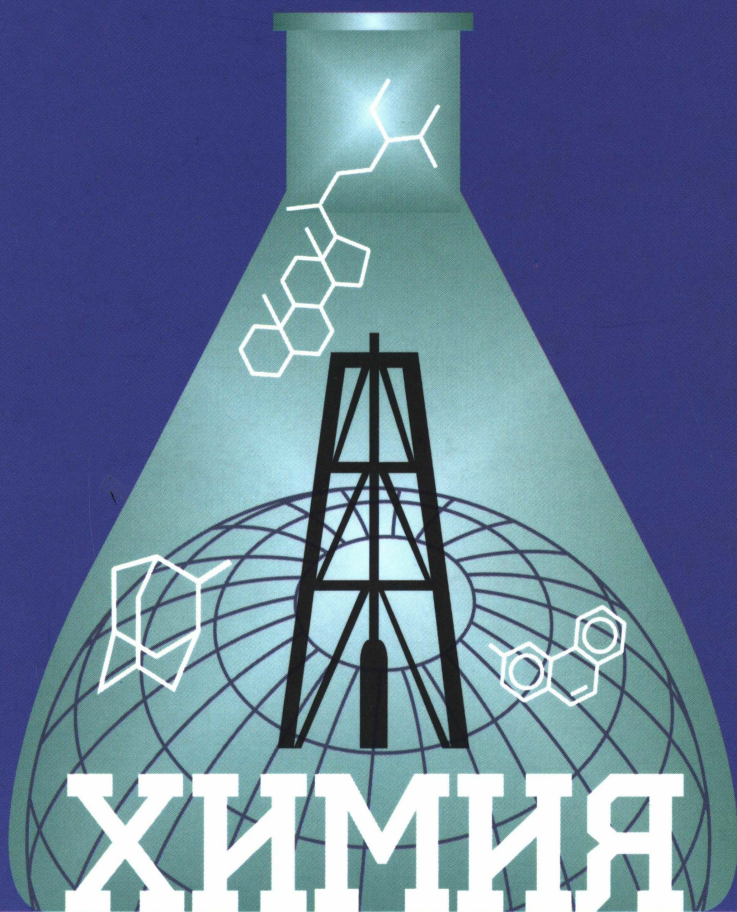


Е.В. Соболева
А.Н. Гусева



ХИМИЯ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ



Издательство
Московского университета

**Е.В. Соболева
А.Н. Гусева**

ХИМИЯ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

**Допущено УМО по классическому
университетскому образованию в качестве учебника
для студентов, обучающихся по направлению 020300
«Геология» и по специальности 020305
«Геология и геохимия горючих ископаемых»**



**Издательство
Московского университета
2010**

УДК 550.4:552.578.2
ББК 26.343
С54

Публикуется по решению редакционно-издательского совета
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова

Рецензенты:

доктор геолого-минералогических наук *М.К. Иванов*;
кандидат геолого-минералогических наук *Т.А. Кирюхина*;
кандидат химических наук *В.В. Мальцев*

Соболева Е.В., Гусева А.Н.

С54 **Химия горючих ископаемых: Учебник/Е.В. Соболева, А.Н. Гусева. — М.: Издательство Московского университета, 2010. — 312 с. ISBN 978-5-211-05559-9**

В учебнике охарактеризованы органогенные элементы (углерод, водород, кислород, азот и сера), аллотропные модификации природных соединений углерода, состав живого вещества биопродуцентов — высшей растительности, фито- и зоопланктона, бактерий. Основная часть посвящена описанию свойств и состава горючих ископаемых: природного газа, нефти и нафтидов, бурых и каменных углей, антрацитов, сапропелитов, горючих сланцев. Дано представление об аналитических методах исследования их свойств и состава. Прослежена связь молекулярного состава живого вещества с составом каустобиолитов — хемофоссилий и их предшественников для геохимической интерпретации аналитических данных. Рассмотрены вещественные и генетические классификации каустобиолитов. Представлен обзор современных методов интерпретации данных молекулярного состава нефти.

