько иной форме.

По форме нахождения газов в стратисфере (и вообще в литосфере) их можно разделить на:

- 1) свободные (в залежах),
- 2) растворенные (в водах и нефтях),
- 3) сорбированные и окклюдированные газы (в породах).

Имеются также переходные и сложные формы.

Газы в газовых и нефтяных залежах описываются в гл. XI. Из остальных основных форм наиболее изучены воднорастворенные газы. Следует различать газы, растворенные в водах, находящихся в коллекторах, и воднорастворенные газы в водоупорных породах (например, глинах).

Растворенные газы находятся в каждой подземной воде. Количество их меняется от ничтожных величин до нескольких процентов.

Основное значение в подземных водах имеют следующие три газа: азот, углекислый газ, метан. Почти всегда количественно преобладает один из этих газов либо два в различных сочетаниях. Кроме трех главных газов, в подземных водах значительно распространены кислород, сероводород, аргон, гелий, этан, пропан и бутан.

Между газовыми компонентами, находящимися в водах в виде молекулярных растворов, и ионно-солевыми компонентами природных вод могут быть взаимопереходы и взаимообмен. Так, двуокись углерода и гидрокарбонатные и карбонатные ионы образуют в водах равновесные системы (см. гл. I). Подобные же системы образуют сероводород и гидросульфид-ион HS^- .

Газовый состав вод отвечает геохимической обстановке их формирования и нахождения. А. М. Овчинников выделил три

геохимические обстановки нахождения газов в литосфере: окислительную, восстановительную и метаморфическую. Газы окислительной обстановки представлены в водах кислородом, азотом, углекислым газом и другими, характерными, как видно, для атмосферы. Основным индикатором окислительной обстановки служит кислород. Ассоциация газов восстановительной обстановки представлена метаном, сероводородом, азотом и др. Газы метаморфической обстановки состоят преимущественно из углекислого газа.

Следует заметить, что выделение восстановительной обстановки без детализации этого понятия недостаточно: с одной стороны, надо различать условия активного протекания анаэробных окислительно-восстановительных процессов и, с другой — резко восстановительные условия, где эти процессы незаметны или почти незаметны (ввиду исчерпания запасов окислителей). Для первого случая характерно наличие углекислого газа и сероводорода, для второго — отсутствие существенных концентраций этих газов.

Газовый состав подземных вод служит важным критерием их классификации. В распределении состава воднорастворенных газов по разрезу и площади подземных бассейнов прослеживается определенная зональность. В общем вниз по разрезу последовательно сменяются газовые ассоциации, отвечающие окислительной, восстановительной и метаморфической геохимическим обстановкам. Мощность зон с соответствующими геохимическими условиями бывает весьма различной. Растворенный кислород, наличие которого характеризует окислительную обстановку, встречается в подземных водах в некоторых случаях до глубин 500—600 м, а возможно и еще глубже в количестве от сотых долей миллиграмма на литр до 4—5 мг/л. Его распространение зависит от гидрогеологических условий (скорости движения инфильтрационных вод), а также от богатства пород сульфидами и органическими веществами. К сожалению, данных о содержании молекулярного кислорода в подземных водах недостаточно.

Часто зона с восстановительной обстановкой начинается на небольшой глубине. В большинстве бассейнов, заполненных осадочными породами, зона газов восстановительной обстановки прослеживается до самых нижних изученных глубин. Зона с газовой ассоциацией, характерной для метаморфической обстановки, выявляется преимущественно в областях современного или недавнего вулканизма (например, Камчатка, Северный Кавказ и др.).

На рис. 78 представлена схема изменения состава воднорастворенных газов с глубиной (по погружению горизонта), отвечающая достаточно типичному случаю осадочного бассейна мезозойского возраста (Западная Сибирь). На схеме видно, как газы окислительной обстановки (углекислый газ и азот) с глубиной постепенно замещаются газом, наиболее характерным для восстановительной обстановки (метаном). В общем такое же замещение происходит от периферии бассейна к его центру.

Надо указать, что столь высокие концентрации углекислого газа, какие показаны на схеме для верхних горизонтов, встречаются довольно редко. Кроме того, в наиболее древних бассейнах (палеозойского возраста) азот обычно играет очень важную роль и в глубоких горизонтах, где соответственно уменьшается количество метана.

Наибольших концентраций в подземных водах достигают газы восстановительной (метан) и метаморфической (углекислый газ) обстановок. Окислительная обстановка никогда не создает высокой газонасыщенности подземных вод, так как в этом случае имеются газы лишь атмосферного происхождения.

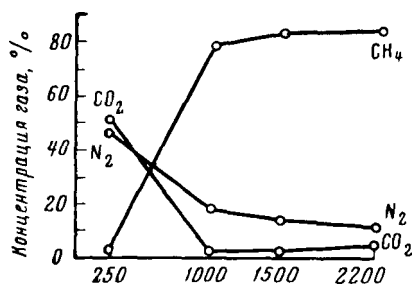


Рис. 78. Зависимость состава воднорастворенных газов от глубины залегания (по М. С. Гуревичу)

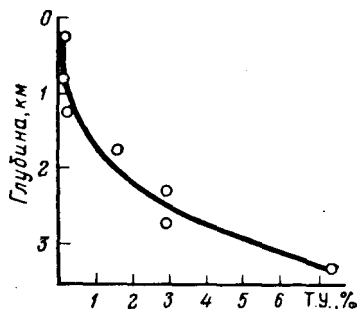


Рис. 79. Изменение содержания гомологов метана в воднорастворенных газах с глубиной в мезозойских отложениях Западной Сибири (по О. Л. Нечаевой)

Наибольшее количество данных о фактическом содержании растворенных газов в подземных водах получено по нефтегазоносным областям, где широко распространены восстановительные геохимические условия. В табл. 44 приводятся некоторые данные о содержании в подземных водах растворенных углеводородных газов.

На основании этих (а также других) материалов можно сделать следующее заключение.

1. Содержание растворенных углеводородов в водах увеличивается с ростом глубин залегания.

2. Часто даже в нефтегазоносных районах воды насыщены углеводородами далеко не до предела: в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции подземные воды, как правило, сильно недонасыщены углеводородами, что должно быть ясно из сравнения их с водами, например, Западной Сибири и Предкавказья на тех же глубинах.

3. Насыщенность подземных вод углеводородными газами в более молодых мезо-кайнозойских отложениях по сравнению с более древними палеозойскими достигает больших значений. В палеозойских водах иногда преобладает азот. Все эти закономерности

Содержание растворенных углеводородных газов в подземных водах

Район	Возраст	З глубина (м)	Содержание газов, %	Состав газов, %		
				метана	гомолог метана	прочих газов
Волго-Ураль- ская провинция	Бавлинская свита	2500	210	46	3	51
То же	Средний девон	1820	102	39	4	57
»	Верхний девон	1610	120	47	6	47
»	Нижний карбон	1550	45	15	5	80
»	Нижняя пермь	340	23	65	6	29
» (Оренбург)	То же	2000	1440	48	1	51
Западная Сибирь	Нижняя юра	2520	924	88	0	12
То же	Нижний мел	1720	860	97	0	3
»	Верхний мел	1385	705	94	0	6
Предкавказье	Мел	1140	1548	94,5	0	4,5
»	Оligоцон	745	875	97	0	3
Средняя Азия (Газ ли)	Верхний мел, гори- зонт IX	—	1	2	0	98
То же	Нижний мел гори- зонт XIII		246—1525 (в зависи- мости от рас- стояния от залежи)	80-95	2—4	1—18
Центр европей- ской части СССР	Девон	1500	6	6	0	94

подтверждаются обширными и представительными материалами (табл. 44 имеет только иллюстративное значение).

По данным О. Л. Нечаевой, для Западной Сибири устанавливается резкое повышение содержания гомологов метана в водно-растворенных газах в интервале 1500—2000 м, независимо от возраста отложений (рис. 79). Сходная картина для бассейнов Русской платформы вырисовывается согласно исследованиям Л. М. Зорькина и Е. В. Стадника. Эта закономерность хорошо увязывается с представлениями о главной фазе нефтеобразования.

Различия в концентрации углеводородов между различными подземными водами измеряются тысячекратными величинами. Максимальные концентрации углеводородов (метана) в подземных водах (тысячи кубических сантиметров на литр) представляют собой особую форму газовых месторождений, имеющих огромные размеры (площадью до 1 млн. км²). Эта форма концентрации углеводородов имеет иногда промышленное значение (в Японии такие скопления эксплуатируются).

Сорбированные газы в породах изучены гораздо хуже, чем воднорастворенные. К этой категории относятся газы, находящиеся в физической и физико-химической связи с твердыми (минеральными и органическими) частями горных пород и внутри этих частей. В поверхностном слое вещества стенок пор и трещин пород находятся адсорбированные газы, а глубоко в веществе пород — окклюдированные газы, которые также называют поглощенными, абсорбированными, или вместе с адсорбированными — просто сорбированными. Кроме того, вместе с сорбированными, окклюдированными или поглощенными газами надо рассматривать газы, находящиеся в виде включений (пузырьков) в кристаллическом веществе пород (обычно тоже называются окклюдированными) и в изолированных порах пород. Как видно из сказанного, классификация и терминология этих форм нахождения газов еще слабо разработаны. Новый вариант такой классификации представлен в монографии «Роль осадочных пород в распределении рассеянных углеводородных газов» (1976).

В осадочных породах обычно встречаются все упомянутые здесь разновидности форм нахождения газов. Способность песчаников и глин сорбировать различные газы показана в табл. 45.

Т а б л и ц а 45

Сорбция газов горными породами (по С. И. Кулиш)

Газ	Порода	Давление, мм рт. ст.	Количество сорбированного газа, см ³ /кг	Газ	Порода	Давление, мм рт. ст.	Количество сорбированного газа, см ³ /кг
Метан	Песчаник	686	29,6	Метан	Глина	762	71,8
Пропан	То же	733	600,6	Пропан	»	725	1013
Бутан	»	791	1152,3	Бутан	»	690	1644
Азот	»	839	10,6				

Определения проводились по активированным образцам (предварительные подогрев, вакуумирование, удаление воды). И хотя результаты этих исследований характеризуют не природные условия, в которых сорбция, по-видимому, значительно меньше, можно сделать заключение, что глины сорбируют больше газов, чем песчаники, а также, что сорбция углеводородных газов возрастает с увеличением молекулярной массы.

По данным Г. Д. Лидина и В. Э. Вассерберга, полученным приблизительно в таких же условиях опыта, сорбционная способность каменных углей намного превосходит таковую обычных осадочных пород. Так, сорбционная способность каменных углей по отношению к метану (4900 см³/кг) в 70 раз больше, чем глин (см. табл. 45), а у известняков она снижается иногда до нуля.

Сорбционная способность (емкость) пород определяется, по-видимому, размерами их удельной поверхности, следовательно, эти данные отражают процесс адсорбции на поверхности твердых частиц.

По материалам М. И. Субботы, при насыщении пород газом (метаном) в условиях, близких к природной обстановке (без предварительной обработки образцов, при низкой концентрации газа и длительном — до 50 суток — соприкосновении его с породой), поглощающая способность пород гораздо ниже, чем по приведенным выше данным: 0,2—0,7 см³/кг для глин.

Фактические величины газосодержания пород, определенные при помощи различных методов дегазации (термического, вакуумного, механического измельчения породы), оказываются того же порядка, что и сорбционная способность неактивированных образцов: по данным М. И. Субботы, из глин при неглубокой дегазации извлекалось около 0,1 см³/кг газа (преимущественно метана). При глубокой дегазации извлекают не только адсорбированные, но и абсорбированные (окклюдированные) газы.

По материалам Е. А. Рогозиной и Н. Я. Соколовой, общая газонасыщенность богатых органическими веществами юрских аргиллитов Западной Сибири составляет в среднем более 500 см³/кг, причем на доли углеводородов приходится всего лишь около половины этой величины (много углекислого газа и азота).

Поскольку сорбционная способность углей во много раз выше сорбционной способности минеральных осадочных пород, последняя зависит от содержания в осадочных породах углистых и вообще органических компонентов. Данные, полученные М. И. Субботой, а затем и другими исследователями, подтверждают это.

Роль органических компонентов осадочных пород в сорбции газов, в первую очередь углеводородов, весьма велика. В этом плане большой интерес представляют специальные исследования Е. А. Рогозиной.

Е. А. Рогозиной первоначально были изучены газы из марьяновских (верхняя юра) аргиллитов Западной Сибири, которые по содержанию органического вещества относят к категории «горючих сланцев». После удаления части газов, находившихся в породе (в трещинах и открытых порах) и, возможно, не связанных с органическими компонентами, изучался состав оставшихся газов. Некоторые результаты исследования представлены в табл. 46.

Из данных табл. 46 можно установить, что с увеличением глубины залегания и степени метаморфизма постепенно растут содержание суммы углеводородов (за исключением последнего образца) и отношение суммы углеводородов к углекислому газу, концентрация которого в этом направлении убывает.

То, что исследованные газы сингенетичны органическим компонентам пород, доказывается не только очень большим содержанием последних в породе (до 23%) и высоким содержанием в газах

Состав газовой фазы дисперсного органического вещества сапропелевого класса тутлеймской пачки юры Западной Сибири'(по Е. А. Рогозиной)

Глубина отбора, м	Степень метамор- физма ОВ*	Состав газа (без воздуха), %								+ Z инертные
		О и	О	К О	И О	* И О	О я и	И и	И	
1580—1582	Б	54,1	0	0	0	0,5	0,8	0,5	10,0	34,1
1849—1855	Б	34,8	0,5	0,7	2,9	10,5	8,3	3,6	2,2	35,0
1928—1935	Б-Д	27,3	0,7	1,5	5,0	14,0	13,2	8,0	3,6	26,7
2167—2172	Б-Д	12,5	0,3	8,8	4,6	9,6	7,6	2,6'	5,7	48,3
2313-2316	Д	10,9	0,2	16,5	8,5	23,4	16,7	5,8	1,5	16,5
2922—2932	Д	6,7	0,6	0	3,3	13,0	9,6	3,0	8,6	55,2

* Выражена в виде марок соответствующих углей.

углеводородов, но и связью состава углеводородных газов исследованных образцов с генетическим классом органического вещества (рис. 80). Сингенетичность этих углеводородных газов подтверждается также результатами моделирования образования низших углеводородов, проведенного во ВНИИЯГГе: состав тех и других газов сходен. Часть азота и инертные газы, вероятно, здесь генетически и не связаны с органическим веществом, являются просто газами, поглощенными минеральными и органическими частицами из гидросферы при седиментации, или находятся в прегенетичных минералах, но основная масса газовых компонентов, безусловно, представляет собой продукты преобразования биогенных остатков. Последующие работы Е. А. Рогозиной и других авторов (Л. М. Зорькин, Е. В. Стадник и др.) по изучению газов закрытых пор осадочных пород показали, что при большем погружении, отвечающем среднему катагенезу, происходит резкое увеличение доли углеводородов и повышение жирности газов (рис. 81, 82). Это также совпадает с главной фазой нефтеобразования.

Происхождение газов. Среди газов стратисферы имеются хемогенные, радиогенные и биогенные. Часть газов проникла из атмосферы, например, весь кислород, значительная часть азота и аргона. Эта часть газов обычно рассматривается в качестве газов атмосферного происхождения, хотя, как это должно следовать из сказанного выше о генезисе атмосферных газов, сами они имеют различную историю и частично пришли из глубин Земли в атмосферу.

Многие газы — углеводороды, углекислый газ, азот, сероводород, водород — образуются ; в осадочных толщах в результате превращения захороненных органических остатков. При этом часть газов возникает в результате непосредственно биохимических процессов (с участием микроорганизмов) и может быть

отнесена к категории биогенных. Другая часть образуется за счет органических веществ уже без участия жизнедеятельности, при термокаталитических превращениях, и должна относиться к хемогенным газам. К последней принадлежат практически полностью гомологи метана.

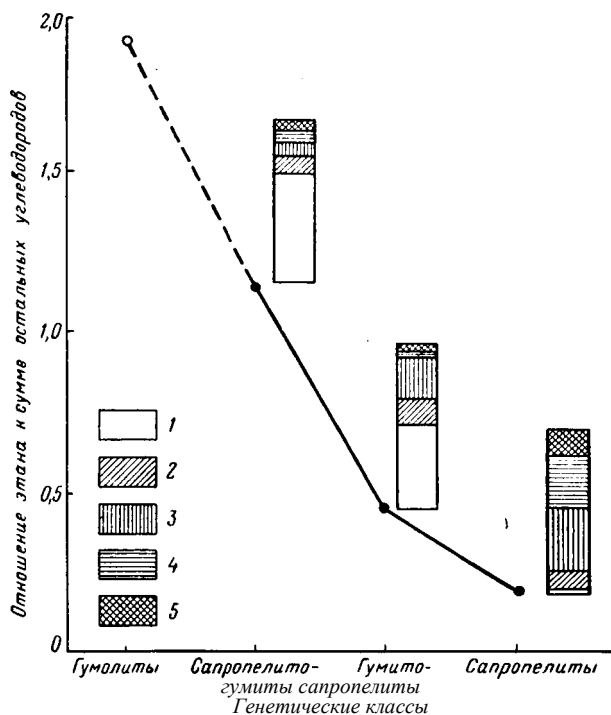


Рис. 80. Зависимость отношения этана к сумме более тяжелых углеводородов в составе газовых компонентов дисперсного органического вещества от генетического класса этого вещества (по Б. А. Рогозиной):

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — бутан; 5 — пентан

Зональность и результаты газообразования при превращениях захороненных органических веществ в стратиффере схематически показаны в табл. 47.

Надо заметить, что градация глубин для отдельных зон газообразования в табл. 47 показана весьма условно, так как не учитываются различия в геотермических градиентах. Катагенетическая стадийность образования специально для углеводородных газов показана на рис. 83.

Из числа хемогенных газов, не связанных с органическим веществом, в осадочных породах главнейшее значение имеет углекислый газ, проникающий из магматических и метаморфических зон. Химические процессы образования газов в самой стратиффере (помимо термокаталитических превращений

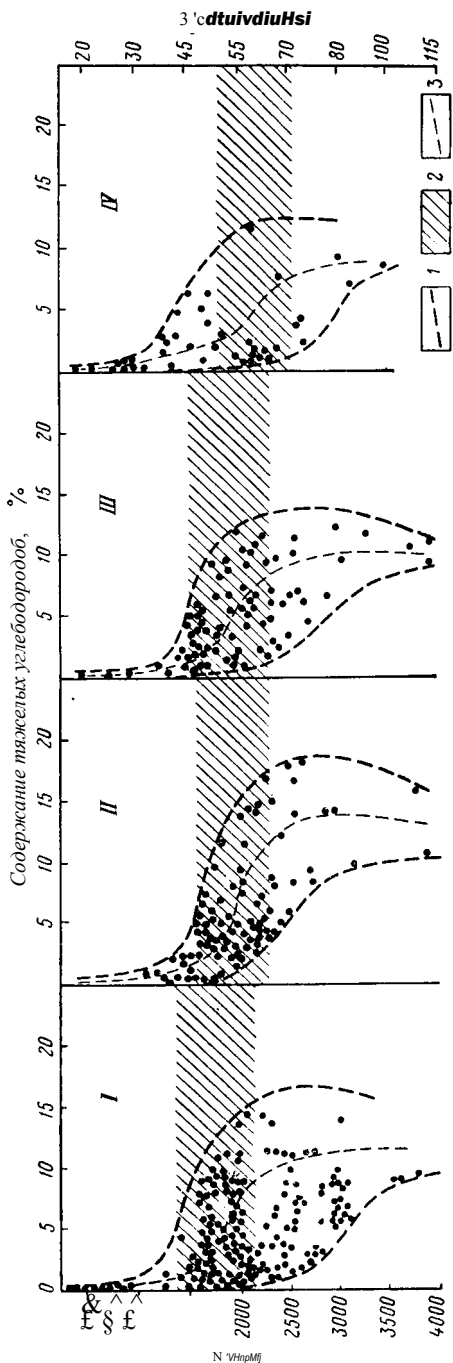


Рис. 84. Графики распределения тяжелых углеводородов (гомологов метана) в составе газов пластовых вод Урало-Волжского бассейна (по Л. М. Зорькину и Е. В. Стаднику)

1 — границы распространения значений T ; *У*; *2* — область быстрого нарастания T ; *У*; *3* — кривая средних значений T ; *У*. Водопосые комплексы: *I* — терригенного декона (D_2 — D_3); *II* — карбонатный верхнего девона и нижнего карбона (D_2 — C_1); *III* — терригенный нижнего карбона (C_1); *IV* — карбонатный нижнего и среднего карбона (C_1 — C_2).

	N		ĩ-Y		3 ^u
<i>'vHVQfivzoariu</i>					
<i>uvaHasvuivu</i> ^{ig}	<i>V</i>	<i>1nn</i>	<i>(J)</i>	<i>w</i>	<i>M 30</i>
<i>tinçBiuo</i> ²					

[illegible]

B

vj VJ JI7

Вертикальная зональность газообразования в осадочной толще

При погружении отложений			При поднятии отложений		
Глубина, км	Зона газообразования	Основные образующиеся компоненты	Глубина, км	Зона газообразования	Основные образующиеся компоненты
< 1	Диагенетическая и переходная (диакагенетическая)	CO_2 , примеси $\text{K}^+_{2\text{O}}$, MgO , H_2 , H_2S , N_2	0—0,05, на участках проникновения инфильтрационных вод до 1 км, а иногда и глубже 0,05—1 и глубже	Идиогипергенетическая	CO_2 , примеси CH_4 , H_2 , H_2S и др.
1-3	Протомезокатагенетическая	CH_4 , гомологи метана			
4 и глубже	Мезоапокатагенетическая	CH_4 , примеси других газов		Криптогипергенетическая	CO_2 , SH_2 , CH_4

органических компонентов) большого значения, по всем данным, не имеют.

К числу радиогенных газов относятся в основном гелий и частично аргон. Есть и космогенные газы (небольшая часть гелия и аргона).

Миграция газов. Миграция оказывает очень большое влияние на распределение газов в осадочной толще. Здесь можно встретить все отмечавшиеся выше виды миграции, кроме турбулентного движения. Наиболее универсальным видом миграции является диффузия. Условия диффузии в стратифицированной среде разнообразны и еще не изучены. Эксперименты по определению параметров диффузии в породах наталкиваются на значительные трудности. В табл. 48 приводятся некоторые результаты определений коэффициентов диффузии B метана в различных осадочных породах.

Как видно из табл. 48, для разных пород преобладают величины коэффициента диффузии метана порядка 10^{-6} см²/с и менее, т. е. на один или несколько порядков ниже, чем для воды (см. табл. 38). Определения, проведенные несколько позже Ю. И. Сткляниным с сотрудниками, показали в общем те же или более низкие значения.

Оценка приведенных данных с точки зрения их соответствия природным условиям вызывает некоторые затруднения. Так, например, есть сомнения, сохраняют ли отобранные образцы пород диффузионные параметры, присущие им в естественном залегании?

**Коэффициенты диффузии углеводородных газов в горных породах
(по В. А. Соколову, 1971)**

Породы	с, см ² /с
Пластичные глинистые породы Водоносные пески Цементированные песчаники, алевролиты, известняки Некоторые аргиллиты, кварцевые песчаники, ангидриты	1,4-10-в—7,7-10-6 5,6-10-в 1,4-10-»—3,33-10-7 До $n \cdot 10^{-9}$ и ниже

табл. 38); меньшие (по сравнению с водой) величины коэффициентов диффузии в породах такого типа обусловлены извилистостью пор и, следовательно, отклонением пути диффузии от прямолинейного. Низкие величины коэффициентов диффузии (порядка $n \cdot 10^{-9}$ и ниже), вероятно, присущи породам, в которых система открытых и сообщающихся пор и трещин отсутствует или сечения пор очень малы (хотя бы на некоторых участках). В таких породах значительная или основная часть диффузионного потока направляется через кристаллическую среду.

В экспериментах иногда устанавливалось также постепенное затухание диффузии через породы. Это явление объяснялось В. А. Соколовым как следствие «забивания» пор молекулами диффундирующего газа. Оно присуще породам с очень небольшими размерами пор.

Условия ф и л ь т р а ц и и газов в природной среде осадочной толщи плохо изучены. По мнению некоторых исследователей, фильтрационная форма миграции газов в осадочной толще играет очень большую роль. Так, по расчетам А. Э. Конторовича, при образовании углеводородов из органического вещества осадочных пород, если количество последнего превышает 1—2%, возможно выделение газа в свободную фазу и, следовательно, движение типа фильтрации. По В. А. Соколову, внутри глинистых толщ влажность бывает недостаточной для полного водонасыщения порового пространства, и возможна фильтрация газов. В большинстве случаев, как указывалось выше, фильтрация газов в осадочной толще сочетается с процессом всплывания газов в воде.

Миграция газов в осадочной толще при благоприятных условиях приводит к формированию скоплений свободных газов, геохимия которых рассматривается в гл. XI.

§ 4. Геохимия газов вулканов и магматических пород

Газы, выделяющиеся при вулканических процессах и заключенные в магматические породы, представляют собой газы как литосферы, так и верхней мантии Земли. Газы магматических

пород, находящиеся в литосфере, по своему генезису частично связаны с выделением вещества из верхней мантии. Вулканические газы в какой-то мере поступают непосредственно из подкоровых зон, но захватывают очень большую долю вещества из литосферы, в том числе из осадочной оболочки.

Основная масса газов литосферы приходится на магматические породы (около 95%, см. табл. 41). Часть газов в магматических породах находится в пустотах — трещинах, порах, главным образом закрытых, в виде включений — пузырьков, другая (основная) часть — молекулярно рассеяна внутри кристаллического вещества минералов. Первая часть может быть извлечена из породы при ее механическом измельчении, вторая — при действии высокой температуры.