Для студентов, магистрантов, аспирантов, обучающихся по направлению 020300 «Геология нефти и газа», специальности 020305 «Геология и геохимия горючих ископаемых» на геологических факультетах вузов.

УДК 550.4:552.578.2
ББК 26.343

ISBN 978-5-211-05559-9

© Соболева Е.В., Гусева А.Н., 2010
© Издательство Московского университета, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Основной задачей курса «Химия горючих ископаемых» является ознакомление с составом вещества природных газов, нефтей, каменных углей, их предшественников в биосфере и продуктов изменения в различных обстановках земных недр.

Информация о веществе, возможных способах его образования и оценка значимости необходимы, с одной стороны, для понимания фундаментальных проблем генезиса и формирования скоплений горючих ископаемых, а с другой — для использования данных о составе для решения конкретных задач поиска, разведки и рациональной эксплуатации промышленных залежей.

Предметом изучения геохимии горючих ископаемых является вещество, объектами — природные горючие ископаемые, их предшественники и продукты изменения в недрах. Методы исследования те же, которые используют в органической химии для определения свойств и состава сложных смесей и растворов на разных аналитических уровнях. Специфика объектов и методов их изучения — возможные состояния и особенности состава горючих ископаемых в конкретных термобарических и минеральных условиях недр.

В истории развития представлений о составе горючих ископаемых можно выделить несколько этапов. С XVIII — начала XIX вв. считалось, что вещества, способные гореть, пропитаны особой материей — флогистоном. Сами объекты характеризовались так называемыми органолептическими (цвет, вкус, запах, консистенция и др.) или физическими (плотность, плавкость, плавучесть и др.) свойствами.

Первым аналитическим приемом, сохранившим свое значение до наших дней, был элементный анализ, который стали применять с конца XVIII в. Его результаты заставили ученых обратить внимание на то, что вещество живой природы и горючих ископаемых состоит из одних и тех же элементов, которые были объединены термином “биогенные”. М.В. Ломоносов в 1762 г. предполагал прямую связь угля и нефти с остатками отмерших организмов и возможность образования нефти из угля под влиянием “подземного жара”. Известный естествоиспытатель того времени Бюффон писал: “Нефть, пет-

роль, асфальт, горная смола, янтарь, серая амбра, гагат, каменный уголь, одним словом, все битумы первоначально происходят от растительных и животных веществ, измененных действием минеральных тел (кислот)”. Таким образом, уже первая аналитическая информация положила начало теоретическим представлениям о генезисе горючих ископаемых на Земле.

К середине XIX в. были созданы новые отрасли геологии, химии, минералогии, появились более современные методы изучения состава и состояния вещества, сформировалась наука “Органическая химия”, базирующаяся к тому времени на сведениях о разных веществах, основой которых служит углерод, и получившая теоретическое обоснование благодаря теории строения А.М. Бутлерова. Объектом изучения стали продукты сухой перегонки древесины и каменного угля, дистилляты нефти, природные растительные и ископаемые смолы. Разделение смесей проводилось в основном путем разгонки на фракции по границам температур кипения или раскристаллизацией по температурам плавления.

Нефть и уголь стали служить сырьем для получения целых классов новых органических соединений. В частности, из нефти были выделены и впервые охарактеризованы полиметиленовые углеводороды (циклоалканы), названные В.В. Марковниковым *нафтенами*.

В установлении строения органических соединений, в том числе и углеводородов, преобладали химические методы (нитрование, хлорирование, окисление), а идентификация проводилась по сходству элементарных физических констант (плотность, температуры кипения и плавления, показатель преломления) с учетом элементного анализа. На базе этих сведений, как писал В.И. Вернадский, были высказаны и логически разработаны все мыслимые решения вопроса о генезисе нефти, “...не как конкретного явления, а как абстрактной задачи, ибо все решения и теории стояли далеко от более строгого изучения самого явления, самой нефти”. Это высказывание как бы подытоживает первый этап изучения нефти и других горючих ископаемых. В генетическом плане были сформулированы “органическая теория” происхождения нефти, которой пользовались многие исследователи, “космическая теория” В.Д. Соколова, полагающая взвездной характер нефти, “неорганическая теория”, считавшая ответственными за образование нефти процессы синтеза нефтяных компонентов в глубоких недрах из простейших земных соединений — воды, углеродсодержащих газов и карбидов металлов.