В табл. 49 приведены материалы по составу и содержанию газов, извлеченных путем тонкого измельчения из магматических пород. Из табл. 49 видно, что преобладающим газом обычно являются азот или водород, при весьма значительной роли углекислого газа. Углеводороды, представленные только метаном, обычно занимают совершенно незначительное место или совсем отсутствуют.

Т а б л и ц а 49

Средние состав и содержание газов в магматических породах
(по В. А. Соколову)

Порода	Состав газа, %						» в к ⁸ а. б. о 2
	CO ₂	CO	н,	CH ₄	с* н. + высшие	N ₂	
Габбро-диабазы Норильска	34,2	0	0	30,7	0	35,1	79,7
Порфиры Норильска	23,6	0	51,3	8,9	0	16,2	165,6
Граниты Северного Кавказа	16,3	0	26,9	1,8	0	55,0	16,2
Кварцевые порфиры Северного Кавказа	0	0	24,8	0	0	75,2	33,0
Хрусталевидные пегматиты Западного Тянь-Шаня	25,5	0	6,7	1,2	0	66,4	265,4
Кварцевые альбитофиры Урупского месторождения	12,0	0	26,0	3,6	0	58,4	140,0
Гранит-порфиры и другие породы Кызылкумского месторождения	24,2	0	60,4	0,1	0	15,3	87,3;

Своеобразный состав газов наблюдается в магматических породах щелочного типа. В табл. 50 представлены данные о содержании и составе газов в различных типах пород Среднетатарского щелочного массива в Сибири, полученные путем откачки газов при тонком измельчении породы.

Из табл. 50 видно, что в составе газов щелочных магматических пород преобладает метан, встречаются этан и пропан. Подобные

**Содержание и состав газов в породах Среднетатарского массива
(по И. А. Петерсилье, М. А. Павловой и др.)**

Порода	Среднее суммарное содержание газов, см ³ /кг	Состав газа, %					
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO	CO ₂
Нефелиновые сиениты	22,1	1,72	94,38	1,22	0,04	2,50	0,15
Метасоматические породы состава йолитов	0,94	37,26	38,29	1,06	0	13,32	9,57
Щелочные пегматиты	14,25	5,04	84,70	3,71	0,28	5,96	0,42
Альбитизированные нефелиновые сиениты	3,77	3,98	88,85	0	0	5,04	2,13

же явления наблюдаются и по ряду других щелочных плутонов (например, Кольский п-ов), но в некоторых случаях углеводороды отсутствуют.

Были проведены довольно многочисленные и обширные исследования газов, полученных путем нагревания магматических пород до высоких температур (Р. Чемберлен, Э. Шеферд, Х. Никогосян, И. Ивасаки и др.). Если исключить воду, то среднее содержание газов, извлеченных из магматических пород при высокой температуре (700—1100° С), составит, по подсчетам В. А. Соколова, около 1400 см³/кг, т. е. в десятки и сотни раз больше, чем при извлечении холодным способом. Э. Шеферд извлекал из некоторых гранитов даже до 17 тыс. см³ газов (главным образом CO₂) из 1 кг породы.

На рис. 84 схематически показан средний состав газов главных типов магматических пород, полученный при высокотемпературном извлечении. Как видно, преобладают углекислый газ и водород, в эффузивных породах значительное место занимает хлористый водород; содержание метана ничтожно. Таким образом, если не считать хлористых и сернистых газов, то составы газов, извлеченных из магматических пород при высоких и при низких температурах, в общем похожи. Что касается генезиса газов магматических пород, то в основном, не считая радиогенных газов, он связан с образованием самих пород, т. е. магмой, заимствующей значительную часть вещества из осадочной оболочки путем ассимиляции компонентов последней.

При изучении генезиса газов магматических пород необходимо учитывать имеющиеся данные о составе вулканических газов, представляющих весьма интересную и своеобразную газовую ассоциацию в общей геохимии газов. Вулканические газы играют важную роль в геохимическом круговороте газов Земли. Как отмечалось выше, роль их велика и в формировании газового состава атмосферы и гидросферы.

Состав вулканических газов в последнее время подвергался усиленному изучению, несмотря на большие трудности. В табл. 51 и 52 приводятся составы газов, непосредственно выделяющихся

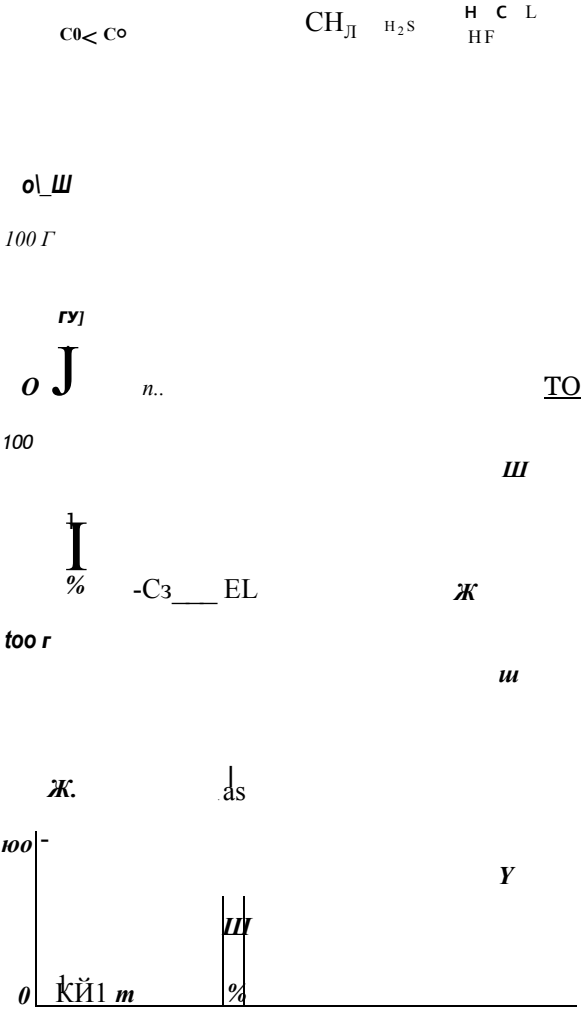


Рис. 84. Средний состав газов магматических пород, выделяющихся при выеокой темпера-
туре (по В. А. Соколову):
I — граниты и гнейсы; II — базальты и диабазы; III — андезиты; IV — сиениты, V
габбро, диориты, порфиры

из жидкой лавы, и газов фумарол, по В. А. Соколову, обработав-
шему данные многих исследователей.

Как следует из табл. 51 и 52, в лавовых газах (температура
1000° С и выше) преобладают либо водород, либо углекислый газ,

Состав газов, непосредственно выделяющихся из жидкой лавы
(без паров воды, воздушных и галоидоводородных газов), %

Вулканы	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	CH ₄	T ^{*,+} инертные
Михара	28	0	72	0	0	0
Опшма	9,8	0	90,2	0	0	0
Килауэа и Мауна- Лоа	57,0	1,6	1,7	39,7	0	0
Нирагонго	86,7	4,6	1,5	7,2	0	0
Этна	28,8	0,5	16,5	34,5	1,0	18,7

Т а б л и ц а 52

Осредненный состав фумарольных газов и газов вулканических
термальных источников
(без паров воды и воздушных газов), %

Характеристика газа; темпе- ратура, °C	CO ₂	CO	H ₂	HCl	HF	H ₂ O	SO ₂ , +VO ₂
Фумарольные газы; выше 400	52,4	3,9	10,6	15,1	2,9	4,9	10,2
Фумарольные газы; 100—400	77,3	1,2	0,9	6,9	0,1	6,4	7,0
Газы термальных источников; 100 и ниже	95,3	1,1	0,1	0,5	0	3,0	0

П р и м е ч а н и е . В газах имеются некоторые количества избыточного азота (1—6%) и метана (десятые доли процента), не вошедшие в таблицу.

значительно содержание сернистого ангидрида; в фумарольных газах, имеющих относительно низкую температуру, всегда преобладает углекислый газ. Для всех вулканических газов характерно присутствие серу содержащих и галоидоводородных газов, углеводородов практически нет.

Сопоставляя состав вулканических газов и газов магматических пород, можно заметить значительное сходство, что и не удивительно, если учесть генетическую общность всех магматических газов.

ГЕОХИМИЯ ГАЗОВ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Различают несколько форм нахождения газов, что имеет определенное значение с геохимической точки зрения. Во-первых, выделяются газы чисто газовых месторождений, причем в одних случаях эти последние соседствуют и перемежаются с газонефтяными и нефтяными в пределах одной газонефтеносной зоны, в других — концентрируются в отдельные газоносные зоны. Во-вторых, газы газонефтяных месторождений могут образовывать самостоятельные скопления (залежи) в отдельных пластах, но могут и не давать отдельных газовых залежей, а находиться в виде газовых шапок внутри единых газонефтяных залежей. В перечисленных случаях имеются свободные скопления газов. Но помимо них, газы находятся в растворенном состоянии в нефтях и водах. Провести резкую границу между свободными и растворенными газами в месторождениях нельзя: между газовой шапкой газонефтяной залежи и растворенными в нефти газами, а также между газовой залежью и газами, растворенными в омывающих ее пластовых водах, существуют подвижные фазовые равновесия. Иногда точно не удастся установить, получен ли в скважине газ из газовой шапки или он выделился из нефтяной части пласта, а иногда остается неизвестным, была ли газовая шапка у нефтяной залежи до начала эксплуатации или же она возникла только после этого. Поэтому все газы, получаемые при эксплуатации нефтяных залежей, называют «попутными». При эксплуатации чисто газовых залежей, если окружающие залежи воды предельно газонасыщены, в залежь из воды могут поступать и воднорастворенные газы.

Положение осложняется еще и тем, что в газах могут быть растворены некоторые части нефтей, преимущественно наиболее легкие фракции. Это так называемые конденсаты, т. е. жидкие при обычных условиях нефтяные фракции, выпадающие (конденсирующиеся) из газа при его добыче, но в природных условиях существующие внутри газовой («газоконденсатной») залежи в газовом растворе.

Наличие этих растворенных «нефтей» в газовых залежах весьма обычно. Ниже они именуются «газорастворенными нефтями».

Значительные концентрации водорода достоверно известны лишь в мелких «залежах» (небольших скоплениях свободных газов непрямошленного значения) в кристаллических породах — в ультраосновных плутонах (до 80% водорода в газе) и в пластах калийных солей (до 30%).

Диапазон содержаний отдельных компонентов газов из газонефтяных залежей тоже значительно превосходит тот, что представлен в табл. 53. Так, содержание метана может быть в некоторых случаях много меньше, а содержание суммы его гомологов существенно больше (до 66%); соответственно может колебаться и коэффициент сухости газа.

В газонефтяных залежах также встречаются газы, в составе которых преобладают CO_2 (до 95%), например, на месторождениях Маккирик в Калифорнии, Пануко в Мексике и др. Азот иногда занимает более половины состава. Что касается сероводорода, то в канадском нефтегазовом месторождении Окоток его содержание в газе достигает 34%; в нефтяном месторождении Уорленд (штат Уайоминг) в попутных газах до 63% сероводорода. В некоторых газах растворены сульфаны — соединения типа H_2S_n .

К данным о содержании водорода в газах, включая воднорастворенные, частично получаемые в числе «попутных» газов в приконтурных скважинах, следует относиться осторожно. Весьма тщательные исследования, проведенные А. И. Чистовским, а также данные других авторов позволяют сделать вывод о том, что водород нередко представляет собой техногенный продукт, образующийся при бактериальных процессах, возникающих в простаивающих скважинах, а кроме того, выделяется из металла бурового инструмента в процессе бурения скважины.

§ 2. Геохимические закономерности распределения разных по составу газов в залежах

Для газов, так же как и для нефтей (см. гл. VI), устанавливаются определенные закономерности изменения в пространстве, хотя изучены они пока сравнительно слабо.

Некоторые различия в составе газов наблюдаются внутри отдельных залежей. Так, в некоторых газовых залежах, например в Каневском месторождении, в одних частях залежи преобладает метан, в других — азот. Больше неоднородностей в составе газов выявляется в газонефтяных залежах. В гигантской газонефтяной (со значительным преобладанием газов) залежи Панхэнл-Амарилло отмечается обогащение азотом и сероводородом участка, контактирующего с пластовыми водами.

По данным А. Н. Резникова, в ряде газовых залежей (на Кубани) четко прослеживается гравитационная дифференциация газов, аналогичная таковой для нефтей (см. гл. VI): книзу растет жирность газов, причем тем больше, чем больше высота залежи.

В ряде газонефтяных залежей также в нефтяной части книзу растет жирность растворенных в нефти газов. Например, в Чусовском месторождении от верхней части массивной нефтяной залежи к ее нижней части относительное содержание в газах метана падает в связи с ростом содержания его гомологов. В некоторых залежах, например в Ишимбайском месторождении, наоборот, наиболее сухие газы находятся в периферийных частях, вблизи водонефтяного контакта.

Значительно больший интерес представляют изменения состава газов по разрезам.

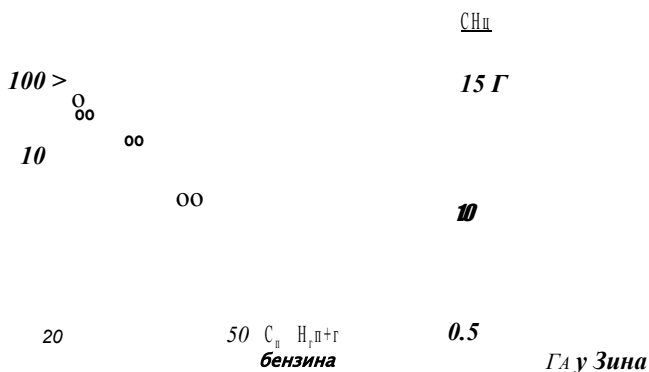


Рис. 85. Связь между углеводородным составом газов и содержанием парафинов в легких фракциях нефтей тех же пластов (по А. А. Карцеву, 1954)

Рис. 8в. Изменение сухости газов по разрезу нефтяного месторождения Избаскент (по Л. А. Карцеву, 1958)

Если говорить о зависимости состава газов от возраста, то следует обратиться к данным табл. 53, на основании которых была отмечена тенденция к росту жирности газов, т. е. росту содержания гомологов метана относительно самого метана, с увеличением возраста. Кроме того, есть некоторые признаки уменьшения с возрастом концентрации углекислого газа, и наоборот, роста содержания азота.

Пример изменения химического состава газов по разрезу многопластового газового месторождения Газли представлен в табл. 54.

В табл. 54 можно заметить неуклонное возрастание жирности газа вниз по разрезу (с увеличением глубины залегания). Данная закономерность вряд ли может связываться с возрастом, так как все горизонты находятся в пределах меловой системы.

Для газов газонефтяных залежей выявление газохимических закономерностей в значительной степени затрудняется неоднородностью условий отбора и различиями физических условий в пластах. Определенное влияние на химический состав газов газонефтяных залежей оказывает также характер контактирующих с этими газами нефтей. Так, на рис. 85 можно видеть, что показа-

Состав газов месторождения Газли, %

Горизонты	к и	В о	а о	В и	О + « и к» и +	К*+инерт- ные газы	аз К	о и
IX	94,7	1,1	0,2	0	0	3,1	0,2	0,7
X	95,0	1,7	0,4	0,14	0,38	1,8	0,02	0,61
XI	93,9	2,2	0,59	0,1	0,36	2,3	0,05	0,5
XIa	94,1	2,32	0,61	0,19	0,35	1,95	0,04	0,44
XII	93,9	2,48	0,44	0,15	0,49	2,15	0,02	0,35
XIII	93,04	2,82	0,60	0,21	0,42	2,19	0,13	0,59

тель сухости газов находится в обратной зависимости от содержания парафиновых углеводородов в низкокипящих фракциях нефтей. Чем более предельный характер имеет бензин, тем жирнее газ. Причина этого явления заключается в большей упругости паров

Рис. 87. Изменение сухости газов по разрезу
нефтяного месторождения Палванташ (по
А. А. Карцеву, 1958):

1 — гае, растворенный в нефти; 2 — газ свобод-
ный

$\frac{C_{H_2}}{C_{H_2+O_2}}$

0

Глушина

]' Ш 2

низших парафинов по сравнению с низшими нафтенами, отсутствующими в составе газов.

По разрезам многопластовых месторождений вниз газы газонефтяных залежей становятся обычно жирнее. Пример изменения сухости попутных газов по разрезу нефтяного месторождения изображен на рис. 86. Зависимость подобного рода объясняется изменением нефтей — увеличением содержания в них низших парафинов (см. гл. IV); вероятно, влияют и другие факторы. Иногда наблюдаются изменения и противоположного характера — вниз по разрезу увеличивается сухость попутных газов (рис. 87). Вероятно, такие явления характеризуют месторождения, где нефти либо существенно не изменяются по разрезу, либо очень богаты легкими парафинами.

В ряде случаев вырисовывается закономерное изменение с возрастом и глубиной отношений нормальных углеводородов

к разветвленным: нормального бутана к изобутану, нормального* пентана к изопентану (аналогичное наблюдаемому для высших гомологов, относящихся к углеводородам нефтей — см. гл. IV). Пример такого изменения показан на рис. 88. Следует отметить, что как в этом, так и в других подобных случаях приходится, возможно, иметь дело с влиянием не столько фактора возраста, сколько фактора глубины залегания (и следовательно, температуры).

Пример изменения химического состава (коэффициента сухости) газов газонефтяных залежей по площади бассейна дат

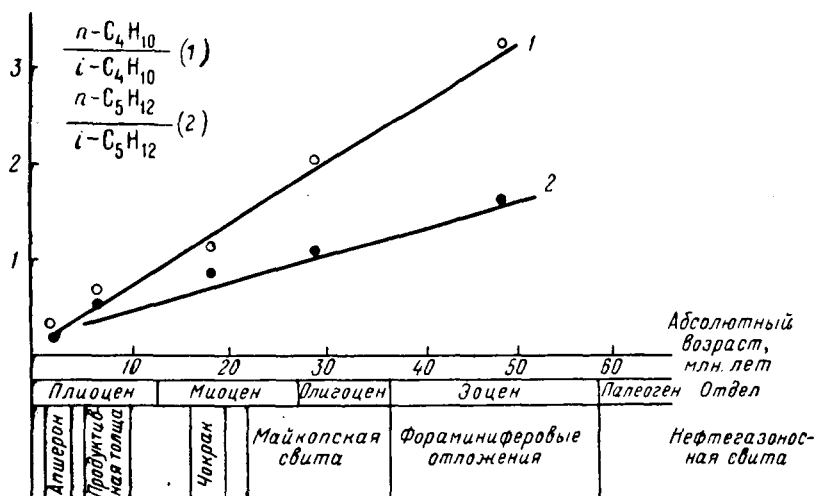


Рис. 88. Изменение отношения нормальных изомеров к разветвленным в углеводородные газы по разрезу отложений Азербайджана (по Ф. Дадашеву)

на рис. 89. Как видно на этой карте, увеличение сухости газов прослеживается от погруженных к приподнятым участкам, что, вероятно, соответствует направлениям миграции газов и нефтей. Сходные закономерности наблюдаются также и в других местах.

В последнее время проведены наблюдения и накоплено уже много данных по распределению изотопов углерода в природных газах. На рис. 90 представлены сводные данные о составе стабильных изотопов углерода важнейших углеродистых компонентов различных природных газов. Как видно на рис. 90, наибольшим изменениям изотопного состава углерода, по сравнению с другими компонентами, подвержен метан, в этом отношении он представляет наибольший интерес.

Более новые и полные данные (Э. М. Галимов, В. С. Лебедев) в общем подтверждают ту картину, которая представлена на рис. 90.

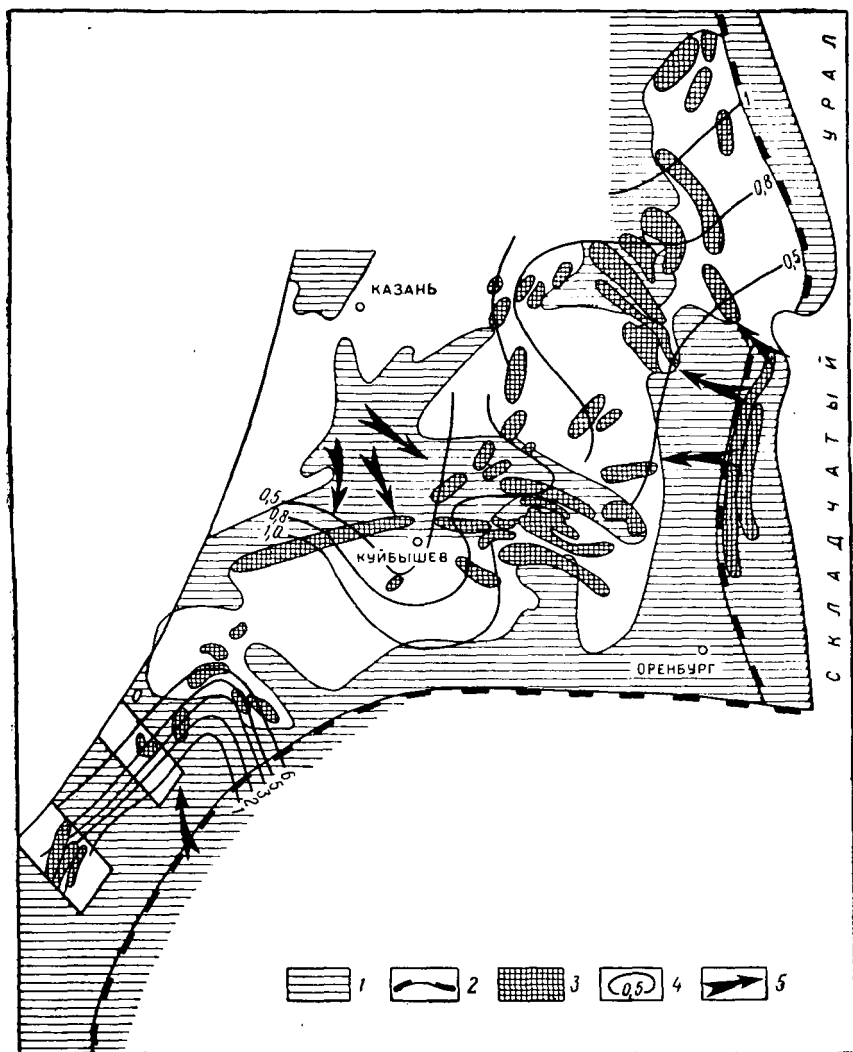


Рис. 39. Карта изменения сухости газов, растворенных в нефтях девонских отложений Волго-Уральской провинции (по В. А. Соколову):

1 — внутриплатформенные впадины, прогибы и склоны платформы; 2 — границы Прикаспийской впадины и Предуралья; 3 — тектонические зоны, вали; 4 — изолинии коэффициента сухости газов ($CH_4/C_{H>+}$); 5 — направления миграции углеводородов

Состав углерода метана, растворенного в подземных водах и нефтях, не выходит за пределы, известные для газовых залежей.

На рис. 91. показана зависимость между изотопным составом углерода метана и показателем сухости газов для газовых месторождений Италии. Можно заметить, что изотопный состав метана становится «легче» с ростом сухости газа, т. е. с увеличением

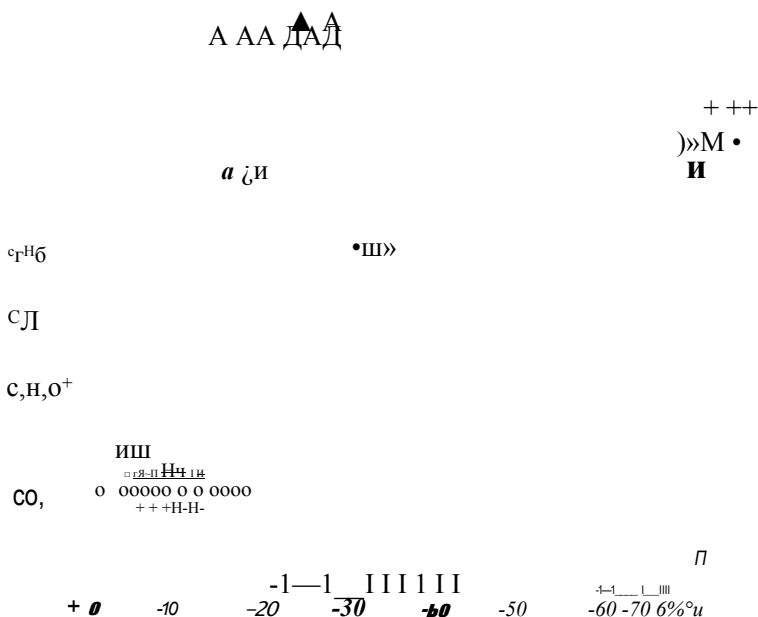


Рис. 90. Изотопный состав углерода главных компонентов природных газов (по Ф. Газзарини)

1 — геотермальные области США; 2 — болота Японии; 3 — газовые месторождения США; 4 — ледниковые отложения; 6 — геотермальные области Италии; 6 — газовые месторождения Италии; 7 — угольные бассейны ФРГ

содержания метана в газе. Эту закономерность У. Коломбо, Ф. Газзарини и др. объясняют фракционированием изотопов при миграции, что подтверждается специально поставленными ими экспериментами, а также особенностями распределения изотопного состава метана в газовом месторождении Челлино (рис. 92). На профиле видно, что с погружением пород величины $\delta^{13}\text{C}$ возрастают, следовательно, по вероятным направлениям миграции газа изотопный состав углерода меняется в сторону увеличения доли легкого изотопа.

Однако по более новым данным содержание легкого изотопа углерода относительно уменьшается с увеличением глубины залегания углеводородных газов, в том числе и в пределах разновозрастных отложений.

По В. С. Лебедеву, наблюдающаяся картина (рис. 93) объясняется тем, что в верхних горизонтах (до 1,5 км) велика доля ме-

тана биохимического происхождения, с большим содержанием ^{12}C (см. газы «ледниковых отложений», т. е. торфяников на рис. 90), а глубже 4 км доля ^{13}C уменьшается заметно за счет кинетического эффекта при термокаталитическом распаде углеводов (высших).

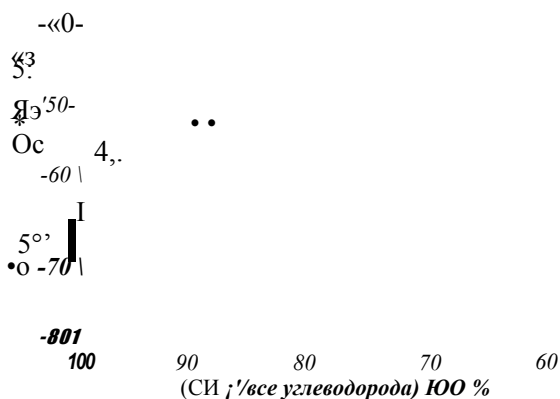


Рис. 91. Изотопный состав углерода в метане из природных газов Италии (по У. Коломбо, Ф. Газзарини и др.)

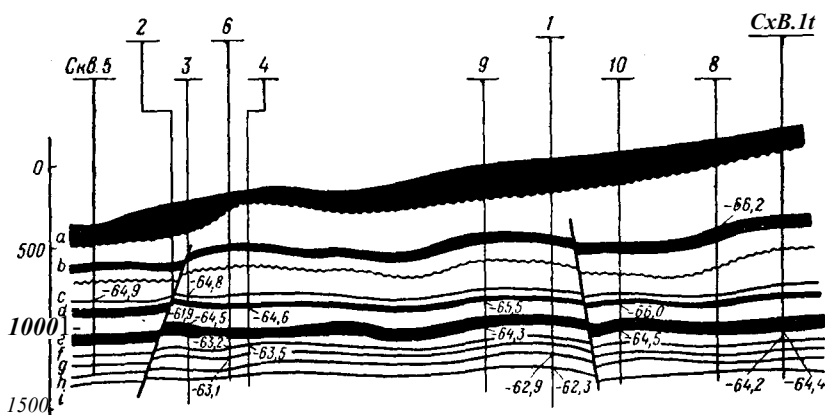


Рис. 92. Схематический геологический разрез газового месторождения Челдино со значениями в ‰ для метана из различных продуктивных горизонтов (по У. Коломбо, Ф. Газзарини и др.)

А. А. Карцевым (1954) была предложена геохимическая классификация газов нефтяных месторождений (не охватывающая газы чисто газовых залежей). Для построения классификации использована сдвоенная тригонограмма (рис. 94). Верхний треугольник показывает общий состав газа: его вершины отвечают 100%-ным концентрациям суммы углеводородов, углекислого

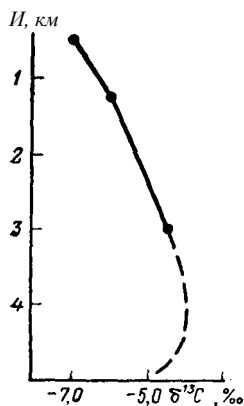
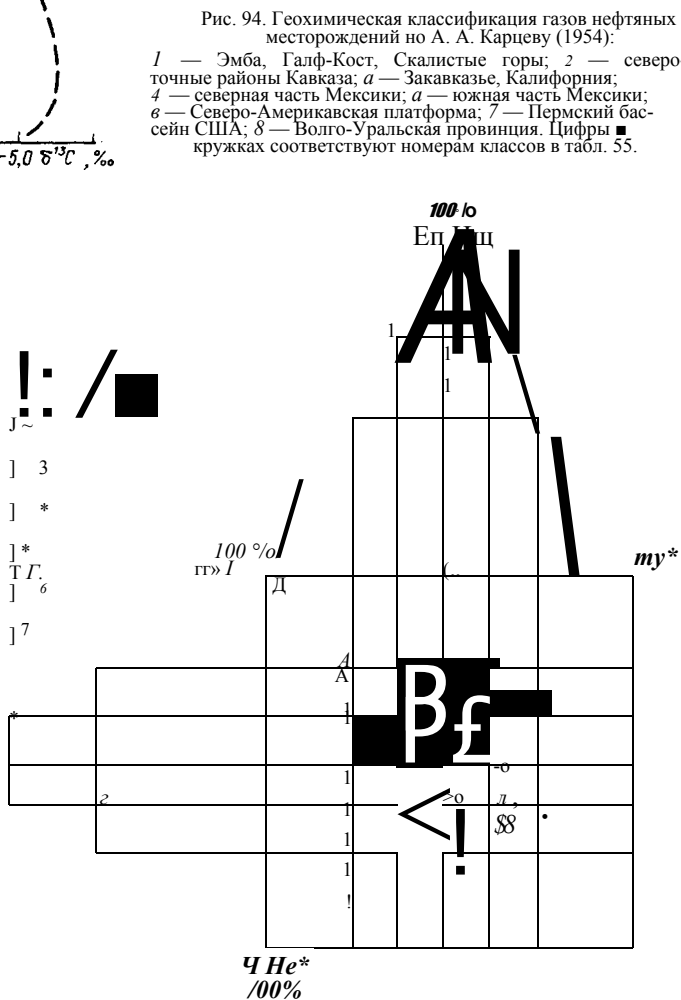


Рис. 93. Изменение изотопного состава углерода в метане с глубиной залегания (по материалам В. С. Лебедева)



газа, азота. Левый треугольник дает состав углеродистой части газа: его вершины отвечают 100%-ным содержаниям метана, суммы более тяжелых углеводородов, углекислого газа (рассчитаным на сумму этих трех компонентов). Данные обоих треугольников проектируются на квадрат. Точка на квадрате показывает классификационное положение данного газа (остальные газы, содержание которых, как правило, незначительно, отброшены).

На графике (рис. 94) нанесено более ста анализов наиболее типичных газов газонефтяных залежей. Выделяется шесть классов газов, характеристика которых приводится в табл. 55.

Таблица 55

**Геохимическая классификация газов газонефтяных залежей,
по А. А. Карцеву (1954)**

Класс	состав газов, %					Геологическая принадлежность типичных представителей
	C_{H_4}	CH ₄	C ₂ H ₆ +	CO ₂	N ₂	
1. Углеводородный сухой	>95	>75	<25	<5	<5	Приобье, Мангышлак, Галф-Кост, Скалистые Горы и пр. Грозненский район
2. Углеводородный жирный	>95	<75	>25	<5	<5	
3. Углекислый сухой	<95	25-95	<25	>5	<5	Азербайджан, Калифорния, Мексика Южная часть Мексики
4. Углекислый жирный	<95	<75	25-75	>5	<5	
5. Азотистый сухой	<95	25-95	<25	<5	>5	Северо-Американская платформа Волго-Уральская провинция, Пермский бассейн США
6. Азотистый жирный	<95	<75	25—75	<5	>5	

Несмотря на весьма условных выбор градаций между классами, а также названий классов (например, к «углекислому» классу относятся газы, содержащие всего 6% углекислого газа), классификация может считаться геохимической, так как отражает наличие связей между химическими и геологическими показателями.

Некоторые авторы, например В. И. Ермаков, обращают внимание также на соотношения между различными гомологами метана: между этаном и более сложными углеводородами и др.

§ 3. Геохимические процессы формирования состава газов в залежах

Непосредственно в газовые и газонефтяные залежи газы могут поступать несколькими путями: 1) из газосодержащих пород, окружающих залежи; 2) из вод, омывающих залежи; 3) в виде

струй и пузырей свободных газов, возникших где-то на значительном удалении от данной залежи, продвигающихся через окружающие залежь породы и воды; 4) в результате химических процессов, происходящих внутри самой залежи и на ее границах.

Очень большое влияние на формирование химического состава газовых и газонефтяных залежей оказывают различия растворимости индивидуальных газовых компонентов в водах и нефтях. В табл. 56 показаны различия в составах свободных и находящихся в контакте с ними водорастворенных газов (состав последних рассчитан по коэффициентам растворимости).

Таблица 56

Состав свободного и растворенного в воде газов, %
(по В. А. Соколову)

Состояние газа	CO ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ S	Состояние газа	CO ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ S
Свободный	6	1,0	93,0	0	Свободный	0	10,0	88,0	2
Растворенный	63,6	0,2	36,2	0	Растворенный	0	3,6	34,7	61,7

В табл. 56 видно, что такие хорошо растворимые в воде газы, как углекислый газ и сероводород, при резком преобладании в составе воднорастворенных газов составляют очень малую долю в свободных газах, т. е. в залежах.

На распределение различных газовых компонентов в газовых шапках газонефтяных залежей и в нефтяных частях этих залежей решающим образом влияет различная растворимость этих компонентов в нефтях. По данным А. Б. Цатурянца, растворимость метана в нефти в 5 раз меньше, чем этана, и в 21 раз меньше, чем пропана (при нормальных условиях). По данным Ф. И. Котяхова, растворимость углекислого газа почти в 3,5 раза больше, чем метана, а азота почти в 15 раз меньше, чем метана (при 40° С в ромашкинской нефти). Из сказанного следует, что газы в газовых шапках должны отличаться гораздо большей сухостью, а также большим содержанием азота, по сравнению с газами, растворенными в нефтях.

Состав нефтей тоже влияет на растворимость в них газов: последняя растет с увеличением содержания в нефтях легких фракций и увеличением содержания в бензинах парафиновых углеводородов.

Из числа отдельных газовых компонентов газовых и газонефтяных месторождений наибольший интерес представляют, конечно, углеводороды, уже хотя бы постольку, поскольку именно они определяют прежде всего принадлежность природных газов к числу полезных ископаемых, а также потому, что они составляют основную часть газовых скоплений.

С геохимической точки зрения следует придавать существенное значение различию между метаном, с одной стороны, и его гомологами, с другой. Метан имеет очень обширную сферу распространения в природе. Как говорилось выше (см. гл. X), он принадлежит к числу главных подземных газов. По сравнению с другими углеводородами метан характеризуется наибольшей химической и термической устойчивостью, а также максимальной подвижностью. Поэтому он образуется практически при любом превращении органических веществ, относительно хорошо сохраняется и широко распространяется. Поэтому в условиях отсутствия (или недостатка) окислителей метан встречается почти повсюду в литосфере, начиная от почв и болот и кончая метаморфическими породами и вулканическими эманациями (в последних, однако, в очень небольших количествах — см. гл. X).

Метан может образоваться при биохимическом разложении (метановом брожении) органических веществ при участии бактерий (например, болотный метан), при химическом — термokatалитическом — преобразовании тех же веществ в осадочной толще, наконец, при глубинном неорганическом синтезе (например, при воздействии водорода на свободный углерод и его окислы). Превосходящая часть метана газовых и газонефтяных залежей образуется путем термokatалитического преобразования веществ в осадочной толще. Частично непосредственным источником метана служат нефтяные углеводороды и другие компоненты нефтей.

На то что основная масса метана в залежах имеет органическое происхождение, т. е. образуется из биогенных органических соединений при абиогенных процессах их разложения, указывают данные по изотопному составу углерода: метан бактериального генезиса имеет очень «легкий» изотопный состав, метан магматического генезиса, наоборот, очень «тяжелый»; большинство же данных по изотопному составу углерода метана газовых и нефтяных месторождений не заходит в зоны этих крайних значений (см. рис. 90). Метан биохимического происхождения, возникший на стадии диагенеза, может в дальнейшем попадать и в залежи. Биогенный метан представлен преимущественно в залежах относительно молодого возраста на небольших глубинах (см. гл. X).

Гомологи метана распространены в природе значительно меньше, чем метан. Биохимическое образование их в существенных размерах, по-видимому, не происходит; в зоне диагенеза и раннего катагенеза отложений они практически не встречаются. В сущности, область распространения гомологов метана в природе совпадает с таковой для нефтей (см. гл. X). Эти газы можно рассматривать и как газовую фракцию нефтей, иногда встречающуюся в обособленном от остальных фракций состоянии. Отсутствие существенного биохимического образования гомологов метана приводит к заключению, что они представляют собой продукты термokatалитических превращений органических веществ в стратифере. Возможность их неорганического синтеза крайне ограни-

чена (еще в большей степени, чем метана). Очевидно, гомологи метана в газонефтяных и отчасти в газовых залежах в значительной мере возникли за счет превращений жидких нефтяных углеводородов и дисперсных органических компонентов осадочных пород.

Углекислый газ в газовых и газонефтяных залежах является в основном продуктом окисления углеводородов — газов, нефтей, органического вещества пород. Таково же его происхождение и в некоторых залежах, где он преобладает в составе газов, например, месторождения Маккистрик, Пануко. Здесь газы связаны с нефтями, имеющими смолистость до 40% и выше; по-видимому, это лишь осмоленные остатки прежних нефтяных скоплений.

Однако в ряде случаев углекислый газ в залежах явно термометаморфического и поствулканического генезиса. Примером этого может служить Межовское месторождение в Западной Сибири, где газонефтяная залежь с 95%-ным содержанием CO_2 в газе находится в породах фундамента, а также ряд месторождений штатов Нью-Мексико и Колорадо (Маккаллум и др.), где при резком преобладании углекислоты в газах нефти очень легкие и никак не могут считаться окисленными. В последнем случае, исходя из геологической обстановки, очевидно влияние поствулканических процессов.

Сероводород в значительной части залежей также является продуктом окислительно-восстановительных реакций, происходящих с участием углеводородов (см. главы VI и IX). Другая его часть может выделяться при термokatалитическом разложении сернистых компонентов нефтей и органических веществ в породах. По Л. А. Анисимову, именно такой генезис имеет сероводород в залежах на больших глубинах, где его концентрации достигают максимума.

Азот в газах залежей (как и в газах подземных вод) генетически разнороден: часть его попадает туда из атмосферы через посредство экзогенных вод («воздушный» азот); часть образуется при разложении азотсодержащих органических веществ в породах, водах и нефтях («биогенный» азот); наконец, некоторая часть имеет глубинное происхождение. Для определения относительной доли азота разного происхождения в газах пользуются (по предложению В. П. Савченко) отношением азота к аргону. Поэтому вопросы генезиса азота тесно связаны с генезисом аргона.

Аргон в литосфере (см. гл. X) может быть атмосферного происхождения или радиогенный. Атмосферный (воздушный) аргон попадает в газовые и газонефтяные залежи, как и воздушный азот, через посредство экзогенных вод. Доля аргона разного генезиса может быть определена по его изотопному составу.

Аргон представлен тремя изотопами — ^{40}Ar , ^{38}Ar и ^{36}Ar , причем самый тяжелый изотоп резко преобладает над остальными. По данным Т. Хоуринга, для атмосферного воздуха отношение $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ равно 296, для всех же подземных газов, изученных этим автором

(44 пробы из разных районов США), данное отношение значительно выше — от 316 до 3770. В то же время содержание легкого изотопа ^{38}Ar , определяемое по отношению $^{88}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$, весьма стабильно. Отсюда следует, что значительная доля ^{10}Ar в газах газовых и газонефтяных залежей радиогенна образовалась при радиоактивном распаде ^{40}K . Зная отношение $^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ для данного газа и атмосферы, легко подсчитать доли радиогенного и воздушного аргона в смеси.

Содержание радиогенного аргона в составе газа можно определять по формуле

$$D_r = \left(\frac{^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}_{\text{газ}}}{^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}_{\text{атм}}} \right) \cdot n$$

Рад V «Ar/звдгобр / ''

где $\text{Ar}_{\text{рад}}$ — концентрация радиогенного аргона в частях на 1 млн.;

n — содержание всего аргона в об. %. В качестве стандарта берут аргон современной атмосферы.

Большое количество определений содержания радиогенного аргона в различных природных газах произведено в США Г. Васербургом, Р. Зартманом с сотрудниками, а в СССР Э. К. Герлингом, И. Н. Толстихиным и др. По данным этих авторов, максимальное абсолютное и относительное содержание радиогенного аргона установлено в газовом месторождении Сан-Хуан (штат Нью-Мексико): абсолютное — 5580 частей на 1 млн., относительное — 99% общего количества аргона. Интересно, что содержание гелия в газе там в 11 раз больше, чем аргона. Отмечается рост доли радиогенного аргона в составе всего аргона газовых залежей с увеличением возраста вмещающих пород. По материалам упомянутых авторов можно подсчитать, что содержание радиогенного аргона от общего аргона в кайнозойских залежах в среднем не более 25%, в мезозойских — не более 50%, а в палеозойских около 75%.

По данным З. Н. Несмеловой и К. С. Солдатовой, для газовых и газонефтяных месторождений СССР высокие и аномально высокие концентрации радиогенного аргона приурочены обычно к зонам разрывных дислокаций, например (в скобках соответственно абсолютное и относительное его содержания): карбон месторождения Зачепилровка на Украине (840 частей на 1 млн. и 51% всего аргона), юра месторождения Андыген в Таджикистане (648 частей на 1 млн. и 39% всего аргона).

Располагая данными о количестве воздушного аргона (определенными по изотопному составу аргона), можно обоснованно рассчитать и количество воздушного азота. Для этого используется отношение содержаний аргона и азота в атмосферном воздухе, равное 1,19/100 или в поверхностных водах (соответственно около 2,6/100). Зная отношение содержания воздушного аргона к общему содержанию азота в исследуемом газе и деля это

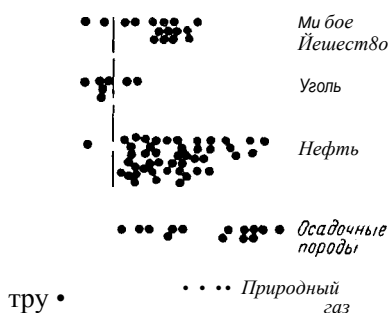


Рис. 95. Изотопный состав азота в природных органических веществах (по Т. Хоурингу). Стандарт — атмосферный азот (нулевая линия на рисунке)

отношение на приведенную константу, можно вычислить содержание в данном газе (процент в составе общего количества азота) воздушного азота¹. Остальная часть азота представлена азотом органического происхождения² с

примесью эндогенного, иногда обозначается как «безаргонный азот».

Содержание «безаргонного» азота в газах газовых и газонефтяных залежей обычно превышает содержание воздушного азота, часто достигая 80—90%, а иногда даже 100%. Подавляющая часть этого «безаргонного» азота обычно является там органогенной.

Некоторый дополнительный свет на генезис азота в газовых и газонефтяных залежах проливают данные по изотопному составу азота (рис. 95). Природные газы (т. е. газы из залежей) относительно обеднены тяжелым изотопом ^{15}N . Это явление может быть объяснено фракционированием изотопов при распаде азотистых органических соединений, причем, в соответствии с общим правилом, в газообразное состояние в виде N_2 предпочтительно переходит более легкий изотоп азота. Э. П. Мюллер с сотрудниками по данным изучения изотопного состава доказывает, что основная часть азота в богатых этим газом залежах в ГДР имеет метаморфогенный характер (поступает с глубин из метаморфизирующихся осадочных толщ).

Происхождение основной части гелия однородно. Радиогенный гелий представляет интерес с точки зрения определения возраста газовых ассоциаций. В. П. Савченко, А. Л. Козловым, М. Н. Митиным и другими исследователями в разное время были предложены формулы расчета возраста газов, базирующиеся на содержании в последних гелия.

Формула, предложенная А. Л. Козловым для определения возраста ассоциации свободных газов, образующих газовую залежь, имеет следующий вид:

¹ Для растворенного в гидросфере азота вместо 1,19 следует брать величину 2,5.

² Здесь и ниже под названиями «органогенный», «органического происхождения» понимаются газы, выделившиеся при распаде органических соединений.

где < — время существования данной ассоциации (залежи) газов
в млн. лет;

He — гелий в составе газов в об. %;

Ar — воздушный аргон в составе газов в об. %..

В этой формуле, как и в других, за основу взято среднее значение радиоактивности пород, обеспечивающей образование гелия. В действительности радиоактивность пород может существенно отклоняться от средней, и потому применение подобных формул может давать ошибочные результаты. Для повышения точности подсчета необходим учет реальной радиоактивности пород, а также подтока гелия (аргона) из более древних и магматических образований.

Происхождение водорода, иногда встречающегося в газах из газовых и газонефтяных залежей и контактирующих с ними вод, в тех случаях, когда водород не является артефактом (см. гл. X), либо органическое, либо глубинное. Выделение свободного водорода при некоторых химических превращениях органических веществ в осадочной толще вполне возможно, хотя детали этих процессов пока

НеДОСТАТОЧНО ясны. Б пользу природного характера и ор-

ганического генезиса основных количеств водорода, определенного в газах мезозойских отложений Западной Сибири, свидетельствуют материалы О. Л. Нечаевой, установившей статистические связи водорода со стратиграфическими комплексами и зонами, обогащенными органическим веществом и нефтяными углеводородами.

Изложенное в данном параграфе схематически суммировано на рис. 96.

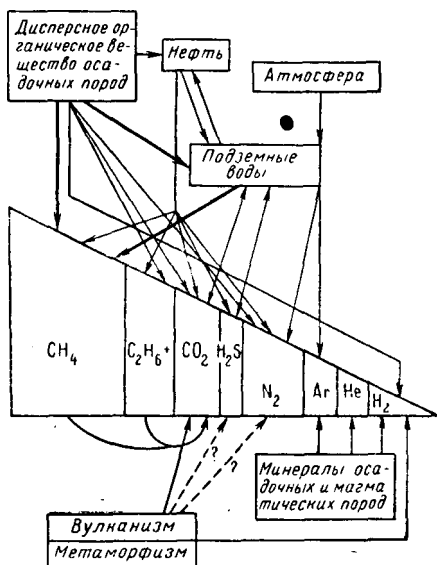


Рис. 96. Схема формирования химического состава газовых залежей

§ 4. Геохимические процессы разрушения и рассеивания газовых скоплений

Разрушение скоплений газа происходит путем химического (и биохимического) разложения составляющих их компонентов или в результате физико-химических и физических процессов утечки газов в окружающую среду.

Разложение углеводородных газов происходит при их окислении кислородом и главным образом растворенными в подземных водах сульфатами, подобно тому, как это происходит с нефтяными углеводородами (см. гл. VI). На окисление 1 г метана требуется 6 г сульфат-иона. Время полного окисления газовой залежи зависит от размеров и формы последней, от содержания в воде сульфатов, от скорости подземного водного потока, а также от термодинамических и некоторых других условий.

По расчетам А. А. Карцева минимальные сроки полного окисления газовых (метановых) залежей с запасами 10 млрд. м³ в зависимости от скорости движения и сульфатности вод изменяются от 60 млрд. до 6 тыс. лет.

По имеющимся данным окисление метана сульфатами может идти только биохимическим путем. Между тем известно, что бактерии — десульфаторы не могут развиваться при температуре выше 90 °С, минерализации вод выше 200 г/л и величинах рН среды менее 5. Существуют, по-видимому, и другие ограничивающие (тормозящие) условия.

Особенно важное значение имеет температурный фактор. Учитывая невозможность абиогенного окисления сульфатами газовых (метановых) залежей, следует полагать, что при температурах выше 90° С они полностью защищены от этого вида разрушения.

В процессе окисления метана и его гомологов газовые (и газо-нефтяные) залежи могут обогащаться углекислым газом, может идти также остаточное накопление азота и инертных газов. Углекислый газ может реагировать с закисью железа, некоторыми нестойкими сульфидами, а также с силикатами, находящимися в породах и водах, давая различные карбонаты. Сероводород связывается главным образом окисным железом, отчасти и органическими веществами, образуя сульфиды и сернистые органические соединения (см. гл. VI и IX). Азот, аргон, гелий и другие инертные газы остаются химически неизменными. ^

Помимо процессов химического разрушения газов, происходит потеря газов залежами вследствие растворения их в контактирующих водах, сорбции вмещающими породами и, наконец, диффузии, а подчас, и фильтрации в окружающую среду. В воды переходят в первую очередь наиболее растворимые газы—двуокись углерода и сероводород, но затем также и углеводороды (см. табл. 6б).

Вопрос о рассеивании газов из залежей путем диффузии весьма сложен. При изучении диффузии газов из их скоплений в толщах горных пород следует учитывать возможную нестационарность процесса. Если в толще пород образовалось какое-либо скопление газа, то потребуется определенное время, чтобы диффузионный газовый поток дошел до атмосферы. После того как первые порции газа дойдут до какого-либо горизонта, поток будет нарастать, пока не станет стационарным. В табл. 57 приведены расчеты времени, необходимого для достижения некото-

**Время, необходимое для достижения стационарности
диффузионного потока вещества, млн. лет
(по В. А. Соколову)**

$l>, \text{см}^*/\text{с}$	0,20		0,50		0,950	
	1 км	10 км	1 км	10 км	1 км	10 км
$n \cdot 10^{-7}$	120	12 000	370	37 000	1600	160 000
$n \blacksquare 10^{-8}$	1200	120000	3700	370 000	16 000	1 600 000

рой доли (0,2; 0,5; 0,95) стационарности диффузионного потока <2 при различных значениях коэффициентов диффузии O и расстояниях $Я$, при которых происходит диффузия.

Как видно, при расстояниях порядка 10 км достижение стационарности потока для пород с малой диффузионной проницаемостью геологически нереально.