Теоретическое обоснование таких возможностей дали, с одной стороны, Д.И. Менделеев (карбидная гипотеза), с другой — работы по каталитическому синтезу углеводородов из оксида углерода и водорода, начатые еще в XIX в. и получившие промышленное технологическое воплощение в 1936 г. в виде так называемого “синтеза Фишера и Тропша”.

Развитие “органического” направления следует в это время связывать с именем В.И. Вернадского, который рассматривал горючие ископаемые как временное выпадение углеродистых соединений из общего круговорота углерода в природе. Одним из обязательных звеньев этого цикла было живое вещество, под которым понималась вся совокупность соединений, входящих в состав живых организмов. Аналитическая сторона исследования вещества горючих ископаемых этого периода сводилась в основном к информации об элементном, фракционном и групповом составе. Под последним понималось разделение сложных смесей на группы, близкие по некоторым аналитическим свойствам (растворение, сорбция и др.). Первый этап продолжался до конца 20-х гг. XX в., который завершился рядом “итоговых документов” в виде монографий, публиковавшихся в первой четверти века: Г. Гефер “Нефть и ее производные”, изданная на русском языке в 1908 г., Г.Л. Стадников “Происхождение угля и нефти”, Н.А. Орлов, В.А. Успенский “Минералогия каустобиолитов” и многие другие, а также более поздние работы, базирующиеся еще на “домолекулярном” материале: А.Ф. Добрянский “Геохимия нефти”, В.С. Веселовский “Химическая природа горючих ископаемых” и др.

В 1925 г. в Американском Нефтяном Институте начались планомерные работы по изучению состава нефти, где в первую очередь велись исследования в направлении новых методов, позволявших быстро получать информацию о составе с различной степенью детальности, используя небольшие по объему пробы. Основные результаты начали публиковать в 50-х гг. Последующее внедрение этих методов вызвало “взрыв” новой информации по множеству объектов. Направленность американской школы шла по линии изучения молекулярного состава. В эти же годы голландские ученые активно развивали “статистические” методы подхода к изучению вещества, используя зависимости физических свойств и химического состава, что вылилось в так называемый “структурно-групповой анализ”, используемый и в настоящее время для сопоставления состава разных нефтей и других углеводородных смесей и растворов.

Особенностью элементного анализа второй половины XX в. стало внедрение методов разделения и идентификации изотопов, в первую очередь углерода, затем серы, кислорода и других элементов, связанных с горючими ископаемыми. Особенность изучения состава органических соединений — фиксация внимания на строении молекул индивидуальных соединений, в том числе с учетом стереоизомерии. Особенность выбора объектов — систематическое изучение органического вещества, фоссилизированного в породах, а затем и особенностей состава некромы живых организмов и ее изменений на стадии современного осадка и на различных уровнях фоссилизации. В настоящее время двумя параллельными линиями идет как изучение мономолекулярных составляющих горючих ископаемых и их предшественников, так и полимерных форм живого вещества и геополимеров пород, так называемого *керогена*.

Итогом второго этапа изучения вещества интересующих нас объектов следует считать установление их молекулярных особенностей, подчеркнувших безусловную связь горючих ископаемых с живым веществом, а также появление новых возможностей:

1) осуществления корреляционного анализа нефть (уголь)—вещество предшественников, нефть—нефть, слежения направления миграции по изменению состава;

2) проведения принципиальной оценки нефтегазоматеринского потенциала пород;

3) суждения о возможных химических превращениях на различных этапах геохимической истории горючих ископаемых.