Для тех случаев, когда достигается стационарность потока, В. А. Соколовым, П. Л. Антоновым и некоторыми другими исследователями проводились расчеты времени дегазации залежей. В табл. 58 приводятся некоторые результаты расчетов, выполненных исходя из условного гидростатического давления в залежах на различных глубинах, мощности песчаного газосодержащего пласта 10 м, его пористости 20% и сорбционной емкости покрывающих пород 2%.

При оценке материалов, представленных в табл. 58, надо заметить, что выбор величин диффузионных параметров, соответствующих реальным природным условиям газовых и газонефтя-

Таблица 58

**Время, за которое теряется весь метан из залежи, млн. лет
(по В. А. Соколову)**

Глубина, км	Время в млн. лет при коэффициенте диффузии I в $\text{см}^2/\text{с}$			Глубина, км	Время в мя. лет при коэффициенте диффузии B в $\text{см}^1/\text{с}$		
	$n \blacksquare 10^{-8}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-8}$		$n \cdot 10^{-8}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-8}$
1	3,17	31,7	317	3	9,51	95,1	951
2	6,34	63,4	634	4	12,68	126,8	1268

ных залежей и их покрышек, весьма затруднителен. Сяедует полагать, что скопления газа формируются прежде всего там, -где имеются покрышки с минимальной проницаемостью, включая диффузионную. Поэтому из величин I в табл. 58 наиболее правильно- выбрать $n \cdot 10^{-7}$ и $n \cdot 10^{-8}$. Но при I , равном 10^{-8} , стационарность

диффузионного газового потока практически не достигается. Следовательно, надо остановиться на величине, равной $n \cdot 10^7$. К величинам, приведенным в табл. 58, надо прибавить отрезки времени, необходимые для достижения стационарности потока (см. табл. 57). В таком случае будем примерно иметь время полной дегазации залежи; для глубины 1 км — 150 млн. лет, для глубины 2 км — около 300 млн. лет, для глубины 3 км — около 450 млн. лет и для глубины 4 км — более 600 млн. лет. Исходя из полученных чисел, можно считать, что залежи кайнозойского возраста не могли полностью (и даже более чем на половину) рассеяться в результате диффузии; из меловых и юрских залежей могли исчезнуть таким путем лишь очень неглубоко залегающие; в отложениях карбона и девона могли уже полностью рассеяться скопления газа до глубины порядка 2 км; наконец, сохранение залежей (при отсутствии их пополнения) в породах нижнего палеозоя мало вероятно даже на глубинах около 3 км.

Однако природные условия очень сложны, и в приведенных расчетах приняты во внимание далеко не все факторы. Выше (см. гл. X) говорилось о явлениях затухания диффузии. Поэтому в действительности диффузионная проницаемость покровов с течением времени может снизиться до нуля и рассеивание газов путем диффузии практически прекратится.

С другой стороны, как отмечалось выше, диффузия — не единственный механизм рассеивания газов из залежей. На определенных участках пути газового потока могут встретиться каналы, по которым возможна фильтрация газа, а также условия для выделения газа из раствора и дальнейшего всплывания в воде. При таком положении дегазация залежи может протекать сравнительно быстро. Но оценить количественно реальную роль таких процессов сейчас почти невозможно, так как для этого надо знать диффузионные и фильтрационные параметры каждого участка (даже очень небольшого) всего блока пород над залежью, причем не только современные, но и за всю историю существования залежи.

Так или иначе, процессы рассеивания газовых скоплений в тех или иных масштабах идут: одни залежи полностью исчезают, другие без особо больших потерь сохраняются весьма длительное время.

§ 5. Газорастворенные нефти (конденсаты)

Газорастворенные нефти (конденсаты) представляют собой особые образования, накладывающие определенный отпечаток на геохимическую характеристику очень многих газовых залежей. От «нормальных» нефтей они отличаются незначительным содержанием или отсутствием в их составе тяжелых фракций (смола, масла) и преобладанием наиболее простых нефтяных компонентов, что обусловлено растворяющей способностью газов.

Надо заметить, что характеристика состава газорастворенных нефтей, по сравнению с соответствующими фракциями «нормальных» нефтей, менее точна и определена. Это связано (как и для попутных нефтяных газов), во-первых, с фазовыми переходами в условиях пласта (в случае, например, газовых залежей с нефтяной оторочкой), во-вторых, с процессами выпадения нефтяных компонентов из газового раствора при разработке и отборе проб.

В табл. 59 приводится состав некоторых типичных газорастворенных нефтей.

Таблица 59

Химический состав газорастворенных нефтей (конденсатов)

Месторождение, возраст	Выход Фракций до 250 °С, %	содержании		φ' парафи- нов
		аренов	нафтенов	
Карадаг, плиоцен	86	12	41	44
Ленинградское, альб	93	19	37	47
Майкопское, апт	84	33	27	40
Газли, неомом	96	34	21	45
Тазовское *, юра	76	15	32	53
Шебелинка, пермь	94	15	25	60
Степновское *, девон	99	16	21	63

* Содержание дано для фракции, выкипающей до 200 °С.

Геохимические закономерности размещения газорастворенных нефтей различного состава в недрах освещены в сводной работе И. С. Старобинца (1974). Значительные материалы по этому вопросу получены в результате исследований В. А. Чахмахчева в Западном Предкавказье. На рис. 97 показано изменение состава газорастворенных нефтей в зависимости от давлений в газоконденсатных залежах Каневско-Челбасской зоны.

По данным В. А. Чахмахчева и некоторых других исследователей, на формирование химического состава газорастворенных нефтей решающее значение оказывают такие факторы, как состав родоначальных «нормальных» нефтей, соотношения масс нефтей и газов, термодинамические условия в пластах. График, приведенный на рис. 97, достаточно ясно свидетельствует о роли давления: чем оно выше, тем (при прочих равных условиях) более высокомолекулярные компоненты нефтей и тем большие количества ароматических углеводородов могут переходить в газорастворенное состояние и удерживаться в нем. При этом может несколько снижаться общее содержание растворенной нефти в газах. По данным И. С. Старобинца, для Средней Азии имеется обратная связь между выходом конденсата и содержанием в нем аренов.

Вопрос о влиянии состава родоначальных нефтей несколько сложнее, так как не вполне ясно, на какой стадии развития происходит размежевание газорастворенных нефтей от «нормальных». Возможно, это обособление происходит уже в самом начале эмиграции нефти из очага ее образования, при превращениях автохтонных органических компонентов. Но во всяком случае можно говорить об общем типе родоначального органического вещества и для газорастворенных, и для «нормальных» нефтей. Это подтверждается также материалами В. А. Чахмахчева, например гра-

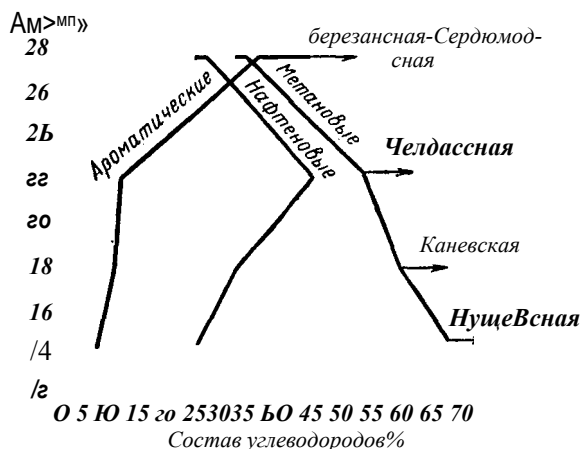


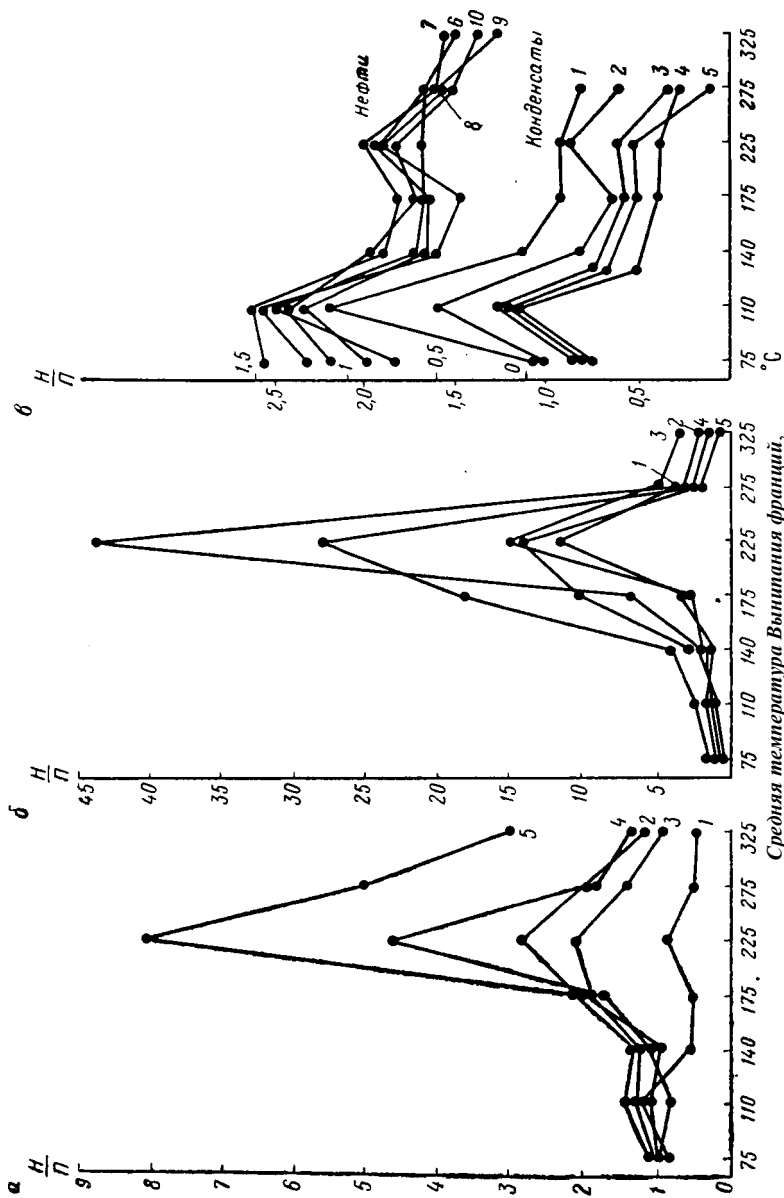
Рис. 97. График изменения группового химического состава газорастворенных нефтей Западного Предкавказья в зависимости от пластовых давлений (по В. А. Чахмахчеву)

фиками, приведенными на рис. 98, из которых ясно видно, что нефти мезозойских горизонтов Западного Предкавказья ближе к конденсатам того же возраста, чем к нефтям палеогена и неогена. Родство нефтей и конденсатов в других регионах показано И. С. Старобинцем.

В случаях, когда в пределах единой газонефтяной залежи газовая часть содержит растворенную нефть, наблюдаются некоторые закономерные соотношения между составом газорастворенной нефти и составом жидкой нефти. Так, по данным И. П. Чапалы, в газорастворенных нефтях газонефтяных залежей Средней Азии содержание парафиновых углеводородов выше, чем в жидких, а содержание ароматических, наоборот, ниже. Это объясняется разной растворимостью.

Рис. 98. Зависимость количественных соотношений между нафтенами и парафинами от температуры выкипания фракций в нефтях Западного Предкавказья (по В. А. Чахмахчеву):

a — нефти палеогеновых залежей; *б* — нефти миоценовых залежей; *в* — нефти и конденсаты мезозойских залежей; цифры 1, 2, *a* и т. д. на кривых означают отдельные месторождения



И. С. Старобинцем показана идентичность распределения также индивидуальных углеводородов в нефтях и конденсатах в пределах одной залежи.

Упомянутые исследователи на материалах среднеазиатских месторождений установили также некоторые особенности распределения газорастворенных нефтей внутри залежей: содержание растворенной нефти в газе увеличивается от сводовой к приконтурной части залежи, параллельно растет содержание в газорастворенной нефти аренов и сернистых соединений, в значительной части представленных меркаптанами.

При больших высотах залежей, например в Карадаге (где высоты эти достигают 1500 м), наблюдаются значительные вариации плотности конденсатов: с глубиной плотность растет вследствие в первую очередь повышения давления.

ГЛАВА XII

НЕФТЕГАЗОПОИСКОВАЯ ГЕОХИМИЯ

Предметом нефтегазопойсковой геохимии являются геохимические критерии оценки перспектив поисков нефти и газа, геохимические показатели и признаки залежей нефти и газа и вопросы применения этих критериев (показателей и признаков) при поисках нефти и газа.

Можно выделить два главнейших направления или две ветви нефтегазопойсковой геохимии, связанные с различными видами поисковых работ. Первая ветвь связана с этапом предварительных поисков и с работами по сравнительной оценке перспектив поисков нефти и газа в пределах частично изученных крупных районов. Соответствующие геохимические исследования направлены на выявление нефтегазоносных толщ, нефтегазопроизводивших пород, условий формирования и сохранения скоплений нефти и газа в тех или иных районах и комплексах пород. На этой основе возможна и количественная оценка вероятной нефтегазоносности: предложены геохимические методы подсчета прогнозных запасов нефти и газа.

Вторая ветвь нефтегазопойсковой геохимии связана с этапом детальных поисковых работ. При выборе и подготовке площадей для глубокого поискового бурения задача геохимических исследований состоит в основном в прогнозах нахождения залежей нефти и газа на глубине по данным съемок и изучения разрезов неглубоких скважин. При глубоком поисковом бурении и опробовании перспективных горизонтов нефтегазопойсковая геохимия занимается выявлением нефтегазоносных пластов, а также прогнозированием нахождения залежей по данным водяных скважин.

Существенное значение имеют также такие специальные разделы нефтегазопойсковой геохимии, как прогнозы нахождения нефтей и газов различного качества, корреляция разрезов по составу нефтей и битумоидов и некоторые другие.

Следует заметить, что в арсенале нефтегазопойсковой геохимии есть ряд показателей, не имеющих прямого отношения к геохимии нефти и газа (главным образом гидрогеохимических).

§ 1. Геохимические исследования при оценке перспектив поисков нефти и газа

Выявление нефтегазоносных толщ. Важной задачей на предварительном этапе нефтегазопроизводных работ в новых районах или в неизученных интервалах разреза (нефтегазоносность которых еще не установлена) следует считать выявление нефтегазоносных толщ. Геохимические исследования играют в этом большую роль при отсутствии видимых нефтегазопроявлений: их задача — обнаружить микронепфтегазопроявления.

Геохимический метод выявления нефтеносных толщ базируется на обнаружении в составе органических компонентов пород веществ нефтяного типа, т. е. паравтохтонных и аллохтонных органических веществ. Эти критерии дополняются еще такими, как резко повышенное содержание в водах растворенных органических компонентов и гомологов метана. В случае газоносных толщ основное значение приобретает высокая насыщенность вод и пород углеводородными газами (растворенными, сорбированными и др.).

Наличие нафтидов любого типа, в том числе различных эпинафтидов и родственных им веществ (см. гл. VII), свидетельствует о нефтеносности, существующей сейчас или существовавшей в прошлом. Формы нахождения нафтидов и взаимоотношения их с окружающими породами по данным геологических и петрографических наблюдений могут указывать, является (или являлась) ли нефтеносность данного комплекса пород постоянной или спорадической, сингенетической или эпигенетической, результатом боковой или вертикальной миграции и т. п.

Наличие эпинафтидов — керитов и антраксолитов, представляющих собой метаморфизованные продукты превращения и распада нефтей, можно расценивать, как след прошлой нефтеносности данной толщи пород, а именно нефтеносности, разрушенной процессами катагенеза и метаморфизма. Поэтому присутствие эпинафтидов высоких степеней метаморфизации следует считать неблагоприятным признаком при оценке перспектив поисков нефти, хотя оно не исключает полностью положительной оценки, так как в некоторых случаях возможно проникновение нефти позднейшей генерации в данную толщу пород.

Таким образом, степень метаморфизации органических компонентов осадочных пород может быть использована также в качестве показателя условий сохранения нефтяных залежей.

Выявление нефтегазопроизводивших отложений. Нефтегазопроизводящие свойства пород следует оценивать на основе изучения характера органических компонентов, их распределения, в породах, взаимоотношений этих веществ с минеральной средой, выяснения их истории, стадии их изменения. При этом важен исторический подход: выявление нефтегазопроизводивших пород, которые в настоящее время уже могут и не быть нефтегазопроизводящими. Для практической оценки перспектив поисков нефти

и газа важно именно первое, более широкое, понятие, введенное Н. Б. Вассоевичем, так как нефтяные и газовые скопления могут продолжать существовать, когда процессы нефтегазообразования уже прекратились (например, палеозойские залежи Волго-Уральской провинции).

Процессы эмиграции нефти (протомикронепфти) протекают широко при определенных термодинамических условиях, при достижении органическим веществом определенной стадии катагенетического превращения (см. гл. III), а те или иные толщи и

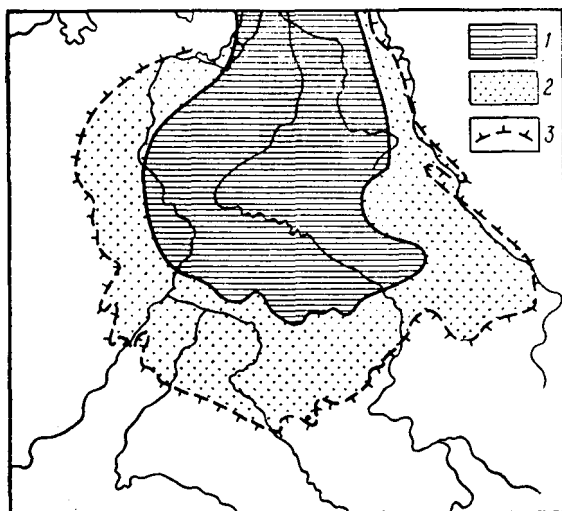


Рис. 99. Схематическая карта распространения нефтепроизводящих отложений мезозоя Западно-Сибирской плиты (по А. Э. Конторовичу, П. А. Трушкову и А. С. Фомичеву, с изменениями):

1 — земли нефтепроизводящие; 2 — земли не нефтепроизводящие; 3 — границы современного распространения отложений мезозоя

свиты могут залегать в разных частях бассейна на разных глубинах и в зонах разных температур.

Ввиду этого точнее говорить о нефтепроизводивших породах или отложениях, а не свитах: одна и та же свита на одних участках могла быть нефтепроизводившей, а на других нет. В качестве примера можно указать нижнемеловые свиты Западной Сибири (рис. 99).

В числе основных геохимических методов диагностики нефтепроизводивших отложений следует назвать метод С. Г. Неручева (дополненный методикой углепетрографического изучения органического вещества по И. И. Аммосову) и метод А. Э. Конторовича.

В основе метода С. Г. Неручева лежит его диагностика параавтохтонных и аллохтонных битумоидов (см. гл. III). Если породы

не содержат паравтохтонных и аллохтонных битумоидов (и высших эпинафтидов), то они никогда не были нефтепроизводящими, если же содержат, то могут быть два варианта ответа. Первый: если органическое вещество данных пород не достигло стадии позднего протокатагенеза (ПК₃), то аллохтонные битумоиды эпигенетичны данным породам и мигрировали из подстилающих или каких-либо иных отложений (т. е. битумоиды действительно аллохтонные, а не паравтохтонные). Второй: если органическое вещество находится на стадии позднего протокатагенеза ПК₃ или более высокой, породы могут быть отнесены к категории нефтепроизводивших. Правда, и в этом последнем случае битумоиды возможно эмигрировали из других комплексов отложений. Но эта неясность должна быть устранена в результате наблюдений над закономерностями распространения аллохтонных битумоидов: наличием или отсутствием связей с зонами трещиноватости и стратиграфическими контактами, взаимоотношениями между органическим веществом проницаемых и непроницаемых пород и др.

В основе метода А. Э. Конторовича лежит уравнение, характеризующее закономерность изменения содержания гетероэлементов в битумоидах по разрезу нефтепроизводивших пачек глинистых пород (см. гл. III). Если это уравнение соблюдается, то соответствующая пачка относится к нефтепроизводившим.

Среди прочих геохимических критериев выявления нефтепроизводивших отложений заслуживает внимания коэффициент нечетности высших нормальных парафинов, предложенный Э. Брэм и Э. Эвансом (см. гл. III). В нефтепроизводивших отложениях величина данного параметра примерно равна соответствующему коэффициенту для нефтей и меньше, чем для других пород. Однако сами авторы признают, что один только этот признак не может быть использован для диагностики.

Имеются также геохимические критерии нефтепроизводивших отложений, базирующиеся на изучении минеральной части породы, например, восстановительная емкость пород и содержание сульфидной серы. Эти показатели могут иметь лишь самое общее и ориентировочное значение и гораздо менее надежны, чем критерии, основанные на изучении органических компонентов.

В то же время характеристика минеральной части пород может служить вспомогательным показателем. Так, по данным М. В. Бордовской, между битумоидным коэффициентом и восстановительной емкостью минеральной части пород (см. гл. IX) существует прямая зависимость. Резкое отклонение от установленных для данного комплекса пород средних величин степени битуминозности органического вещества в сторону увеличения при сравнительно невысоких восстановительных емкостях, по-видимому, следует обычно связывать с обогащением породы аллохтонным битумоидом. Таким образом, этот показатель может подкрепить в некоторых случаях другие свидетельства о наличии аллохтонных (и паравтохтонных?) битумоидов в породе.

В последнее время развиваются также методы диагностики нефтепроизводящих пород на основе определения продуктов пиролиза (С. Barker, 1974; J. Espitalie, 1974).

Очень долго дискутировался вопрос о существовании особых газопроизводивших отложений, не продуцировавших нефти (в то же время любая нефтепроизводившая порода была и газопроизводившей). Сейчас можно считать установленным, что породы с чисто (почти) гумусовым типом дисперсного органического вещества так же, как и гумусовые угли, способны продуцировать лишь метан с небольшим количеством его ближайших гомологов (главным образом этан) и, следовательно, быть только газопроизводящими. Признаками таких отложений должны в таком случае быть: генетический тип органического вещества и большая концентрация сорбированного метана.

Однако породы с чисто гумусовым органическим веществом крайне редки: почти всегда имеется хотя бы примесь вещества сапропелевого типа липтобиолитов (тоже происходящего главным образом из липоидинов). Таким образом, обычно можно говорить лишь о преобладании нефте- либо газопроизводящих свойств у тех или иных пород и, следовательно, нефтепроизводящий «потенциал» в какой-то мере имеется почти у любых осадочных пород. Но методика определения такого «потенциала» слабо разработана. В недавно вышедшей статье Н. Б. Вассоевича и И. Е. Лейфмана (1977) предлагается для этой цели использовать атомарное отношение

$$H - 2 (O + N + S) .$$

C

чем больше эта величина, тем выше «нефтематеринский потенциал» органического вещества (соответствующий «потенциал» породы включает также и количество ОВ в породе).

Количественная оценка возможной нефтегазонасности. На базе своих методов диагностики нефтепроизводивших отложений («нефтепроизводящих свит» по терминологии авторов) С. Г. Неручев (1962) и А. Э. Конторович (1967) разработали также методику количественной оценки перспектив нефтеносности. Генетический метод оценки прогнозных запасов нефти, предложенный С. Г. Неручевым, состоит в следующем. Считая, что до эмиграции микро-нефти битумоид нефтепроизводивших отложений был примерно такого же состава, что и битумоид отложений, не продуцировавших нефти, но находящихся примерно на той же стадий катагенеза, и зная состав остаточного автохтонного битумоида и эмигрировавшей микро-нефти, по уравнениям материального баланса можно определить количество битумоида (микро-нефти), эмигрировавшего из органического вещества. Это количество, или коэффициент эмиграции (автор метода назвал его «коэффициентом нефтеотдачи», что неудачно, так как этот термин принят при разработке залежей), представляет собой выраженное в процентах отношение количества эмигрировавшего битумоида (микро-нефти)

к первоначальному содержанию битумоида в породе. При этом необходимо, чтобы породы, в которых определяется состав битумоидов, были отобраны примерно с одинаковых глубин (см. гл. III).

Коэффициент эмиграции можно определить, располагая соответствующими данными, по следующим уравнениям материального баланса:

$$\begin{aligned} \wedge_{\text{ИСХ}} &= (1 - C_{\text{ост}} + \wedge C_{\text{ЭМ}}) \\ H_{\text{И}} C_{\text{Х}} &= (1 - \text{Ноет} \cdot t_{\text{ЭМ}}) \cdot (O + S + N)_{\text{ОСТ}} - \kappa (O + S + N)_{\text{ЗМ}}, \\ M_{\text{И}} C_{\text{Х}} &= (1 - f) \cdot M_{\text{ОСТ}} - f \cdot U_{\text{В, И}} C_{\text{Х}} \\ U_{\text{В, И}} C_{\text{Х}} &= (1 - \kappa) U_{\text{В, ОСТ}} - f / c U_{\text{В, ЭМ}}, \end{aligned}$$

где $C_{\text{Исх}}$, $H_{\text{Исх}}$, $\wedge_{\text{Исх}}$, $M_{\text{Исх}}$, $U_{\text{В, Исх}}$ содержание углерода, водорода, суммы кислорода, азота и серы, масел и углеводов в исходном автохтонном битумоиде нефтепроизводивших отложений при эмиграции микроневти (в %);

$C_{\text{ост}}$, $H_{\text{ост}}$, $(O + S - f N)_{\text{ост}}$, $M_{\text{ост}}$, $U_{\text{В, ост}}$ — содержание углерода, водорода, суммы кислорода, азота и серы, масел и углеводов в остаточном автохтонном битумоиде нефтепроизводивших пород после миграции микроневти (в %);

$C_{\text{эм}}$, $H_{\text{эм}}$, $(O + S + N)_{\text{ЗМ}}$, $M_{\text{эм}}$, $U_{\text{В, эм}}$ — содержание углерода, водорода, суммы кислорода, азота и серы, масел и углеводов в эмигрировавшей микроневти (в %);

κ — коэффициент эмиграции микроневти из нефтепроизводивших пород.

Он определяется по формуле

$$\kappa = \frac{C_{\text{Исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{эм}} - C_{\text{ост}}}$$

и по аналогичным формулам, где, вместо C фигурируют H , $O + S + N$, M и $U_{\text{В}}$.

Располагая данными о величине коэффициента эмиграции микроневти и суммарном количестве остаточных автохтонных битумоидов в нефтепроизводивших отложениях, можно определять количество нефти, эмигрировавшей из этих пород, миграция и аккумуляция которой обусловила формирование залежей.

Суммарное количество остаточного автохтонного битумоида определяется по следующей формуле:

$$Q_{\text{ост}} =$$

где $Q_{\text{ост}}$ — суммарное количество остаточного автохтонного битумоида нефтепроизводивших отложений в пределах зоны, в которой шли процессы эмиграции микроневти;

$U_{\text{мп}}$ — объем нефтепроизводивших пород;

$T_{\text{мп}}$ — плотность нефтепроизводивших пород;

c — среднее содержание автохтонного битумоида в породах.

В конечном счете количество нефти, эмигрировавшей из нефтепроизводивших отложений, определится следующим образом:

$$Q_{\text{эм}} = \frac{kQ_{\text{ост}}}{1-k}.$$

Эта величина и определяет по существу размеры суммарных запасов как открытых, так и еще не открытых месторождений в пределах бассейна. Если часть запасов уже разведана, то величина прогнозных запасов (неоткрытых месторождений) находится как разность между количеством нефти, эмигрировавшей из нефтепроизводивших пород ($Q_{\text{эм}}$), и количеством нефти в открытых месторождениях. Особой поправкой можно учесть также рассеявшуюся в породах часть эмигрировавших нафтидов. Следует отметить, что в настоящее время как автор метода, так и другие специалисты признают необходимость учитывать в балансе также диагенетические потери исходного органического вещества. Это может делаться по распределению форм железа, по известному методу акад. Н. М. Страхова и Э. С. Залманзон.

По А. Э. Конторовичу, прогнозные запасы нефти и газа определяются несколько иным образом. Для нефтепроизводивших толщ, выявленных в соответствии с описанной выше закономерностью (см. гл. III), определяется количество эмигрировавших битумоидов по формуле

$$q = \frac{2\rho bS}{\gamma - \nu t_{\text{эм}}} \ln \left(1 + \frac{L}{2\beta} \right),$$

где q — количество битумоидов, эмигрировавших из данной пачки глинистых пород;

B — мощность пачки;

S — площадь распространения пачки в пределах развития процессов эмиграции битумоидов;

ρ — плотность пород;

\bar{b} — среднее содержание битумоидов;

$\hat{\alpha}_{\text{эм}}$ — содержание гетероэлементов в аллохтонных битумоидах.

Для установления факта эмиграции из пород газообразных углеводородов А. Э. Конторович предлагает сравнивать настоящее их содержание в породах с расчетным количеством, которое должно было образоваться в ходе превращения органического вещества.

Для толщи мощностью H , содержащей органический углерод $C_{\text{орг}}$ (в %), количество образовавшихся углеводородных газов $DM_{\text{ув1-2}}$ может быть рассчитано по формуле

$$DM_{\text{ув1-2}} = \frac{1 - \chi_{1-2}}{\chi_{1-2}} \gamma_{1-2} \rho H \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{г2}}} \cdot 10^4,$$

где ρ — плотность пород;

X — доля органического вещества, оставшегося после образования летучих продуктов карбонизации от стадии 1 до стадии 2;

71-2 — доля углеводородных газов в составе летучих продуктов карбонизации;

C_{r2} — содержание органического углерода в горючей массе органического вещества на стадии 2 (в %).

Более полное и строгое обоснование расчетов по описанному методу дано в работе В. С. Вышемирского, А. Э. Конторовича и А. А. Трофимука (1971).

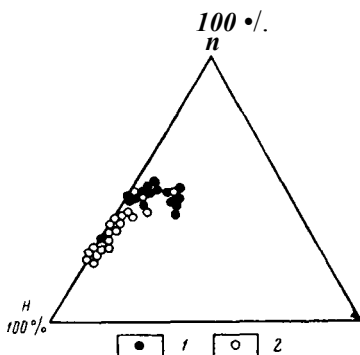
Подтверждением обоснованности геохимических методов оценки запасов нефти могут служить сопоставления плотности запасов углеводородов с массами органических веществ в отложениях, проведенные А. Э. Конторовичем и И. Д. Поляковой. Эти сопоставления показывают хорошую корреляцию.

Описанные методы оценки прогнозных запасов нефти и газа базируются на определении масштабов нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции, но совершенно не учитывают процессы разрушения углеводородов, которые могут уничтожать огромные количества последних. Поэтому рассмотренные методы дают в сущности лишь величины максимальных прогнозных запасов.

Выяснение условий формирования нефтяных и газовых залежей. При оценке перспектив поисков нефти и газа представляет определенный интерес вопрос, с какими именно нефтегазопродуктивными толщами и очагами нефтегазообразования связаны залежи в известных нефтегазоносных комплексах. Ответ на него влияет на направление поисковых работ хотя бы потому, что распространение различных возможно нефтегазопродуктивных пород неодинаково. Для решения такого вопроса можно привлекать сопоставление геохимических характеристик соответствующих нефтей и органических компонентов пород. О сходстве конкретных нефтей с органическим веществом конкретных комплексов отложений говорилось в гл. III. Г. Х. Дикенштейном, К. Ф. Родионовой и О. П. Четвериковой показано, например, подобное сходство для нефтей и органического вещества пород юры и мела Туркмении, что очень важно, так как было много высказываний в пользу только эпигенетического характера нефтегазоносности меловых отложений указанной территории.

Использование геохимических критериев для выяснения условий формирования нефтяных и газовых залежей может базироваться также и на сопоставлении геохимических характеристик различных нефтей между собой. Так, сравнение нефтей среднемиоценовых и нижнемеловых отложений Восточного Предкавказья, согласно М. Ф. Двали, приводит к выводу, что степень превращения вторых по сравнению со степенью превращения первых столь высока, что, мигрируя вверх по разрезу из нижнемеловых толщ, эти нефти никак не могли бы дать начало скоплениям в среднемиоценовых образованиях. Следовательно, в этом случае нельзя предполагать формирование нефтяных залежей в миоценовых отложениях в результате миграции нефти из нижнемеловых горизонтов.

Рис. 100. Состав бензинов нефтей Апшеронского п-ова (по А. А. Карцеву, 1958):
1 — нижний отдел; 2 — верхний отдел



В качестве примера иного рода можно рассмотреть степень превращения нефтей верхнего и нижнего отделов продуктивной толщи Азербайджана, взяв как показатель превращенности содержание ароматических углеводородов в легких фракциях (см. гл. VI).

Вниз по разрезу продуктивной толщи Азербайджана увеличиваются плотность нефтей и содержание аренов (и парафинов) в бензинах. В нижнем отделе толщи встречаются нефти с бензинами, содержащими более 10% аренов, тогда как в верхнем отделе содержание последних не превышает 5% (рис. 100).

Таким образом, если изменение углеводородного состава бензинов по разрезу здесь отвечает обычной закономерности, связанной с процессами термокаталитических превращений нефтей, то изменение плотности (и фракционного состава) нефтей имеет аномальный характер. Крайне легкие нафтеносные нефти с нафтеносными бензинами (до 78% нафтенос в бензине), залегающие в верхних горизонтах, можно считать лишь продуктами миграционной дифференциации исходной нефти. Гораздо большая превращенность, характерная для нефтей нижнего отдела (до 55% парафинов в бензинах против 10—15% и другие признаки), указывает на то, что обособление верхних нефтей от нижних произошло сравнительно давно.

Таким образом, залегание более плотных нефтей с более превращенными бензинами ниже менее плотных нефтей с бензинами относительно слабой степени превращенности указывает на формирование верхних залежей в результате вертикальной миграции.

При формировании залежей путем длительной боковой миграции разная степень превращенности нефтей, залегающих на различных расстояниях от очагов нефтеобразования, может служить критерием длительности процесса образования залежей. Более превращенные нефти в этом случае должны располагаться ближе к источникам питания. Соответствующие закономерные изменения нефтей по площади пластов сами могут указывать на роль боковой миграции и на ее направление.

Большие дополнительные возможности изучения вопросов «родства» между нефтями из различных нефтеносных свит выявляются при использовании данных по индивидуальному, а также по изотопному составу нефтей. Например, Дж. Эрдманом предложены методы сопоставления нефтей по индивидуальному

составу легких ($C_x - C_{10}$) углеводородов, а также по коэффициенту нечетности парафинов. Первый из этих методов заключается в следующем. Из числа легких углеводородов выбираются пары индивидуальных компонентов, обычно связанных закономерными соотношениями. Автором использовано 15 таких пар: изопентан и н-пентан, циклопентан и 2,3-диметилбутан, 2,3-диметилгексан и 2-метилгептан и т. д. (О. О. Егстап, 1974). Вычисляются корреляционные индексы для каждой пары углеводородов по формуле

где R — корреляционный индекс;

c_a и c_b — концентрации компонентов a и b , составляющих пару для первой нефти;

$c'a$ и $c'b$ — соответственно то же для второй нефти.

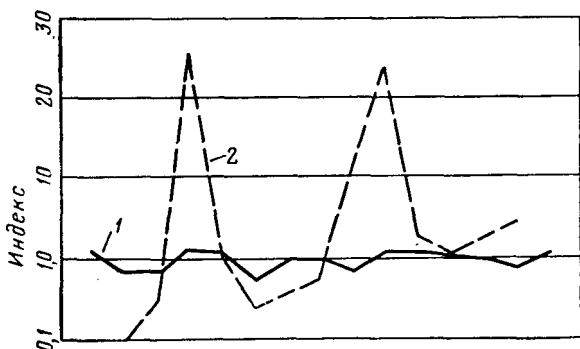


Рис. 101. Корреляционные графики нефтей (по в. Егстап):

1 — для пары родственных нефтей Северного моря из разных горизонтов; 2 — для одной из первых нефтей и нефти месторождения Синк-Дро, штат Юта (родства нет)

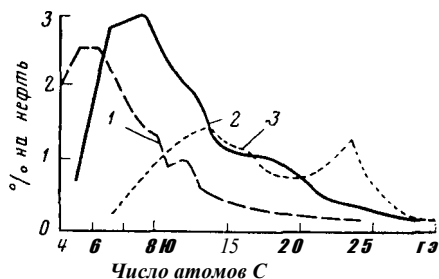
Затем по величинам L строится корреляционный график. Если он по форме не очень сильно отклоняется от прямой линии, то делается вывод о родственности взятых нефтей, по всей вероятности, они происходят из одной нефтепроизводившей свиты. При наличии на корреляционном графике резко выраженных пиков родство изучаемых нефтей отрицается (рис. 101).

По Р. Бирамже и М. Бестужеву, по индивидуальному составу парафиновых углеводородов можно выявлять случаи смешивания нефтей из разных горизонтов, происходящие при внерезервуарной миграции. Количественное распределение парафинов по числу атомов углерода для нефтей, происходящих из одной нефтепроизводившей свиты («нормальные нефти»), имеет только один максимум; появление же «двугорбых» кривых распределения свидетельствует о смешивании разнородных нефтей (рис. 102). Выявление таких смешанных нефтей помогает расшифровывать условия формирования нефтяных залежей.

Выявлены некоторые возможности геохимического изучения условий формирования газовых залежей. Выше (см. гл. XI) упоминались случаи роста сухости газов, а также изменения изотопного состава по направлению их миграции.

Рис. 102. Кривые распределения в нефтях индивидуальных нормальных парафинов, позволяющие выявить смешанные нефти (по Р. Бирамже и М. Бестужеву):

1 — Хасси-Мессауд («нормальная» нефть)!
2 — различные нефти Северной Сахары («нормальные» нефти); 3 — ливийская нефть (смешанная)



§ 2. Геохимические исследования при поисках залежей нефти и газа

При поисках отдельных залежей и месторождений нефти и газа геохимические исследования проводятся в нескольких направлениях.

1. Исследование осадочной толщи, перекрывающей предполагаемые залежи.

2. Исследование водоносных участков тех пластов, которые возможно содержат залежи.

3. Исследование самих нефтегазоносных пластов (в случае отсутствия видимых нефтегазопроявлений при вскрытии их скважинами)¹.

Исследования, проводящиеся в первых двух направлениях, позволяют обнаруживать геохимические ореолы залежей, образуемые главным образом рассеянными углеводородами, а в последнем — представляют собой в сущности просто особый способ геохимического опробования залежей.

Исследование осадочной толщи, перекрывающей предполагаемые залежи. Эти геохимические исследования заключаются главным образом в определении рассеянных газообразных углеводородов, мигрирующих из газонефтяных залежей к дневной поверхности. Первоначально такие исследования проводились в подпочвенных и даже почвенных горизонтах и поэтому получили название **газово-й с ъ е м к и**. В последнее время изучаются также газы относительно глубоко залегающих пластов, вплоть

¹ В последнее время предложено также оценивать нефтегазоносность отдельных ловушек, исходя из геохимической характеристики нефтегазопроизводивших пород: по А. Э. Конторовичу, на диаграммах соотношения, например, катагенетической превращенности органического вещества и выхода битуменов хорошо выделяются зоны высокой и низкой продуктивности ловушек (1976).

до непосредственно перекрывающих нефтегазоносные, и название «съемки» для подобных работ уже не подходит.

Особый случай представляют исследования в море и других водоемах с целью обнаружения подводных газовых выходов.

Поисковые газогеохимические исследования обычно проводятся на геологически и геофизически изученных площадях с целью выяснения вероятности наличия залежей на глубине. Определяется содержание углеводородов в подпочвенном воздухе и углеводородных газов в породах определенных горизонтов (сорбированных, поглощенных). Предпочтительно исследуются в качестве «опорных» горизонты с минимальной сингенетичной газоносностью. Образцы пород отбираются либо из специально пробуренных мелких скважин, либо из имеющихся скважин разного назначения (сейсмических, структурных).

В результате миграции из газонефтяных скоплений, главным образом путем диффузии (но также и в иной форме — см. главы X, XI), в покрывающей толще вплоть до почвенных горизонтов (и даже снежного покрова, как показала съемка над Щелковским подземным газохранилищем) концентрации углеводородных газов могут аномально повышаться: образуются газовые аномалии. Какое-то количество газообразных углеводородов, обусловленное сингенетичным газообразованием в породах, почвах, болотах и т. п., всегда имеется, составляя газовый фон.

На практике аномалии выявляются путем объединения групп точек с относительно повышенными концентрациями. Для оценки аномалии важное значение имеет степень ее контрастности, т. е. отношение средних величин аномалийных и фоновых значений. Более или менее надежными можно считать аномалии с контрастностью 1,5.

Детальная классификация газовых аномалий недавно разработана А. В. Петуховым (1977).

По расположению относительно залежи аномалии бывают прямые (прямо над залежью) и смещенные, по форме — сплошные, кольцевые, пятнистые и линейные. Положение аномалии относительно залежи и ее форма зависят от тектоники, литологии, гидрогеологии и других факторов. Особенно большое значение имеет наличие зон повышенной диффузионной проницаемости пород, обычно связанных с тектоническими разрывами.

На рис. 103 приведены примеры газовых аномалий в подпочвенных горизонтах над некоторыми газонефтяными месторождениями; на рисунке отражены соотношения между аномалиями и разрывными нарушениями. На рис. 104 показана метановая аномалия над газонефтяным месторождением в Алжирской Сахаре; видны взаимоотношения между аномалией, продуктивными и водяными скважинами.

Прослеживание газовых углеводородных аномалий на глубину по кернам скважин в ряде случаев показало, что в глинистых и других малопроницаемых породах по всему разрезу над зале-

жами концентрации углеводородных газов в среднем в 5—6 раз выше, чем на других участках за пределами залежей. В. А. Соколов, обобщивший результаты подобных исследований, схематически изображает их следующим образом (рис. 105).

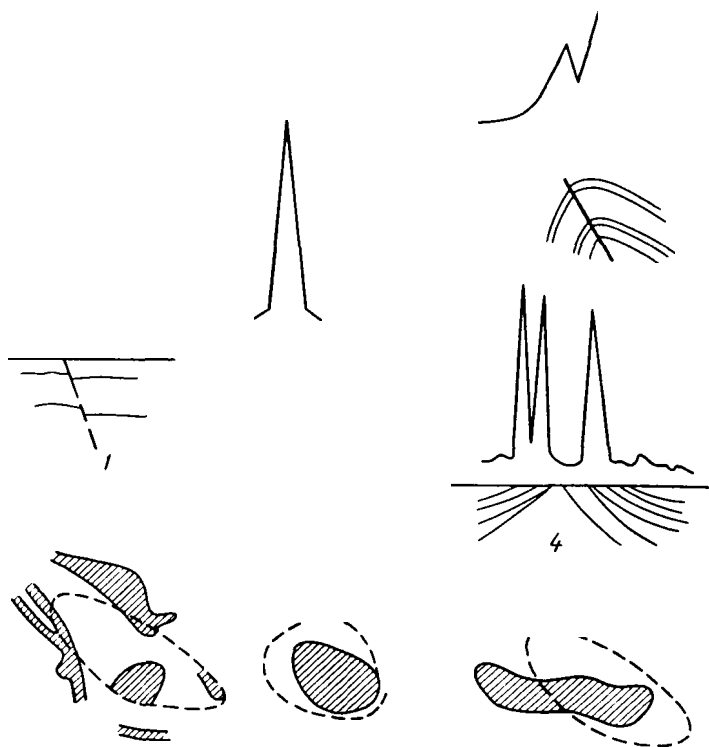


Рис. 103, Примеры газовых аномалий в подпочвенном воздухе над газовыми и нефтяными залежами (по В. А. Соколову):

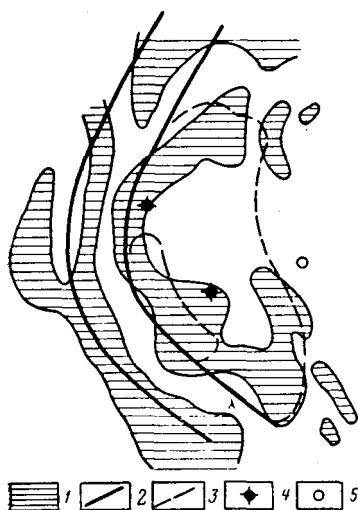
1* 2, 8 — аномалии на дизъюнктивных нарушениях; аномалии над залежами; 4 — Верх-ячекупской; 5 — Шебелинкой; 6 — Кум-Дагом; 7 — Ключевской

Кроме того, при исследовании образцов пород по разрезам скважин над нефтяными залежами обнаружена «хроматографическая» дифференциация углеводородных газов по вертикали (рис. 106). Наличие подобных закономерностей может иметь положительное значение при прогнозах обнаружения газонефтяных залежей.

Газогеохимические исследования в нефтегазопроисловых целях часто называют «прямыми методами поисков нефти и газа». Однако дело обстоит не так просто. Если речь идет о повышенных концентрациях метана (метановых аномалиях), то они далеко не всегда обязаны своим происхождением влиянию залежей газа

Рис. 104. Метановая аномалия в подпочвенных слоях над газонефтяным месторождением в Сахаре:

I — повышенные концентрации метана; *B* — изогипсы земной поверхности; *з* — изогипсы по кровле продуктивного пласта; *4* — скважины, давшие газ с нефтью; *5* — скважины, давшие соленую воду с признаками газа (по Р. Помейролю, Ф. Бьенне и М. Луи)



см³ / м²

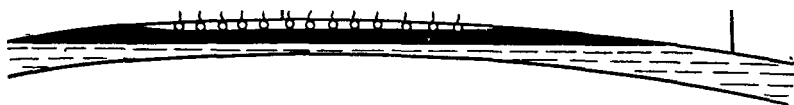


Рис. 105. Среднее содержание углеводородных газов в законтурных и внутриконтурных скважинах (по В. А. Соколову)

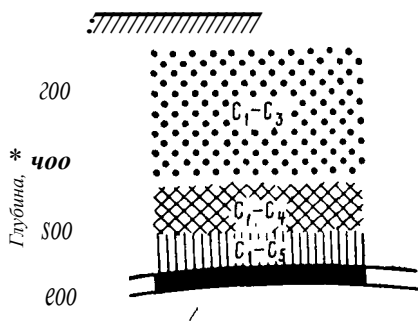


Рис. 106. Схема распределения углеводородных газов в месторождении Кум-Даг над нефтяной залежью (по Б. [П* Ясенеvu])

или нефти. Встречаются «ложные» аномалии, возникшие вследствие газообразования в болотах, пластах углей и т. п. Правда, для распознавания газов современного биохимического генезиса (болотного метана) можно использовать радиоуглеродный метод определения возраста, с успехом применяемый для датировки археологических объектов (определение содержания радиоактивного углерода ^{14}C). Но в случае, например, угольного метана эта возможность уже отпадает. Однако и для такого случая остается возможность сравнения кривых распределения содержания углеводородных газов: по А. И. Анцыфорову (1977), в аномалиях такие кривые имеют существенную положительную асимметрию, а для фона характерна их симметричность.

Помимо того, надо помнить, что существуют простирающиеся на площади крупных областей водоносные пласты, предельно насыщенные метаном, которые могут служить газоотдающими источниками, создающими диффузионные ореолы (см. гл. X). Влияние подобных скоплений метана (потенциальных месторождений) должно сказываться и на глубоко залегающих горизонтах.

Интересно, что и при таких условиях, весьма обычных в молодых нефтегазоносных областях, метановые аномалии над залежами (в общепринятом смысле) прослеживаются достаточно часто вплоть до подпочвенных слоев. Как объяснить это явление? Повидимому, тут играют роль следующие два частично связанных фактора.

Во-первых, возникновение аномалии обусловлено влиянием не столько залежи, сколько повышенной диффузионной и других видов проницаемости, связанных с трещиноватостью, на участке нахождения залежи (устанавливается также связь газовых аномалий с неотектоникой, сейсмичностью и т. п.). Там, где находятся залежи, т. е. в ловушках, как правило, тектонического характера, миграция газа идет легче и миграционный поток интенсивнее, тогда как на остальной площади развития газоводоносного пласта миграция газа через покрывку идет слабее, создавая лишь газовый углеводородный фон. Величина фона в таких случаях значительно больше, чем та, где вообще нет водоносных резервуаров с предельной газонасыщенностью. Возможно, что именно этим объясняется различие в величинах углеводородного газового фона, например для Среднего Поволжья, где воды по всему разрезу сильно недонасыщены газом (в среднем $60-10^{45}\%$ углеводородов в подпочвенном воздухе, по В. А. Соколову), и для предгорной части Северного Кавказа, где ряд горизонтов содержит предельно газонасыщенные воды ($250-10^{5}\%$).

Во-вторых, аномалии могут возникать в результате влияния не основной залежи, находящейся в газонасыщенном пласте, а благодаря углеводородному потоку из небольших газовых скоплений в вышележащих слоях, где общее газонасыщение уже невелико. Эти мелкие скопления в верхних горизонтах (установленные, например, в Поволжье) могут быть вторичного проис-

хождения — формироваться за счет миграции из главных залежей, могут в некоторых случаях быть сингенетическими, приуроченными к верхним этажам той же ловушки, что и главные залежи. В последнем случае газовые аномалии будут непосредственно указывать только на ловушки, а не на залежи (имеются в виду промышленные залежи).

Сказанное выше свидетельствует о том, что интерпретация метановых аномалий в общем сложна.

Газовая аномалия, представленная гомологами метана, более показательна: биохимический генезис гомологов метана почти исключается, в углях их содержание незначительно, состояния насыщения вод они, насколько известно, не достигают.

Преобладание гомологов метана над самим метаном в составе газов может служить показателем наличия нефтяной залежи. Так, на месторождениях Западного Предкавказья в подпочвенных горизонтах были определены следующие средние относительные концентрации углеводородов (табл. 60).

Таблица 60

Месторожде- ния	Средние относительные концентрации углеводородов в газах подпочвенных слоев на месторождениях Западного Предкавказья (по Б. П. Ясневу, В. С. Котову и др.)	
	Содержание, %	
	метана	гомологов метана
Нефтяные	39	61
Газовые	71	29

Таблица 61

Ореольное распределение воднорастворенного бензола водоносной части пласта на месторождении Фробишер, Саскачеван (по У. Зарелла и др.)			
рассто- яние от залежи. км	Содержа- ние С ₆ H ₆ в водах, мг/л	Рассто- яние от залежи, км	Содер- жащие С ₆ H ₆ в водах» мг/л
8,9 2,8	1,0 2,2	1.6 0	4,5 7,0

По некоторым данным над газонефтяными и газовыми залежами наблюдаются различия в соотношениях между нормальными и разветвленными гомологами метана.