Использование сведений о молекулярном составе горючих ископаемых, и в первую очередь нефти, особенно полициклических насыщенных и ненасыщенных углеводородом (УВ), для геолого-геохимической интерпретации называется *биомаркерным анализом*. С каждым годом детализация молекулярного состава возрастает, методы интерпретации становятся обязательными как для обоснования качества органического вещества (ОВ) нефтегазоматеринских толщ, так и для вторичных изменений нефти в залежи.

Если этот этап в какой-то мере можно назвать “этапом детализации”, а это направление несомненно будет развиваться и дальше, можно рассчитывать, что в будущем появятся методы, позволяющие изучать горючие ископаемые как единые системы природных растворов, разных по агрегатному состоянию, особенностям растворителя и растворенных веществ, их физико-химической сущности (истинные и коллоидные растворы, эмульсии, суспензии, агрегаты

и др.) и взаимодействию как между растворами, так и с вмещающей их минеральной средой. Развиваются представления о так называемых нефтяных системах и молекулярных взаимодействиях в них с образованием сложно построенных структурных единиц. Исследования показывают, что в различных термобарических условиях, как недр, так и поверхностных, при одном и том же составе по типу раствора состояние нефтяной системы может быть различным. Эти обстоятельства необходимо учитывать как при опробовании, разработке, транспортировке, так и при переработке и использовании нефти и нефтепродуктов.

Любому специалисту, связанному с поисками и разведкой горючих ископаемых, необходимо понимать, как получают информацию о составе интересующего его объекта, и знать принципы использования этой информации для решения теоретических и практических задач.

Усвоение основ науки, изложенных в предлагаемом учебнике, надеемся, поможет студентам легче понимать научные публикации и правильнее использовать аналитическую информацию на конкретном объекте работы.

Раздел I

БИОСФЕРА, РОЛЬ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА В ФОРМИРОВАНИИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Весь животный, растительный, бактериальный мир Земли и вся среда жизни: атмосфера, особенно нижняя ее часть (тропосфера), гидросфера (моря, океаны, реки, озера, болота, подземные воды и др.), педосфера (почва), пелосфера (ил на дне водоемов) и большая часть стратисферы (оболочка осадочных горных пород, порожденных жизнью) — это *биосфера* — живая оболочка Земли.

Этот термин впервые был введен в 1875 г. Э. Зюссом, понимавшим ее как тонкую пленку жизни на земной поверхности. Однако особое значение биосферы в геохимии и геологии в целом было выяснено значительно позже, главным образом в работах В.И. Вернадского. Учение В.И. Вернадского о биосфере как высшем уровне организации живой материи представляет собой обобщение естественно-научных знаний видных отечественных и зарубежных ученых (А. Гумбольдта, Ч. Дарвина, Ч. Лайеля, В.В. Докучаева и др.) о неразрывной связи живой и неживой природы. Эти исследователи показали, что живые и неживые (косные) компоненты Земли взаимосвязаны и составляют единую систему.

Совокупность живых организмов В.И. Вернадский назвал *живым веществом* (ЖВ) биосферы. Он применил это понятие в совершенно новом для науки значении. По его мнению, понятия “жизнь”, “живое” неточны, они выходят за пределы науки в область философии и религии. В.И. Вернадский предложил использовать эмпирическое понятие “живое вещество”, которое рассматривается как *совокупность организмов, сведенных к их весу, химическому составу и энергии*. В таком понимании ЖВ однозначно и имеет количественные характеристики, его можно изучать, описывать, измерять. “По-