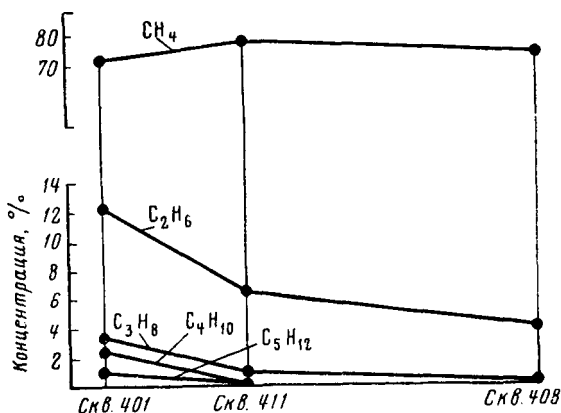
Отсутствие газовой аномалии на площади не обязательно объясняется отсутствием залежи газа или нефти. При очень глубоком залегании относительно молодой по возрасту залежи (кайнозойской, а может быть, и мезозойской), отсутствии открытой трещиноватости пород, наличии высокосульфатных вод или толщ гипсов и ангидритов углеводородный поток может не достигать приповерхностных горизонтов или даже вообще не распространяться на значительное расстояние по вертикали.

Исследование водонососных участков пластов, возможно, содержащих залежи. В качестве прямых показателей при изучении

вод используются в первую очередь углеводородные газы, а также растворенные жидкие углеводороды.

В пластовых водах, недонасыщенных углеводородными газами, рост содержания растворенного метана служит признаком приближения к газовой или газонефтяной залежи (см. табл. 53). Этот поисковый признак используется с успехом в некоторых районах, в частности на востоке Украины.

Во всех случаях, в том числе, когда воды предельно насыщены метаном, на местоположение газонефтяной залежи может указывать направление роста содержания растворенных в водах гомо-



Распределение углеводородов в водоносной части пласта по мере приближения к нефтяной залежи (по В. А. Соколову и Г. Г. Григорьеву)

логов метана (рис. 107). Изучение и газонефтепоисковое использование водных ореолов рассеяния газовых залежей рассмотрено в последней работе В. П. Савченко с сотрудниками.

В последнее время в качестве прямого показателя наличия нефтяных залежей стали использовать содержание в водах бензола. Руководящее значение имеют аномально высокие концентрации растворенного бензола, повышенные относительно фоновых и, следовательно, представляющие собой геохимический ореол залежи в водоносной части пласта.

В табл. 61 приводится пример (один из весьма многочисленных) ореольного распределения воднорастворенного бензола у нефтяной залежи.

А. А. Карцевым с сотрудниками было также установлено, что гомологи бензола, представленные главным образом толуолом, распределены в подземных водах в общем аналогично самому бензолу и, следовательно, могут служить показателем нефтеносности наравне с последним. Воды «пустых» и содержащих залежи сухого газа ловушек характеризуются концентрациями суммы гомологов бензола, как правило, менее 0,1 мг/л, тогда как там, где есть нефть, в том числе газорастворенная, всюду

обнаруживаются гомологи бензола в количестве более 0,1 мг/л, а в некоторых случаях и более 1 мг/л. Ореольное распределение толуола вблизи нефтяных залежей изучено также В. М. Матусевичем.

Кроме углеводородов, в нефтепоисковых целях предложено использование и некоторых других компонентов воднорастворенных органических веществ. Так, по Дж. Куперу и К. Квенволдену (1967), в водах, омывающих нефтяные залежи, отношение четных жирных кислот к нечетным

$$ЖК \frac{C_{2n}}{C_{2n-1}} < 1,6,$$

тогда как в водах «пустых» ловушек оно больше 1,6. В. М. Матусевич установил для Западной Сибири поисковое значение летучих органических кислот и величины отношения органических анионов к гидрокарбонат-иону, а также некоторых металлов (особенно никеля), переходящих в воду, по-видимому, из металлоорганических соединений в нефтях. А. С. Зингер с сотрудниками недавно показал поисковое значение α и β , водные ореолы по которым у нефтяных залежей максимальны в площадном отношении. Помимо того, в ряде случаев устанавливается связь между некоторыми показателями растворенных органических веществ в приконтурных водах нефтяных залежей и составом нефтей (например, между фенолами в водах и ароматическими углеводородами — гомологами бензола — в легких фракциях нефтей).

Исследование нефтегазоносных пластов. Задача этих геохимических исследований — обнаружение уже не ореолов залежей, а самих залежей. Это направление представлено в основном газометрией скважин (газовый каротаж). Наибольшее развитие получила газометрия скважин по промывочной жидкости, заключающаяся в определении содержания углеводородных газов в промывочной жидкости, выходящей из скважины в процессе бурения. Главная задача газометрии — изучение нефтегазоносности разреза, вскрываемого скважиной, выделение (отбивка) нефтегазоносных горизонтов. Последние обычно отмечаются на диаграммах газометрии «пиками», т. е. повышенными концентрациями углеводородных газов (рис. 108).

Интерпретация диаграмм газометрии скважин проводится с учетом геологических условий, технологии бурения, методики самой газометрии (например, способа дегазации выходящей жидкости), а также материалов геофизических исследований в скважинах.

Люминометрия скважин по промывочной жидкости преследует в основном те же цели, что и газометрия. С помощью люминесцентного анализа определяют пленки и капельки нефти в выходящем растворе.

Углеводородные газы, нефть и битумоиды определяются также в шламе (газометрия и люминометрия скважин по шламу).

Подробно методы газометрии скважин рассматриваются в руководствах по скважинной (промысловой) геофизике, а также в специальной литературе.

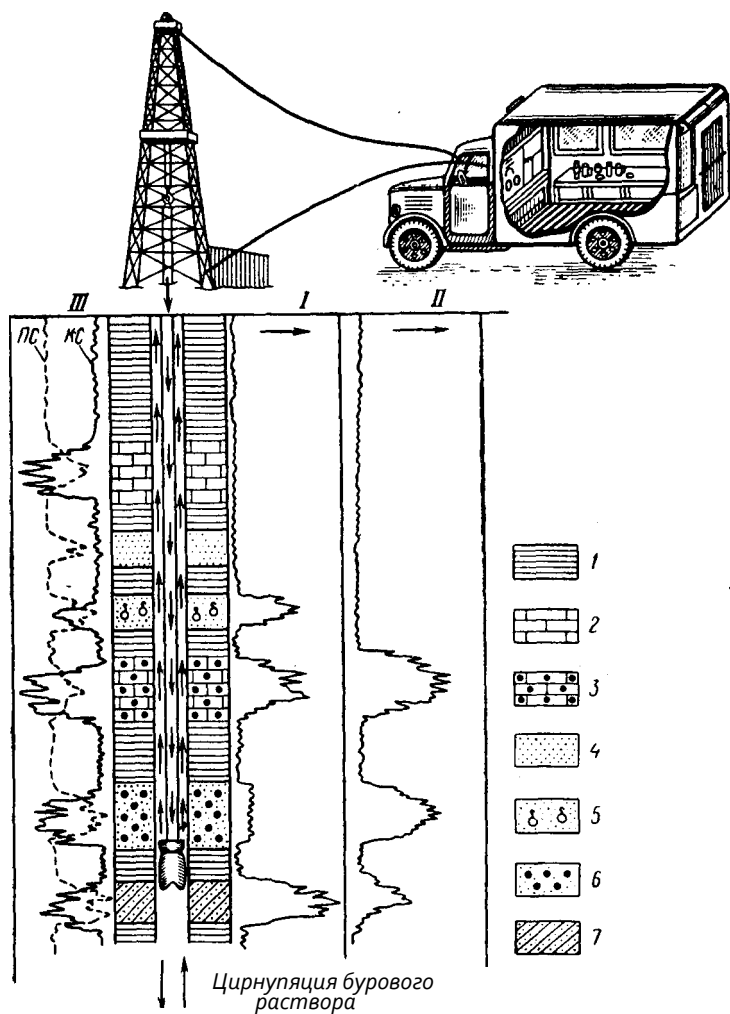


Рис. 10S. Схема газометрии скважин

Диаграммы: I — газометрии, II — люминесцентрии, III — электрометрии. 1 — глина; 2 — известняк; 3 — известняк нефтеносный; 4 — песок водоносный; 5 — песок газоносный; 6 — песок с тяжелой нефтью; 7 — песок с легкой нефтью

§ 3. Геохимические критерии прогнозной оценки качества нефтей и газов

Нефти — не один вид полезных ископаемых, а несколько неравноценных видов, связанных постепенными переходами. Одна и та же нефть может использоваться для различных целей.

В настоящее время особенно остро ощущается необходимость дифференцированной оценки добываемых нефтей с учетом характера их переработки. Этот вопрос приобрел остроту, с одной стороны, ввиду резко возросшей роли высокосернистых нефтей (см. гл. VI), переработка которых весьма сложна, с другой стороны, в связи с бурным развитием нефтехимии и использования нефтей как химического сырья.

Прогнозы обнаружения нефтей определенного качества при поисках могут иметь также вспомогательное значение для проектирования разработки и транспорта, в связи со спецификой этих процессов для некоторых нефтей (например, высокопарафинистых, высокосмолистых).

Можно в первом приближении выделить следующие виды нефтей, различающиеся по предъявляемым к ним требованиям как к полезным ископаемым:

- 1) нефти, богатые легкими фракциями;
- 2) нефти, фракции которых могут быть хорошими компонентами моторных топлив и масел;
- 3) нефть, богатая веществами, непосредственно используемыми в качестве химического сырья (ксилолами, циклогексаном и др.);
- 4) малосернистые нефти.

Следует иметь в виду, что указанные качества могут быть совмещены в одной и той же нефти.

Условия, в которых следует искать те или иные нефти, могут быть намечены, конечно, только в самых общих чертах. Так, нефти с большим содержанием легких фракций надо ожидать на значительных глубинах, в отложениях, не затронутых интенсивным гипергенезом и т. п. Для суждения о вероятном характере нефтей можно использовать также данные об органических компонентах пород. Так, по картам изореспленд (равных значений отражательной способности витринита) дисперсного органического вещества для того или иного района можно ориентировочно судить о направлениях изменений общего характера нефтей, в частности содержания в них легких фракций, а также о переходе преимущественно нефтеносных зон в зоны, где вероятны лишь газовые залежи.

Химическая характеристика современных моторных топлив очень сложна. Можно говорить только о компонентах топлив — продуктах прямой гонки, так как продукты крекинга сильно отличаются от исходного сырья (хотя некоторое соответствие все же существует). Для авиационных и автомобильных бензинов важнейшее значение имеет октановая характеристика, наивысшая у наиболее нафтеновых бензинов. Такие положительные качества бензинов, как физическая и химическая стабильность и нейтральность, обычно присущи тем же категориям бензинов, что и высокая октановая характеристика, при условии малой сернистости. Для топлив воздушно-реактивных двигателей (ВРД),

представляющих в большей части широкую бензино-керосиновую фракцию, желательно не очень большое содержание ароматических и как можно меньше нормальных парафиновых углеводородов. Основные требования, предъявляемые к топливам ВРД, в общем совпадают с характером высокооктановых нефтей.

Нефти с высокой октановой характеристикой светлых фракций встречаются преимущественно в мезо-кайнозойских отложениях, на не очень больших глубинах.

Для дизельных топлив важнейшее значение имеет цетановая характеристика, которая тем выше, чем больше парафиновых углеводородов. С этой точки зрения малоперспективны кайнозойские отложения при залегании на небольших глубинах.

Нефти, которые применяются в качестве химического сырья, очень разнообразны. Почти все компоненты нефтей могут быть использованы как химическое сырье. К важнейшим компонентам нефтей, более других и непосредственно используемым для химической переработки, в настоящее время следует отнести: 1) низшие ароматические углеводороды — бензол, толуол, особенно ксилолы (используются и как добавки к моторным топливам); 2) циклогексан и углеводороды его ряда (производство ряда мономеров).

Нефти, обогащенные низшими ароматическими углеводородами, следует ожидать среди отложений, претерпевших значительный катагенез и залегающих на значительных глубинах в складчатых областях, а также в палеозойских отложениях платформ. Нефти, обогащенные циклогексаном, наоборот, приурочены преимущественно к мезо-кайнозойским отложениям на средних (1 — 2 км) глубинах; на небольших глубинах нефти обычно обеднены соответствующими фракциями.

Некоторые нефти, сильно обогащенные твердыми углеводородами, могут служить в основном источником получения «парафина» и церезина. Такие нефти, с содержанием твердых углеводородов 15—20% и выше, следует ожидать на больших глубинах, в мезозойских и более древних отложениях, а также в сильно дислоцированных областях.

Проблема поисков малосернистых нефтей весьма актуальна. При гипергенном характере сернистости нефтей (см. гл. VI) малосернистые нефти следует искать в платформенных районах при отсутствии сульфатных пород выше нефтеносных пластов, в складчатых областях при не сильном развитии тектонических разрывов, служащих путями инфильтрации вод.

Однако повышенная сернистость нефтей, связанная с диагенезом (например, Западная Сибирь), сильно усложняет решение этого вопроса. Для прогнозной оценки сернистости нефтей в пределах мезозоя Западной Сибири А. Э. Конторович использовал алгоритм распознавания образов, реализованный в программе «Энтропия-3». В диагностический набор признаков были включены: температура, глубина залегания продуктивного горизонта, степень катагене-

тического изменения органического вещества, формы железа в продуктивном горизонте и в нефтепроизводивших отложениях, т. е. признаки, характеризующие условия диагенеза и катагенеза, осернения и последующего обессеривания органических компонентов. Прогнозы для изученных площадей подтвердились на 85%.

Подобный подход применим для прогнозной оценки также и других свойств нефтей.

Высокосернистые нефти, свойства которых обычно рассматриваются как нежелательные, могут быть использованы в качестве химического сырья для получения различных сернистых соединений и свободной серы. О нахождении этих нефтей можно судить, исходя из тех же признаков, что и о нахождении малосернистых нефтей (но с «обратным знаком»).

Газы также представляют ряд совершенно различных полезных ископаемых (например, метан и гелий). Поэтому прогнозные оценки качества (состава) газов при поисках составляют экономически важную задачу.

Если объект поисков — **г о р ю ч и е** углеводородные газы, то желательно, чтобы в залежах содержалось как можно меньше неуглеводородных компонентов. Газы с минимальным содержанием азота следует искать в первую очередь в относительно молодых мезо-кайнозойских отложениях, вне влияния современных и древних зон гипергенеза. Газовые залежи с минимальным содержанием углекислого газа встречаются также вне зон гипергенеза, за пределами влияния вулканических и термометаморфических процессов.

Особо полезным компонентом углеводородных газов служат высшие газообразные и низшие жидкие гомологи метана, представляющие сырье для производства нефтехимических продуктов. Поэтому высокую ценность имеют жирные газы, дающие так называемый **г а з о б е н з и н**. Их следует ожидать преимущественно в районах нефтяных месторождений, содержащих высокопарафинистые нефти.

Поисковые признаки месторождений полезных неуглеводородных газов рассматриваются в гл. XIII.

§ 4. О геохимической корреляции разрезов по составу нефтей

Неоднократно предпринимались попытки использовать геохимические данные о составе и свойствах нефтей для корреляции разрезов отдельных горизонтов как в пределах месторождений (внутриплощадная корреляция), так и между соседними месторождениями нефти (межплощадная корреляция). При этом использовались различные свойства нефтей (плотность, люминесценция и др.), содержание зольных элементов и др.

Необходимо подчеркнуть, что корреляцию разрезов по нефтям можно проводить лишь с большой осторожностью, так как свойства нефтей даже внутри отдельных залежей иногда существенно меняются (см. гл. VI). Есть основания полагать, что наиболее устойчивыми коррелятивами в подобных случаях могут быть величины концентраций в нефтях таких элементов, как ванадий, никель и др.

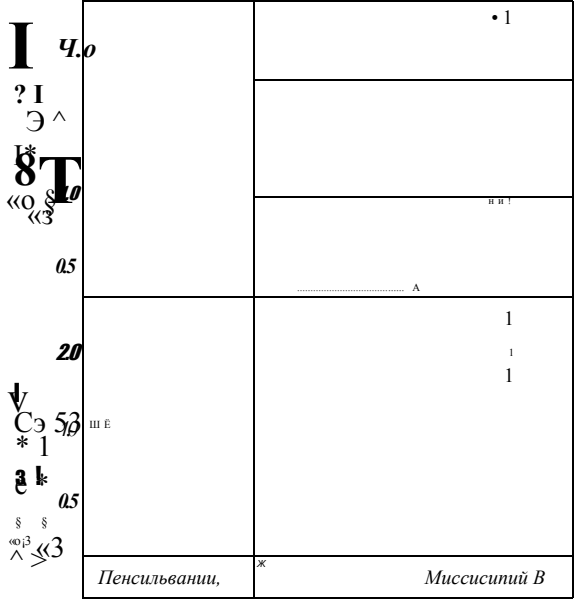


Рис. 109. Схема корреляции нефтеносных горизонтов Иллинойса по содержанию ванадия и никеля в нефтях (По П. Уизерспуну и Нагашима)

Пример геохимической схемы — основы для межплощадной корреляции по содержанию в нефтях ванадия и никеля — приведен на рис. 109.

Т а б л и ц а 6 2

Оптическая активность нефтей разных горизонтов
Парижского бассейна (по М. Луи, 1967)

Горизонт	а- 100, градус	Горизонт	а■ 100, градус
Неоком Доггер	0.73-0.82 0.43—0,55	Рэт Карбон	0,25-0,33 0,16

М. Луи успешно использовал для корреляции нефтей Парижского бассейна показатель оптической активности обессмоленных фракций нефтей, выкипающих при температуре выше 240°C . Величины оптической активности для отдельных нефтеносных горизонтов бассейна достаточно четко различаются (табл. 62).

По-видимому, можно использовать для корреляции и изотопный состав углерода нефтей, на что указывает работа К. А. Квенволдена и Р. Скуайрса. Были попытки использовать для корреляции разрезов и органические компоненты в породах.

Внутриплощадная корреляция имеет большое значение при разработке нефтяных залежей и потому может относиться уже к нефтегазопромысловой геохимии (см. гл. XIII).

Г Л А В А XIII

НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВАЯ ГЕОХИМИЯ

С развитием геохимии нефти и газа в последние годы появилась возможность использования нефтегеохимических данных для целей нефтегазопромысловой геологии и решения вопросов разработки нефтяных и газовых залежей. В литературе уже не рассматривались вопросы изменения углеводородных флюидов в пределах залежей, в процессе их разработки, возможности контроля за разработкой залежей с помощью данных по составу и свойствам нефтей и т. п.

§ 1. Изменения свойств нефтей и газов в процессе разработки залежей

Изменения свойств нефтей при разработке залежей достаточно хорошо известны. Эти изменения могут происходить как в результате простого перемещения нефти из одних частей залежи в другие (в этом случае можно говорить лишь об изменении нефтей, получаемых из определенных скважин), так и в результате некоторых физических и химических процессов, ведущих к изменению вещества.

Если говорить только об изменениях, идущих в результате перемещения, то обычно в присводовых скважинах со временем наблюдается повышение плотности нефти: поступает более плотная нефть из периферийных частей залежи. Такое явление будет наблюдаться в залежах, где природные различия (дифференциация) нефти характеризуются первым и вторым типами, отчасти третьим, а эти типы в совокупности своей в общем преобладают (см. гл. VI, § 7); при четвертом типе распределения изменений вообще не будет, при пятом они будут обратными, при шестом — незакономерными. Сказанное иллюстрируется рис. 110. Все это будет иметь силу при условии, что нефть в залежи движется центростремительно; при центробежном движении процесс будет иметь противоположный характер (это вероятно в случае режима газовой шапки, центрального внутриконтурного нагнетания воды или газа и т. н.).

Помимо всего сказанного, могут происходить изменения нефтей в результате потери легких фракций при длительной разработке (повышение плотности нефти), окисляющего действия вод (также увеличение плотности), адсорбционной очистки в процессе перемещения нефти по пласту (уменьшение плотности нефти

вследствие потерь асфальтово-смолистых компонентов) и некоторые другие.

Отсутствие заметного изменения нефтей в процессе разработки бывает обычно присуще залежам небольшой высоты (т. е. при незначительной дифференциации нефти) или же при кратковременности периода разработки залежи.

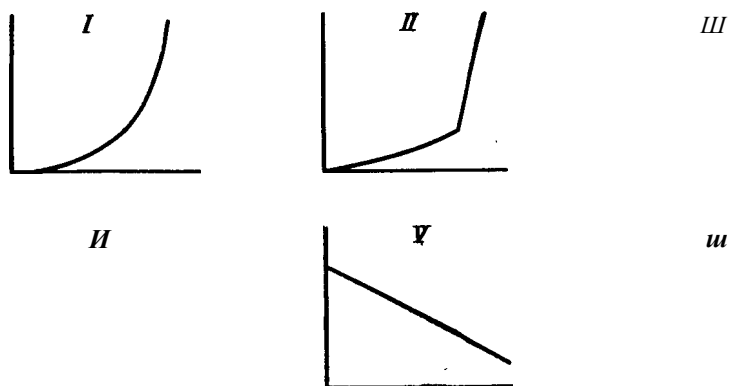


Рис. 110. Принципиальная схема изменения плотности нефти в скважинах при разработке залежей для разных типов дифференциации нефти (при центростремительном перемещении нефти):

I—V — разные типы дифференциации нефти в залежи

Исследованиями последних лет установлено, что одним из наиболее изменчивых параметров нефти в пределах залежи является коэффициент светопоглощения, или оптическая плотность. Оптическая плотность нефти обуславливается главным образом содержанием в ней асфальтово-смолистых компонентов и изменяется в пределах залежи в сравнительно широком диапазоне, превосходящем диапазон изменений (различий) для других параметров нефти (плотность, вязкость и т. п.).

Коэффициент светопоглощения нефти, определяемый фотокolorиметрически, может служить лучшим естественным индикатором при контроле за разработкой залежей. Успешное применение данного параметра в названных целях впервые было продемонстрировано работами И. Ф. Глумова и А. Ф. Гильманшина на нефтепромыслах Татарии и Башкирии.

Использование коэффициента светопоглощения нефти в качестве индикатора ее перемещения по пласту при разработке залежи позволило выявить факты адсорбционной очистки нефти от наиболее высокомолекулярных компонентов (в первую очередь асфальтенов) в процессе такого перемещения. Коэффициент светопоглощения весьма заметно меняется при выпадении из нефти асфальтенов, так как он сильнее всего зависит от содержания именно этих веществ. Явление адсорбции асфальтенов и смол

породами при продвижении по ним нефти при разработке залежи впервые установлено исследованиями В. В. Давлекамова и др. на примере Ашитского участка Арланского месторождения в Башкирии.

В процессе разработки нефтяных залежей происходят изменения и в составе попутных газов. Большой фактический материал по этому вопросу был обобщен и проанализирован В. С. Мелик-Пашаевым на примере месторождений Азербайджана. В результате было установлено, что газ одного и того же горизонта в процессе разработки непрерывно меняет свой состав; при этом в зависимости от темпа падения пластового давления происходит уменьшение процентного содержания метана за счет увеличения содержания более тяжелых углеводородов и углекислого газа.

Увеличение содержания гомологов метана в попутном газе при разработке устанавливается и в ряде других нефтяных месторождений. Так, в Небит-Даге при одном и том же способе эксплуатации за год содержание гомологов метана в газе увеличивалось от 2 до 5%. При переходе на другой способ эксплуатации газ становится обычно плотнее (для одной и той же скважины). Плотность газа (по отношению к воздуху) в Небит-Даге при переходе от фонтанной эксплуатации к насосной увеличивалась от 0,65 до 0,71, а содержание суммы гомологов метана возрастало на 4-8%.

Часто в составе газов разрабатываемых газовых и газонефтяных залежей наблюдается возрастание со временем содержания углекислого газа, азота и других газов. Увеличение содержания углекислоты в составе попутных нефтяных газов с падением пластового давления отмечается, например, практически во всех продуктивных объектах Азербайджана.

Заслуживают внимания факты изменения состава попутных нефтяных газов при закачке в пласты воздуха.

Для конденсатов наиболее типично уменьшение плотности в процессе разработки залежей на истощение. По этому вопросу наибольшее количество материалов было обобщено и проанализировано А. С. Гаджи-Касумовым. Этот исследователь отмечает также случаи отклонений от указанной закономерности, вызванные изменением отбора конденсата, примесью так называемой остаточной нефти (нефть внутри газовой залежи), примесью нефти из нефтяной оторочки.

§ 2. Использование нефтегеохимических данных при изучении геологического строения и условий нефтегазоносности месторождения

При доразведке нефтяных месторождений в процессе их разработки геохимические данные могут быть привлечены для решения следующих задач:

1) определения местоположения (трассирования) и характера разрывных нарушений;

2) определения сообщаемости нефтеносных горизонтов между собой (включая определение сообщаемости различных зон одного горизонта).

Привлечение нефтегеохимических данных при трассировании разрывных нарушений основано на том обстоятельстве, что резкое изменение плавного и закономерного распределения свойств нефти по пласту может быть вызвано (наряду с воздействием особых условий нефтеводяного контакта — второй и третий типы дифференциации) экранирующим действием тектонического разрыва. Иными словами, здесь имеется несколько (минимум две) залежей, приуроченных к тектоническим блокам, разобренным разрывными нарушениями. Примерами применения нефтегеохимических исследований к решению такого рода задачи могут служить исследования на месторождении Кум-Даг в Туркмении, Карской площади на Кубани и др.

В некоторых случаях удавалось с помощью нефтегеохимических данных уточнить и характер разрывного нарушения, а именно является оно проводящим или экранирующим. Пример такого рода приводит А. С. Гаджи-Касумов (месторождение Бузовны).

Нефтегеохимические промысловые исследования для определения сообщаемости горизонтов и зон в месторождениях проводились во многих случаях (Туймазы, Усть-Балык и др.). Основой таких исследований служат следующие положения. Если в пределах двух или нескольких стратиграфически различных нефтеносных горизонтов обнаруживается общая закономерность изменения нефтей по площади и от верхнего горизонта к нижнему, а также если эта закономерность отвечает наиболее обычному типу дифференциации нефти внутри залежи (первый тип), то можно предполагать наличие сообщаемости между этими горизонтами. Этот вывод должен быть проконтролирован другими данными. Важно, что сообщаемость горизонтов, определяемая на основе данных по свойствам нефти, может в общем случае уже не существовать в данный момент: могут быть зафиксированы результаты действия сообщаемости, существовавшей некогда в прошлом и исчезнувшей (кольматация трещин и т. п.) к настоящему времени. Однако для разработки имеет значение и фиксация такой прошлой сообщаемости, так как это явление может вновь проявиться при резком нарушении природных условий влиянием разработки.

При линзовидном характере нефтяных резервуаров учет возможных типов дифференциации нефти внутри залежи (см. выше) в некоторых случаях может помочь корреляции отдельных нефтеносных зон. Для этого были предложения использовать также данные по микрокомпонентному составу нефтей.

§ 3. Использование нефтегазгеохимических материалов при решении вопросов разработки залежей нефти

Нефтегеохимические материалы использовались также для решения следующих задач, возникающих при разработке нефтяных и газовых месторождений:

- 1) расчета скоростей перемещения нефти по пласту;
- 2) уточнения режима разработки залежи;
- 3) предварительной оценки нефтеотдачи;
- 4) распределения общего дебита по отдельным пластам;
- 5) оценки условий применения различных методов интенсификации нефтедобычи.

Скорости перемещения нефти по пласту успешно рассчитывались при помощи измерений коэффициентов светопоглощения нефти в отдельных скважинах. Для такого расчета А. Ф. Гильманшиным предложена формула, где ζ — скорость перемещения нефти по пласту показывается дробью, числитель которой — изменение коэффициента поглощения, умноженное на 1200, а знаменатель — произведение пластового градиента коэффициента светопоглощения нефти на время; размерность — м/год. /

^ Определение режима работы залежи на Основе нефтег^охимических данных (правильнее — уточнение представления о режиме) заключается в следующем. Находят направление перемещения нефти и рассматривают затем отношение этого направления к возможным его источникам — пластовым водам, газовой шапке, нагнетательным скважинам. Таким путем можно выявить влияние водонапорного режима, режима газовой шапки, гравитационного режима. Можно также оценивать влияние нагнетания вытесняющего агента. Если, например, перемещения нефти в направлении от ряда нагнетательных скважин к точкам наблюдения не фиксируются, то это означает неэффективность нагнетания. Фотоколориметрирование нефти для подобной цели с успехом применялось на месторождениях Башкирии).

Нефтеотдача, как известно, зависит от свойств нефти, особенно от содержания в нефти асфальтово-смолистых компонентов, высокомолекулярных (твердых) Парафинов; если это содержание очень высоко, нефтеотдача обычно падает. Отсюда следует, что знание дифференциации нефти в залежи, особенно в случаях достаточно резкого проявления такой дифференциации, позволяет внести некоторые коррективы в предварительную оценку нефтеотдачи, а следовательно, и в подсчет запасов нефти и в проектирование разработки. [Использование нефтегеохимических материалов для этих целей возможно и на последующих этапах, т. е. уже в процессе разработки и доработки. Нефтегеохимические исследования в этом направлении по месторождениям Азербайджана, например, проводились Ч. А. Султановым.] I

£ В тех случаях, когда скважина эксплуатирует несколько пластов, известен общий дебит и ставится задача определить в общем

дебите долю каждого пласта, нефтегеохимические данные (фотокolorиметрический метод) могут помочь в решении данной задачи. Формулы для соответствующих расчетов предложены А. Ф. Гильманшиным и И. Ф. Глумовым. Л

Подобные же материалы могут использоваться для оценки применимости тех или иных методов интенсификации нефтедобычи, так как эффективность их зависит от свойств нефтей. Так, на месторождениях Азербайджана нефтегеохимические данные с успехом привлекались, например, при выборе объектов термического воздействия на пласты.

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕОХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Помимо нефтегазопроисковой и нефтегазопромысловой геохимии выделяется еще ряд прикладных разделов геохимии нефти и газа. Некоторые из них связаны с вопросами геохимии нефти и углеводородных газов, другие — только с различными вопросами общей геохимии газов. В этой главе кратко разбираются лишь некоторые области практического приложения геохимии нефти и газа: 1) поиски полезных ископаемых — спутников углеводородов; 2) газогеохимические исследования при поисках руд и изучении тектоники; 3) геохимия газов в приложении к гидрологии и агрономии.

§ 1. Геохимические критерии поисков полезных ископаемых — спутников нефти и газа

Ряд полезных ископаемых часто сопутствует месторождениям нефтей и углеводородных газов, находясь с ними в тех или иных генетических и парагенетических соотношениях. К числу таких полезных ископаемых можно отнести: озокерит, серу, сульфидные минеральные воды, сульфидные руды некоторых металлов, уран, иод, гелий. При поисках этих веществ могут применяться некоторые критерии, базирующиеся на фактах и идеях геохимии нефти.

О з о к е р и т надо поставить первым в ряду рассматриваемых полезных ископаемых как вещество, относящееся к нафтидам вместе с самой нефтью (см. гл. VII).

Исходя из непосредственной генетической связи озокерита с высокопарафинистыми нефтями, можно наметить поисковые критерии озокеритовых месторождений. К числу таких критериев в первую очередь относится наличие высокопарафинистых нефтей, обогащенных твердыми углеводородами, а также значительное развитие тектонических разрывов и трещин, затрагивающих пласты, содержащие эти нефти. Следовательно, при оценке возможной озокеритоносности района необходимо проводить геохимические исследования нефтей с точки зрения содержания в них твердых парафиновых углеводородов и состава этих последних, так как именно эти углеводороды и служат потенциальным источником возникновения озокерита.

Ряд полезных ископаемых образуется в результате окисления углеводородов сульфатами: это в первую очередь сульфиды и сера. Процессы взаимодействия углеводородов и сульфатов и образование соответствующих продуктов рассмотрены в главах VI и IX. Среди этих продуктов сера занимает своеобразное положение, так как иногда она является составной частью нефтей. Ряд нефтей содержит в состоянии коллоидного раствора значительные количества свободной серы (до 1%). Высокосернистые нефти используются также для получения свободной серы за счет содержащихся в них многочисленных сернистых соединений. Таким образом, в данном случае геохимические критерии поисков серы, являющейся компонентом (или продуктом переработки) высокосернистых нефтей, те же, что и самих высокосернистых нефтей (см. гл. XII).

Кроме того, серу получают из сероводородсодержащих залежей газа. Например, Франция покрывает свою потребность в сере за счет газового месторождения Лак (см. гл. XI), в СССР в последние годы серу получали из Оренбургского газового месторождения.

По Л. А. Анисимову, положительными показателями при поисках месторождений сероводорода в пределах нефтегазоносных бассейнов в числе других служат следующие два:

- 1) наличие в разрезе сульфатно-карбонатных комплексов, переходящих в битуминозные толщи;
- 2) обильная пиритизация песчано-глинистых пород над сульфатно-карбонатными комплексами в тектонически нарушенных зонах.

Наконец, остаются самостоятельные залежи свободной (самородной) серы. Свободная сера, как уже говорилось выше (см. гл. IX), часто образует шляпу полностью или частично разрушенного окислением скопления углеводородов, залегая при этом в основном в виде жил и прожилок, приуроченных к разрывам и трещинам. Залежи серы следует ожидать в зонах интенсивного (современного или древнего) окисления углеводородов сульфатами при наличии поверхностей денудации, обеспечивавших окисление также и сероводорода (в результате проникновения в пласты молекулярного кислорода). До сих пор остается справедливым положение известного геохимика А. С. Уклонского: «Где много нефти, там мало серы, и наоборот».

По Л. А. Анисимову, для нефтегазоносных бассейнов, содержащих месторождения самородной серы (так же как и сероводородных газов), характерно наличие сульфатно-карбонатных пород, занимающих различное положение в разрезе. По Н. П. Юшкину и А. И. Отрешко, образование крупных скоплений серы происходит в гипсоносных породах нефтегазоносных бассейнов, т. е. при избытке реагентов, необходимых для образования серы.

Непосредственными «наследниками» окисленных сульфатами углеводородов являются сульфидные минералы

в о д ы , содержащие сероводород или гидросульфиды. Эти ценные лечебными свойствами полезные ископаемые часто сопутствуют и еще далеко не вполне разрушенным месторождениям нефти и газа. Поэтому соседство нефтегазолромыслов и бальнеологических курортов стало обычным явлением.

Поисковыми критериями сульфидных минеральных вод могут служить: 1) наличие интенсивного окисления углеводородов сульфатами; 2) контакт скоплений углеводородов с сульфатными породами; в последнем случае, как, например, в пермских отложениях Приуралья, накопление очень больших количеств сероводорода может сопровождать еще относительно хорошо сохранившиеся нефтяные залежи.

Весьма сложны вопросы, касающиеся с у л ь ф и д о в м е т а л л о в . В настоящее время имеются данные, указывающие на то, что происхождение некоторых сульфидных месторождений металлов (свинца, цинка, меди, серебра и др.) связано с некогда существовавшими углеводородными скоплениями, причем промежуточным звеном были сульфидные минеральные воды: сероводород, возникавший при взаимодействии углеводородов и сульфатов, связывался с металлами в сульфиды, выпадавшие затем в осадок (см. гл. IX). Для миграции всех рудных элементов в воде необходимы относительно высокие температуры, минимум 70—80° С (сурьма); таким образом, речь идет о гидротермах. Температуры порядка 100—200° С известны во многих нефтегазоносных бассейнах и нет ничего удивительного в том, что гидротермальный процесс рудообразования связан с нефтяными месторождениями. Отложение свинца и цинка из вод нефтяного месторождения было отмечено, например, на п-ове Челекен.

В качестве примера связи генезиса сульфидных руд с углеводородами можно указать на условия образования детально изученного Джезказганского месторождения меди. Согласно Е. А. Баскову, образование сульфидных медных руд там происходило в основном за счет сингенетичной меди пестроцветных свит перми и карбона при окислительно-восстановительных реакциях между сульфатами седиментогенных вод и углеводородами, мигрировавшими из подстилающих отложений девона.

Очень интересным приложением геохимии нефти являются поиски месторождений у р а н а . Дело в том, что известны месторождения урана, связанные со скоплениями нафтидов, в том числе крупнейшие, как, например, Амброзия-Лейк в штате Нью-Мексико, где урановой рудой служат асфальтиты, пропитывающие песчаные пласты. Уран там присутствует в виде комплексных металлоорганических соединений (а, также урано-ванадатов). Генезис подобных залежей представляется в следующем виде: ураноносные растворы поступают в коллекторы, содержащие смолистые нефти, мальты, асфальта и т. п., и там происходят адсорбция и связывание урана органическими компонентами (см. гл. V и VII).

Исходя из сказанного, при поисках урана следует обращать внимание на распространение эпинафтидов, возникших в результате гипергенных превращений нефтей. При осаждении урана важное значение (см. гл. V) имеет восстановительная среда и, в частности, такой сильный восстановитель, как сероводород. Поэтому уран можно тоже отнести в группу ископаемых, связанных с процессом взаимодействия углеводородов и сульфатов, а следовательно, в число поисковых критериев войдут и сульфидные воды. Например, в работе А. К. Лисицина (1975) описан

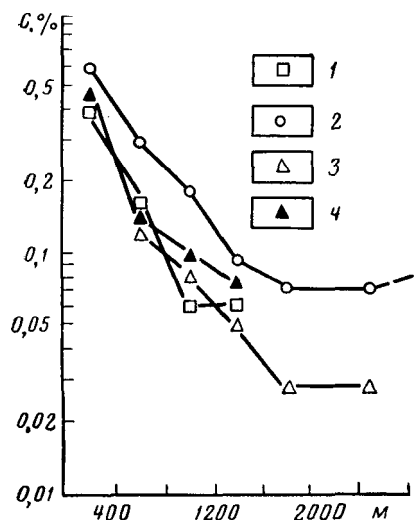


Рис. 111. Изменение средних концентраций гелия в газовых залежах (C) в зависимости от их удаления от докембрийского фундамента (по Н. Л. Петровской)

Отложения Северо-Американской платформы: 1 — ордовика, 2 — силура; отложения Северо-Американской и Русской платформ: 3 — девона, 4 — карбона

случай формирования урановых руд при проникновении сероводорода из нефтегазоносного пласта в верхний водонасыщенный горизонт.

В а н а д и й, подобно урану, иногда встречается в промышленных концентрациях в нефтидах, в том числе в некоторых нефтях в виде металлоорганических комплексов. Известны случаи промышленного использования нефтяного ванадия, например, накопившегося в осадке гудрона на дне емкостей, в которых перевозили венесуэльские нефти (нефть месторождения Боскан содержит до 1 мг/л ванадия). Геохимические поисковые критерии в данном случае те же, что и для урана.

Г е л и й в ряду рассматриваемых полезных ископаемых занимает совершенно особое место. Геохимически он совсем не связан с углеводородами, но накапливается в залежах углеводородных газов. Повышенной концентрации гелия в газовых залежах благоприятствует в первую очередь близость кристаллического фундамента, а также относительно застойные гидрогеологические условия. Роль первого из упомянутых факторов впервые была показана Б. Хитчоном (В. Нисбон, 1963), хорошо видна на

рис. III (по Н. Л. Петровской) и обстоятельно иллюстрирована в недавно вышедшей монографии сотрудников ВНИГРИ («Природные газы осадочной толщи», 1976).

Как можно заметить на рис. 111, при расстояниях от фундамента, превышающих 2 км, влияние этого фактора уже не чувствуется, что И. Н. Яницкий (1974) объясняет нивелирующим действием гидрогеологических условий — латеральным рассеянием гелия за счет сноса водами. Он придает важное положительное значение также активным разломам в фундаменте, играющим роль подпитывающих каналов.

В газах некоторых месторождений Европы (например, Зальцведель в ГДР) обнаружена ртуть в количествах до сотых долей миллиграмма на кубометр, что позволяет наладить ее промышленное извлечение и в то же время сильно осложняет добычу газа. К. Гольдбехер, Э. П. Мюллер и др. считают, что ртуть выделяется вместе с метаном из углей при их метаморфизме.

§ 2. Газогеохимические исследования при поисках различных полезных ископаемых и геологических съемках

Газы, будучи повсеместно распространенными в литосфере и обладая особо высокой подвижностью и проникающей способностью, могут дать важную информацию о явлениях и процессах в недрах Земли, в том числе о наличии залежей самых различных ископаемых (начиная от залежей нефти и углеводородных газов и кончая не имеющими к последним никакого отношения). Поэтому при поисках месторождений некоторых полезных ископаемых проводятся специальные газогеохимические исследования в виде газовых съемок или особых методов изучения разрезов скважин. Теоретической основой подобных работ служит геохимия газов.

К числу полезных ископаемых, при поисках которых применяются газогеохимические исследования, помимо нефти и углеводородных газов, относятся уголь, сульфиды металлов, сера, радиоактивные элементы, ртуть и др.

Газовая съемка для поисков сульфидных руд базируется, во-первых, на фактах повышенного содержания углекислого газа и пониженного содержания кислорода в подпочвенном воздухе над сульфидными залежами. Так, по данным В. С. Глебовской, содержание CO_2 в этих условиях составляет 2—6% при фоновых значениях менее 1—1,5%, содержание же O_2 6—17% — при фоне 21—18%. Появление избыточных количеств углекислого газа объясняется окислением сульфидных руд и последующим разложением карбонатов вмещающих пород — под действием образующейся серной кислоты.

Газовой съемкой фиксировались рудные тела, залегающие под покровом рыхлых отложений до глубины нескольких десятков метров.

В подпочвенном воздухе над залежами самородной серы и сульфидов отмечается повышенная концентрация серного и сернистого ангидридов и сероводорода. Первый является продуктом окисления серы, второй — продуктом восстановления серного ангидрида. На этих явлениях основывается применение газовой съемки при поисках месторождений самородной серы.

Газометрия скважин используется при поисках угольных пластов и для оценки их газоносности (газообильности).

А. Левинсон приводит следующую сводную таблицу газовых индикаторов различных рудных месторождений (табл. 63).

Т а б л и ц а 63

Газы и пары — индикаторы рудных месторождений
(по А. Левинсону, 1976)

Газы и пары	Тип месторождения
Ртуть	Сульфидные серебряно-свинцово-цинковые, сульфидные урановые, золота, олово-молибденовые, полиметаллические (ртуть, мышьяк, сурьма, висмут, медь)
Двуокись серы	Все сульфидные
Сероводород	То же
Углекислый газ	»
Благородные газы	Ураново-радиевые, калиевые
Металлоорганические (аэрозоли?)	Сульфидные различных металлов
Окислы азота	Нитратные

Газовые съемки могут проводиться как по почвенным горизонтам, так и надпочвенным методом, в том числе и в виде аэрогеохимической съемки. Последняя применялась главным образом для поисков ртутных месторождений (полеты на высоте 60—120 м над земной поверхностью).

При поисках сульфидных руд в Финляндии предложено и с успехом проводилось использование собак, которые обнаруживают в надпочвенном слое атмосферы сернистый ангидрид в концентрациях, не улавливаемых никакими известными приборами.

При поисках радиоактивных элементов применяются также эманационные съемки или эманометрические исследования, которые можно считать особой разновидностью газогеохимических методов: радиометрическим способом определяется содержание в воздухе радона (в сумме с торием и актиноном, присутствующими в ничтожных количествах), который является продуктом

радиоактивного распада и с некоторой долей условности может быть причислен к газам.

Газогеохимические исследования необходимы и для поисков такого полезного ископаемого, как углекислые лечебные подземные воды. Углекислые минеральные воды распространены в тех областях, где проявились новейшие интенсивные тектонические движения, магматические и постмагматические процессы, термометаморфизм карбонатных пород. Углекислые воды характерны для молодых и омоложенных складчатых областей и не встречаются на древних платформах. Эти общие

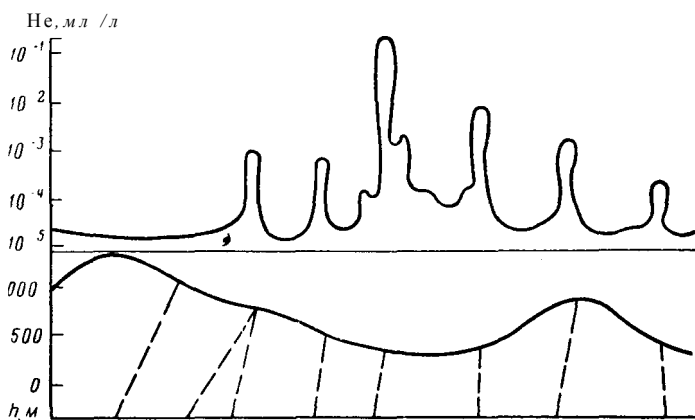


Рис. 112. Профиль концентраций гелия в грунтовых водах в зоне развития проводящих разломов (по И. Н. Яницкому)

закономерности определяют основные направления поисков углекислых подземных вод. В пределах областей вероятного нахождения этих вод газогеохимические исследования совместно с гидрогеологическими изысканиями могут помочь выявить конкретные местонахождения данного полезного ископаемого.

Поскольку проницаемость горных пород для газов (включая диффузионную) в пространстве весьма изменчива и максимальна обычно в зонах разрывных нарушений, концентрации газов весьма чутко реагируют на тектонические условия (см. гл. XII). Иногда большие различия в фоновых содержаниях газа на отдельных участках обуславливаются литологическими различиями, и тогда по данным газогеохимических исследований довольно хорошо выявляются границы развития тех или иных пород. Такие явления позволяют использовать газовые съемки при геологических съемках в районах, закрытых наносами.

Примером возможного использования газовой съемки для определения геологического строения могут служить работы Р. Ниссана и др. в Алжирской Сахаре.

Возможности применения газогеохимических методов при поисках полезных ископаемых и различных геологических работах выявлены еще не полностью и используются пока лишь в небольшой степени.

Особое положение занимает гелиевая съемка, широко применяемая в последнее время с целью структурно-геологического картирования (А. Н. Еремеев и др., 1971; и др.). Работы выполняются с использованием высокочувствительных анализаторов (магниторазрядных индикаторов гелия и др.). Установлена исключительная контрастность поля гелия в приповерхностных слоях литосферы, что, по-видимому, объясняется уникальными свойствами этого газа как индикатора потока (химическая инертность, мощные глубинные источники, постоянная диссипация в космос).

Гелиевая съемка фиксирует проницаемость литосферы; концентрация гелия коррелируется с размещением глубинных проницаемых разломов (с глубиной залегания этих разломов) (рис. 112).

§ 3. Геохимия газов и прикладные вопросы гидрологии и аэрономии

Геохимическое изучение газов имеет значение не только в геологии. Газы играют важную роль в гидросфере, а атмосфера вся состоит из них (см. гл. X). При изучении всех водоемов выявление их газового режима имеет большое значение. При исследованиях крупных водоемов, т. е. морей и крупнейших озер (следовательно, в океанологии и лимнологии), знание газового состава в различных точках в разные сезоны помогает выяснять важнейшие вопросы общей циркуляции воды, течений и др. В этих целях используется изотопная геохимия: по ^{14}C в составе CO_2 изучаются процессы перемешивания океанической воды.

Помимо общегидрологических вопросов, имеющих важное практическое значение, изучение газового состава вод любых водоемов имеет непосредственное отношение к общей и прикладной гидробиологии, а следовательно, и к рыболовству, рыбоводству и другим отраслям и видам использования живых ресурсов водоемов. В последнее время проблемы использования и освоения морей встают особенно остро. Остро ставится и проблема борьбы против загрязнений морей (в особенности нефтью и нефтепродуктами), в решении которой детальным исследованиям газового состава морских вод принадлежит не последнее место.

В последнее время получают распространение также газовые (углеводородные) морские съемки для поисков месторождений нефти и газа на акваториях (Л. М. Зорькин, В. И. Багиров, 1976 и др.), при которых определяется содержание метана и его гомологов в придонных морских водах.

При исследованиях газового состава водоемов основное внимание уделяется таким газам, как кислород, углекислый газ, азот (например, по O_2 подсчитывается биопродуктивность водоемов), но в специальных случаях существенное значение приобретают и определения ряда других газов, содержащихся в небольших и микроскопических количествах. При подводных нефтегазописковых работах и изучении нефтяного загрязнения водоемов основное значение имеют определения углеводов.

Наконец, необходимо остановиться на связях между геохимией газов и аэрономией, занимающейся всем комплексом вопросов, касающихся атмосферы Земли.

По мнению известного аэрохимика Х. Юнге (1965), изучение химического состава атмосферы открывает новый подход к проблемам общей циркуляции атмосферы.

Практический подход к нижним и верхним слоям атмосферы несколько различен. В нижних слоях необходимость борьбы с загрязнением воздуха заставляет обращать внимание на самые тонкие нюансы состава газовой оболочки Земли, что также является сферой геохимии газов. Например, в результате исследований Х. Юнге, Джекобса и др. в северо-восточных штатах США выяснилось, что сероводород в воздухе в основном природного происхождения и количество его относительно постоянно, тогда как концентрации окислов серы варьируют в связи с промышленным загрязнением. Изучение форм серы в воздухе представляет интерес и с точки зрения возможного использования атмосферы в качестве промышленного источника этого элемента.

В Японии (К. Сугавара и др.) проводили кропотливые исследования различных атмосферных компонентов (как газообразных, так и других форм) с точки зрения возможности их извлечения в промышленных целях. Получены весьма обнадеживающие результаты.

Определенное значение приобретает изучение микрокомпонентов в нижних слоях атмосферы для аэрогеохимических методов поисков полезных ископаемых.

Однако основное значение изучение состава нижних слоев атмосферы имеет для решения вопросов борьбы против загрязнения окружающей среды. В этом направлении проводятся обширные исследования (М. Е. Берлянд, 1975). В табл. 64 приведены величины предельно допустимых концентраций (ПДК) различных компонентов воздуха, утвержденные Министерством здравоохранения СССР.

Из перечисленных в табл. 64 компонентов большинство имеют в основном техническое происхождение. Так, содержание H_2SO_4 в каплях тумана характерно для смогов «лондонского» типа, сопровождающихся иногда «кислотным дождем». Кстати, в последние десятилетия концентрация окислов серы в воздухе Англии, Франции, ФРГ значительно уменьшается (в связи с переходом на сравнительно малосернистые виды топлива и другие источники

**Предельно допустимые концентрации различных веществ
(ПДК) для воздуха населенных мест**

Компонент	ПДК, мк/м"		Компонент	ПДК, мг/м*	
	максимальные разовые	среднесуточные		максимальные разовые	среднесуточные
Оксись азота NO_2	0,085	0,085	Сероводород H_2S	0,008	0,008
Аммиак NH_3	0,20	0,20	Пропан C_3H_8	0,6	0,6
Бензол C_6H_6	1,5	0,8	Оксись углерода CO	3,0	1,0
Меркаптан CH_3SH	9-10-е	—	Фосфорный ангидрид P_2O_5	0,15	0,05
Серная кислота H_2SO_4	0,3	0,1	Хлор Cl_2	0,10	0,03
Сернистый газ SO_2	0,5	0,05			

энергии). Окись азота тоже образуется из продуктов сжигания и присутствует в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания. Цепь химических реакций приводит к образованию озона O_3 . Присутствие озона характерно для смогов «лос-анджелесского» (фотохимического) типа. Озон токсичен при содержании, превышающем $0,1 \text{ мг/м}^3$ (в малых дозах, как известно, целебен).

Изучение состава верхних слоев атмосферы, имеющее значение для прогнозов погоды, радиосвязи, космонавтики, астрономии и других целей, далеко еще не достаточно. Эта область представляет собой одну из отраслей геохимии газов в широком смысле-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На последних страницах этой книги необходимо еще раз подчеркнуть значение геохимии нефти и газа для решения двух важнейших проблем: 1) генезиса нефти (нафтогенеза) и 2) оценки перспектив поисков нефти и газа (включая прогнозный подсчет запасов).

Нафтогенез — одна из очень сложных и интересных проблем естествознания, имеющая отнюдь не только узкое прикладное значение, но тесно связанная и соприкасающаяся также с вопросами происхождения и геологической роли жизни, общими вопросами развития Земли и других планет. В решении данной проблемы геохимии нефти и углеводородных газов принадлежат ключевые позиции. Это в значительной мере явствует из материалов, изложенных в гл. VIII и в других главах книги. Следует еще раз отметить значение тех дополнительных сведений, проливающих свет на генезис нефти, которые дает геохимия *тазов*: они изложены в главах X и XI.

В настоящее время важная роль геохимии нефти и газа для решения проблемы нафтогенеза может считаться почти общепризнанной. В числе главных доказательств в пользу возникновения нефтей из биогенного первоисточника (согласно о с а д о ч - н о - м и г р а ц и о н н о й т е о р и и) в первую очередь приводятся обычно геохимические, базирующиеся на фактах, доставляемых геохимией нефти.

Представления о происхождении нефти из глубинного абиогенного первоисточника практически лишены геохимического обоснования и находятся в вопиющем противоречии с фактами геохимии нефти и газов, что должно быть ясно из изложенного в данной книге. На проходивших в течение последних десяти лет обсуждениях проблемы нафтогенеза (на мировых нефтяных конгрессах в 1971 и 1976 гг., на международных конференциях и конгрессах по органической геохимии и других научных форумах) и в опубликованных материалах этих обсуждений выявилась полная несостоятельность этих представлений и несоответствие их современному состоянию как геохимических, так и вообще научных знаний.

На страницах этой книги автор стремился показать генетическую общность и связи всех органических веществ, известных на Земле — в живых организмах, субаквальных осадках, осадочных породах, подземных водах, нефтях, эпинафтидах, углеводо-

родных газах. Эта общность и эти связи выявляются при помощи изучения химического состава всех этих веществ и различных процессов химических превращений, протекающих в природных условиях. В результате достаточно ясно вырисовывается возникновение вещества нефтей в ходе термических превращений и дифференциации биогенных органических соединений, захороненных в осадочной толще. Выясняется также важнейшая роль температурного фактора, действие которого становится значительным лишь при достаточно больших глубинах погружения (главная фаза нефтеобразования).

Геохимия углеводородистых компонентов в магматогенных образованиях изучена еще слабо и потому нашла лишь очень небольшое отражение в этой книге. В большинстве изученных случаев такие компоненты могут быть отнесены к нафтидам и нафтоидам (т. е. к битумам в принятом здесь понимании), а с геологических позиций обычно может быть установлена их генетическая связь с биогенными первоисточниками.

Это относится и к битумоподобным микропроявлениям в метаморфических породах, гранитоидах, щелочных плутонах. Вопросы генетической связи органических компонентов древнейших толщ (включая связанные с этими толщами магматиты) с биогенными исходными материалами разрабатываются в трудах А. В. Сидоренко и Св. А. Сидоренко. Новое освещение история биогенных углеводородистых веществ в магматических образованиях может получить на основе положений гипотезы «тектоники плит», приобретающей большую популярность.

Имеется некоторое число случаев, когда доказательства связи магматических битумопроявлений с осадочными породами или другими экзогенными образованиями выглядят в свете имеющихся материалов мало убедительно («битумы» в некоторых габбро, пироксенитах и т. п.). Современное состояние наших знаний вообще допускает абиогенное возникновение углеводородов, что, однако, не имеет, по-видимому, прямого отношения к нефтегенезу.

Сопоставление изотопного состава углерода этих углеводородистых образований предположительно мантийного генезиса с изотопным составом углерода нефтей показывает существенные различия (Э. М. Галимов, В. С. Вышемирский и др.). Важные различия в изотопном составе углерода эндогенных и экзогенных углеводородов отмечаются В. С. Лебедевым: для первых — обогащение изотопом ^{13}C происходит в ряду CH_4 — C_2H_6 — C_3H_8 — жидкие, т. е. от более простых к более сложным; для вторых — в обратном направлении. Автор объясняет данное явление тем, что в магме идет синтез углеводородов, а в осадочной толще, наоборот, их распад. Это обстоятельство указывает на отсутствие генетических связей между нефтью и эндогенными углеводородистыми веществами, имеющими лишь минералогическое значение.

Еще несколько слов о втором важнейшем приложении геохимии нефти и газа — поисковом. Поисковое значение геохимии нефти

и газа вытекает из ее генетического значения, так как знание генезиса полезного ископаемого помогает направлять его поиски. Отсюда следует, что именно геохимия нефти и газа создает теоретические основы поисков этих ископаемых.

Поисковое применение геохимии нефти и газа описано в гл. XII. Здесь следует отметить, что по ряду причин геохимия нефти и газа до сих пор не заняла еще по праву надлежащего места при поисках нефтяных и газовых скоплений. В значительной мере это обусловлено природными различиями между нефтегазообразованием и нефтегазонакоплением, частично тем, что геохимические вопросы генезиса нефти до недавнего времени были слабо разработаны. Геохимические методы количественных оценок возможной нефтегазоносности, основанные на генетических принципах, были предложены лишь за последние два десятилетия.

Сейчас уже должно быть совершенно ясно, что роль геохимии нефти и газа в создании теоретических основ и в практике поисков нефтяных и газовых скоплений становится ведущей. К сожалению, это пока не находит отражения в соответствующих учебных руководствах по поискам нефти и газа, даже в самых новейших, где геохимические (как и вообще генетические) вопросы трактуются весьма примитивно.

В конце необходимо указать на резко возрастающее значение тех аспектов геохимии газов, которые связаны с космохимией газов. При изучении химии планет и других небесных тел в первую очередь приходится иметь дело именно с газами и необходимо использование сведений, накопленных наукой о химии газов Земли. Актуальность усиленного изучения этих вопросов в век выхода человека в космос бесспорна.

Вернадский В. И. Очерки геохимии. Избр. соч. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954.

Гаджи-Касумов А. С., Карцев А. А. Газонефтепромысловая геохимия. М., «Недра», 1975.

Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. Л., Гостоптехиздат, 1948.

Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М., «Наука», 1976.

Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969.

Кириухин В. К., Мелькановицкая С. Г., Швец В. М. Определение органических веществ в подземных водах. М., «Недра», 1976.

Контроеич А. Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. М., «Недра», 1976.

Методы битуминологических исследований. Л., «Недра», 1975.

Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., «Недра», 1969.

Органическая геохимия (сборники переводов статей). М., «Недра», 1967; 1970; 1971.

Органическая геохимия (перев. с англ.). Л., «Недра», 1974.

Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы «го изучения. М., «Наука», 1974.

Основные аспекты геохимии нефти (пер. с англ.). М., «Недра», 1970.

Руттен М. Происхождение жизни (пер. с англ.). М., «Мир», 1973.

Соколов В. А. Геохимия природных газов. М., «Недра», 1971.

Соколов В. А., Бестужев М. А., Тихомолова Т. В. Химический состав нефти и газа в связи с их происхождением. М., «Недра», 1973.

Стабильные изотопы в геохимии нефти. М., «Недра», 1974.

Старобинец И. С. Геолого-геохимические особенности газоконденсатов. М., «Недра», 1974.

Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970.

*Швец В. М. Органические вещества подземных вод. М., «Недра», 1973. *Advances in Organic Geochemistry*, 1970, 1973, 1975. Oxford, Pergamon, 1972, 1975, 1977.*

Louis M. Cours de géochimie du pétrole. Technip, Paris, 1967.

СПИСОК ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев Ф. А., Готтих Р. П., Лебедев В. С. Использование ядерных методов в нефтегазовой геологии. М., «Недра», 1973.

Аммосов И. И., Горшков В. И. Палеотемпературы нефтеносных пород. — В сб.: Проблемы диагностики условий и зон нефтеобразования. М., Изд. ИГиРГИ, 1971.

Анисимов Л. А. Геохимия сероводорода и формирование залежей высокосернистых газов. М., «Недра», 1976.

Басков Е. А. Палеогидрогеологический анализ при металлогенических исследованиях. Л., «Недра», 1976.

Белецкая С. П., Сырова Г. М. Новый метод диагностики состояния миграционных процессов и определения природы рассеянных битумоидов осадочных пород. — В сб.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., «Наука», 1974, с. 242—252.

Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. Л., Гидрометеиздат, 1975.

Бестужев М. А. Исследование «парафинов» нефти (перев. с франц.). — В сб.: Органическая геохимия, вып. 2. М., «Недра», 1970, с. 3—18.

Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В. Геохимия окружающей среды. М., «Недра», 1976.

Бирамже Р., Бестужев М. Исследование физических и химических превращений нефтей в связи с геологическими условиями (перев. с франц.). — В сб.: Органическая геохимия, вып. 3. М., «Недра», 1971, с. 141—156.

Богомолов А. И., Чихачева Е. М. Нормальные алканы в нефтях различного типа. — «Труды ВНИГРИ», 1973, вып. 342, с. 39—44.

Богомолов А. И., Хотышева Л. И., Смирнова А. И. Термокаталитическое превращение стеариновой кислоты в аспекте проблемы генезиса углеводородов нефти. — «Труды ВНИГРИ», 1974, вып. 353, с. 107—118.

Вассоевич Н. В. Генетическая природа нефти в свете данных органической геохимии. — В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Наука», 1968, с. 25—53.

Вассоевич Н. Б. Происхождение нефти. — «Вести. МГУ. Сер. Геология», 1975, № 6, с. 3—23.

Вассоевич Н. Б., Корнилова П. П., Чернышев В. В. О содержании углеродистого органического вещества в континентальном секторе осадочной оболочки Земли. — «Вести. МГУ. Сер. «Геология», 1973, № 1.

Вассоевич Н. Б. Уточнение понятия о возрасте нефти. — Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1465—1467.

Вассоевич Н. Б., Лейфман И. Е. Об оценке нефтематеринского потенциала. — Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 4, с. 884—887.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1967.

Войткевич Г. В., Закруткин В. В. Основы геохимии, М., «Высшая школа», 1976.

Вышемирский В. С. Изотопный состав углерода каустобиолитов как свидетельство против неорганического происхождения нефти. — В кн.: Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М., «Недра», 1972, с. 462—463.

Вышемирский В. С., Конторович А. Э., Трофимук А. А. Миграция рассеянных битумоидов. Новосибирск, «Наука», 1971.

Вышемирский В. С., Доильницын Е. Ф. Соотношения в изотопном составе углерода нефтей и битумоидов Западной Сибири. — «Докл. АН СССР», 1975, т. 222, № 5.

Гаджи-Касумов А. С. Причины разнообразия свойств нефтей Апшеронской области. Баку, «Азернешр», 1971.

Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. М., «Недра», 1973.

Германов А. И., Пантелеев В. М., Швец В. М. Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод. М., «Недра», 1975.

Гидрогеологические показатели оценки перспектив нефтегазоносности локальных структур. М., «Недра», 1974.

Главная фаза нефтеобразования. — «Вестн. МГУ, Сер. Геология», 1969, № 6, Авт.: Н. Б. Вассоевич, Ю. И. Корчагина, Н. В. Лопатин и др.

Гуляева Л. А., Иткина Е. С. Иод и бром в нефтях Советского Союза. — В кн.: Геохимия иода и брома в осадочной толще. М., Изд. ИГиРГИ, 1971.

Давлекамов В. В., Мархасин И. Л., Бабалян Г. А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. М., «Недра», 1970.

Еремеев А. Н., Ершов А. Д., Яницкий И. Н. Некоторые аспекты гелиевой съемки при структурно-геологическом картировании. — В сб.: Геохимические методы при поисках и разведке рудных месторождений. М., Изд. ИМГРЭ, 1971.

Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов. М., «Недра», 1973.

Зорькин Л. М., Стадник Е. В. Особенности газонасыщения пластовых вод нефтегазоносных бассейнов в связи с генезисом углеводородов и формированием их залежей. — «Изв. вузов. Сер. геол. и разв.», 1975, № 6.

К геохимии органического вещества горных растворов. — «Геохимия», 1973, № 3. Авт.: А. А. Карцев, М. Я. Дудова, О. П. Абрамова, Я. А. Ходжакулиев.

Кальвин М. Химическая эволюция (перев. с англ.). М., «Мир», 1971.

Карцев А. А. О зависимости состава нефтей от степени катагенеза вмещающих отложений. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1976 № 10, с. 125—127.

Касаточкин В. И. Переходные формы углерода. — В сб.: Структурная химия углерода и углей. М., «Наука», 1969. с. 235—248.

Конторович А. Э. Трофимук А. А. Литогенез и нефтегазообразование. — В кн.: Горючие ископаемые (МГК, XXV сессия). М., «Наука», 1976, с. 19—36.

Корчагина Ю. И., Четверикова О. П. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород. М., «Недра», 1977.

Кудельский А. В. Гидрогеология, гидрогеохимия иода. Минск, «Наука и техника», 1976.

Лебедев Л. М. Современные рудообразующие гидротермы. М., «Недра», 1975.

Левинсон А. Введение в поисковую геохимию (перев. с англ.). М., «Мир», 1976.

Лисицин А. К. Гидрогеохимия рудообразования. М., «Недра», 1975.

Луи М. О превращении нефтей при умеренно низких температурах в присутствии минералов. — В сб.: Органическая геохимия, вып. 2. М., «Недра», 1970, с. 19—36.

Матусевич В. М. Геохимия подземных вод Западно-Сибирского бассейна М., «Недра», 1977.

Моделирование катагенетических превращений сапропелевого органического вещества на примере оленекского богхеда. — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., «Наука», 1974, с. 130—137. Авт.: Е. А. Глебовская, Т. Н. Мельцанская, Н. З. Сургова и др.

Неручев С. Г., Вассоевич Н. В., Лопатин Я. В. О шкале катагенеза в связи с нефтегазообразованием. — В кн.: Горючие ископаемые (МГК, XXV сессия). М., «Наука», 1976, с. 47.

Нефтяные стераны и тритерпаны. — «Нефтехимия», 1976, т. XVI, № 3, стр. 411—427. Авт.: А. А. Петров, С. Д. Пустильникова, Н. Н. Абрготина, Г. Р. Каграманова.

Органическая геохимия мезозойских нефтегазоносных отложений Сибири. М., «Недра», 1974. Авт.: А. Э. Конторович, И. Д. Полякова.

Оуэн Т. Изучение распространенности химических элементов во внешней части Солнечной системы (перев. с англ.). — В кн.: Космохимия Луны и планет. М., «Наука», 1975, с. 734—737.

Палеотемпературы зон нефтеобразования. М., «Наука», 1975. Авт.-И. И. Аммосов, Б. Г. Бабашкин, Н. П. Гречишников и др.

Петров А. А. Химия нафтенов. М., «Наука», 1971.

Петров А. А. Химия алканов. М., «Наука», 1974.

Петровская Н. Л. О влиянии докембрийского фундамента на гелие-носимость газовой залежи. — «Геология нефти и газа», 1972, № 6, с. 63—66.

Превращение нефти в природе. Л., Гостонтехиздат, 1958. Авт.: П. Ф. Андреев, А. И. Богомолов, А. Ф. Добрянский и др.

Природные газы осадочной толщи. Л., «Недра», 1976.

Пуланова С. А. Микроэлементы нефтей и их использование при геохимических исследованиях. М., «Недра», 1974.

Роль осадочных пород в распределении рассеянных углеводородных газов. М., «Недра», 1976.

Романкевич Е. А. Геохимия органического вещества в океане. М.» «Наука», 1977.

Руководство по анализу нефтей. М., «Недра», 1966.

Сафонова Г. И. Катагенетические изменения нефтей в залежах. М., «Недра», 1974.

Сидоренко С. В., Сидоренко А. В. Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах докембрия. М., «Наука», 1975.

Смит Х. М. Качественный и количественный состав нефти (перев. с англ.). — В сб.: Органическая геохимия, вып. 3. М., «Недра», 1971, с. 5—140.

Филиппы Дж. Т. О глубине, времени и механизме образования нефти (перев. с англ.). — В сб.: Органическая геохимия, вып. 2. М., «Недра», 1970, с. 58-92.

Ходжакулиев Я. А. Суббота М. И., Абрамова М. И. Водорастворенное органическое вещество и его нефтегазопроисхождение. Ашхабад, Изд. Ин-та геологии, 1972.

Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы (перев. с англ.). М., «Мир», 1965.

Юшкин П. П. Минералогия и парагенезис самородной серы в экзогенных месторождениях. М., «Наука», 1968.

Яницкий И. Н. О механизме формирования гелиеносных газов. — «Сов. геол.», 1974. № II.

Barker C. Pyrolysis techniques for source-rock evaluation. AAPG Bull., 1974, v. 58, N 11, pp. 2338—2348.

Bowen H. J. Trace elements in geochemistry. Acad. Press, London. 1966.

Buhl D. Galactic clouds of organic molecules. 'Origins of life, v. 5, 1974.

Erdman G. G. a. Morris D. A. Geochemical correlation of petroleum. AAPG Bull., 1974, v. 58, N 11, pp. 2326—2338.

Espitalie J., Laporte L. et col. Methodes rapides de caractérisation des roches mères. Revue de l'Inst. Français du Pétrole, 1977, v. 22, N 1, pp. 23—42.

Hitchon B. Inert gases in Western Canadian natural gases. Journ. Canad. Petrol. Technol., 1963, v. 2, N 4, pp. 166—171.

Ho T. Y., Rogers M. A., a. oth. Evolution of sulfur compounds in crude oils. AAPG Bull., 1974, v. 58, N 11, pp. 2338—2348.

Hunt J. M. Distribution of Carbon in Crust of Earth. AAPG Bull., 1972, v. 56, № 11 pp. 2273-2277.

Hunt J. M. Distribution of Carbon as Hydrocarbons and Asphaltic compounds in sedimentary rocks. AAPG Bull., 1977, v. 61, N 1, pp. 100—104.

Joly D., Vasse L., Bordenave M. Application de methodes d'analyse physique a la recherche de parenté entre différents petroles du Moyen-Orient. *Advances in Organic Geochemistry*, 1973, Ed. Technip, Paris, 1975.

Me Evan M. J. a. Phillips L. F. Chemistry of the Atmosphere. Arnold, London, 1975.

Müller E. P., May F., Stiehl G. Zur Isotopengeochemie des Stickstoffs und zur Genese stickstoffreicher Erdgase. *Zeitschrift für angewandte Geologie* Bd. 22, H. 7, 1976.

Rail H. T., Thompson C. J. a. oth. Sulfur compounds in crude oil. U. S. Bureau of Mines, Bull. 659. Wash., 1972.

Silverman S. R. Influence of petroleum origin and transformation on its distribution in sedimentary rocks. 8 th World Petroleum Congress, Preprints, Panel Discussion N 1, England, Norfolk, 1971, pp. 1—15.

Tissot B. et Pelet R. Nouvelles donnees sur les mecanismes de genese et de migration du petrole. 8 th World Petroleum Congress, Panel Discussion N 1, Norfolk, England, 1971, pp. 1-^20.

Tissot B. et Espitalié J. L'évolution thermique de la matière organique des sediments. *Revue de l'Inst. Français du Pétrole*, 1975, v. 30, N 5, pp. 743—777.

Tissot B. La genèse du pétrole. *La Recherche*, 1977, v. 88, N 77, pp. 326—334.

Wehner H. Crude oil chemistry and its relation to oil migration history of the Lower Saxony Basin (FRG). *Advances in Organic Geochemistry*, 1973. Ed. Technip, P., 1974.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию.....	• • 3
Предисловие к первому изданию.....	4
Введение	5

Г л а в а I

Геохимия углерода

§ 1. Свойства атома углерода.....	8
§ 2. Распространение углерода и его соединений в природе	9
§ 3. Круговорот углерода в пределах Земли . *	12
§ 4. Историческая геохимия углерода.....	15
§ 5. Геохимия изотопов углерода.....	17

Г л а в а II

Органическая геохимия

§ 1. Распространение органического вещества в природе.....	21
§ 2. Геохимия основных типов органических соединений.....	22
§ 3. О геохимии металло-органических соединений.....	28
§ 4. Историческая органическая геохимия.....	29
§ 5. Органическая космохимия	31

Г л а в а III

Геохимия дисперсных органических веществ в стратиффере

§ 1. Количественное распределение органического вещества в стратиффере	35
§ 2. Состав концентрированных форм осадочных органических веществ (углей, горючих сланцев).....	36
§ 3. Состав дисперсных органических веществ в стратиффере. Нерастворимая фракция. Гуминовые кислоты.....	39
§ 4. Битумоиды	44
§ 5. Дисперсные углеводороды	50
§ 6. Превращения и дифференциация органических веществ в стратиффере	55

Г л а в а IV

Органическая гидрогеохимия

§ 1. Количественное распределение и состав органических веществ в подземных водах.....	64
§ 2. Жидкие углеводороды, растворенные в подземных водах	67
§ 3. Происхождение и превращения органических веществ, растворенных в подземных водах.....	69
{ 4. Об органической составляющей горных («норовых») растворов . .	70

Г л а в а V

Химический состав нефтей

§ 1. Элементный и изотопный состав нефтей.....	72
§ 2. Групповой и индивидуальный химический состав нефтей ...	74
§ 3. О методах исследования углеводородного состава нефтей	79
v* § 4. Неуглеводородные компоненты нефтей .y. rf.....	84
§ 5. Смолы и асфальтены..... "Г-...з..."	94
§ 6. Закономерности в химическом составе нефтей.....	96
§ 7. О некоторых физических параметрах нефтей.....	98

Г л а в а VI

Геохимические закономерности изменения нефтей

* в пространстве и времени

Э-§ 1. Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий	101
§ 2. Температурные условия — важнейший фактор формирования и изменения состава нефтей.....	111
§ 3. О палеогеотермической характеристике условий формирования углеводородного состава нефтей.....	116
§ 4. Геохимические процессы изменения и превращения нефтей. Тер-мокаталитические превращения	119
* § 5. Окисление нефтей.....	127
/s § 6. Осернение нефтей.....	131
§ 7. Дифференциация (физическое фракционирование) нефтей при миграции и в залежах.....	134

Г л а в а VII

Геохимия эпинафтидов

Г л а в а VIII

Некоторые геохимические аспекты генезиса и превращения нефтей

§ 1. Сходство состава нефтей с составом живого вещества и сингенетич-ных биогенных компонентов осадочных толщ.....	145
§ 2. Геохимические превращения компонентов живого вещества в угле-водороды и другие компоненты нефтей.....	155
* § 3. О геохимической классификации нефтей . yC.....	162

Г л а в а IX

Химическое воздействие нефти и других органических веществ на минеральную среду

§ 1. Геохимические изменения минеральной части осадков и пород	165
§ 2. Геохимические изменения минерализации вод.....	161>

Г л а в а X

Общая геохимия газов

§ 1. Основные понятия о газах Земли.....	172
§ 2. Геохимия газов атмосферы и гидросферы.....	181
§ 3. Геохимия газов стратисферы.....	188
§ 4. Геохимия газов вулканов и магматических пород.....	199

Г л а в а XI

» Геохимия газов нефтяных и газовых месторождений

г § 1. Химический состав газов в нефтяных и газовых месторождениях	205
§ 2. Геохимические закономерности распределения разных по составу газов в залежах.....	207

§ 3. Геохимические процессы формирования состава газов в залежах	
§ 4. Геохимические процессы разрушения и рассеивания газовых скоплений	
■ § 5. Газорастворенные нефти (конденсаты).....	

Г л а в а XII

Нсфтегазопоскoвoя геoxимия

§ 1. Геохимические исследования при оценке перспектив поисков нефти и газа.....	
§ 2. Геохимические исследования при поисках залежей нефти и газа .	
§ 3. Геохимические критерии прогнозной оценки качества нефтей и газов	
-§ 4. О геохимической корреляции разрезов по составу нефтей	

Г л а в а XIII

Нефтегазoпрoмыслoвaя геoxимия

§ 1. Изменения свойств нефтей и газов в процессе разработки залежей	
§ 2. Использование нефтегеохимических данных при изучении геологического строения и условий нефтеносности месторождения	
§ 3. Использование нефтегазoгеoxимических материалов при решении вопросов разработки залежей нефти.....	

• Г л а в а XIV

Некoтoрые другие oбласти приложeния геoxимии нефти и газа

§ 1. Геохимические критерии поисков полезных ископаемых — спутников нефти и газа.....	
■ § 2. Газoгеoxимические исследования при поисках различных полезных ископаемых и геологических съемках.....	
§ 3. Геохимия газов и прикладные вопросы гидрологии и агрономии	
Зaключение	
Список основной литературы	
Список дополнительной литературы.....	

ИБ № 2108

АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ КАРЦЕВ

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Редактор издательства *Н. А. Тарусова*
Переплет художника *С. Н. Голубева*
Художественный редактор *В. В. Шутько*
Технические редакторы *Б. А. Илясова,*
О. Ю. Трепенко
Корректор *Р. Я. Ускова*

Сдано в набор 20.01.78.
Подписано в печать 18.04.78.
Т-07840. Формат 60 X ЭО^{1/4}. Бумага № 2.
Гарнитура обыкн. Печать высокая.
Печ. л. 17,50. Уч.-изд. л. 18,82.
Тираж 3900 экз. Заказ 775/6966-7, Цена 90 коп.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19.

Ленинградская типография № 6
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете Совета Министров СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, Ленинград, Московский пр., 91.