нимаемое таким образом ЖВ совершенно сравнимо с другими телами, имеющими значение в химии земной коры, — с минералами, горными породами и жидкостями” (Вернадский, 1960). Как совокупность ЖВ сравнимо по геологической деятельности с другими геохимическими факторами. Живое вещество является неотъемлемым компонентом биосферы, так как именно жизнедеятельность живых организмов — ведущий фактор преобразования поверхности планеты, основа существования самой биосферы. Преобразуя и аккумулируя солнечную энергию, ЖВ во все геологические эпохи влияло на химический состав земной коры, являясь мощной геохимической силой, преобразующей лик планеты. Кроме ЖВ в состав биосферы входят и другие компоненты: *неживое биогенное вещество*, образованное современным ЖВ и древним (продукты жизнедеятельности организмов, их ископаемые остатки, горючие ископаемые и другие осадочные породы), *косное вещество*, в создании которого ЖВ не участвует (газы, твердые частицы, водяные пары, выбрасываемые вулканами, гейзерами и др.), *биокосное вещество*, создаваемое одновременно живыми организмами и косным веществом (почва, стратифера, вода обитаемых водоемов и др.).

Границы биосферы определяются условиями существования жизни: достаточным количеством воды, минеральных веществ, кислорода, углекислого газа, благоприятным температурным режимом, степенью солености воды в водоемах, уровне радиации и др. Верхняя граница ограничивается озоновым слоем (коротковолновые излучения с длиной волны меньше 1600 \AA (160 нм) смертельны для организмов), нижняя граница очень неровная, поскольку биосфера включает гидросферу суши и Мирового океана, проникает в литосферу на 3–4 км. Биосфера существовала на протяжении почти всей геологической истории Земли, поэтому нижняя граница сопрягается с областью “*былых биосфер*” — так В.И. Вернадский назвал стратиферу. Биосфера непрерывна: участков, длительное время или постоянно свободных от жизни, в пределах биосферы нет. Различные виды организмов находят в областях, которые раньше было принято считать безжизненными. Вершины высоких гор, центральные части пустынь, льды Арктики, глубины океанов оказались населенными тысячами организмов. Лишь кратеры вулканов, потоки неостывшей лавы и, может быть, некоторые замкнутые водоемы со слишком высокой концентрацией солей и кислот действительно можно считать безжизненными, но и то временно. Организмы в длительной борьбе за существование приспособились к жизни в

разнообразных условиях: в течение геологических эпох они завоевали и заселили всю область, которую теперь называют биосферой.

В последнее время изучение микрофлоры подземных вод нефтяных месторождений показало, что на глубинах, доступных для бурения, в основном 3000 м (иногда даже более 5000 м), существует разнообразная уникальная и активная бактериальная жизнь. Границы существования бактерий расширены до глубин 6–7 км (Mashel, Foght, 2000). Введено специальное понятие “*глубинная, или подповерхностная, биосфера*”, которую разделяют на три зоны: верхнюю, среднюю и глубинную. Границу между верхней и средней проводят на глубинах 600–1000 м, куда проникают метеорные воды, содержащие растворенный кислород. Считается, что попадание бактерий в разные зоны происходит разными способами (Корженевская, Запольнова, Гусев, Соколов, 2002).

В верхней подповерхностной зоне обнаружены почти все микроорганизмы (МО), типичные для поверхностной зоны, которые включают более 9000 штаммов бактерий, грибов и дрожжей. Природные источники микроорганизмов средней и глубинной зон, за исключением тех случаев, когда они попадали в залежи с поверхности в процессе бурения скважин, являются темой горячих дискуссий.

Распространение активных бактерий зависит от раскрытости залежи, запечатанные залежи с хорошей крышкой должны быть стерильны. Многочисленные свидетельства обнаружения МО в условиях неразрабатываемых нефтяных пластов противоречат этому. На больших глубинах МО были обнаружены как в пластовых законтурных водах нефтяных залежей, так и в нефти.

Некоторые исследователи считают, что бактериальная жизнь возникла и эволюционировала на больших глубинах земной коры, где физико-химические условия не менялись благодаря гидрогеологическому режиму. Микроорганизмы, находящиеся в средней и глубокой зонах глубинной биосферы, представляют собой *реликтовые сообщества*, которые заселяли осадки и породы ко времени их погружения и могли сохраниться в нефти со времени ее генерации.

Согласно другой точке зрения, после захоронения нефтематеринских пород (НМП) и до момента вторичной миграции нефти, т.е. до появления в них водообмена, бактериальная жизнь должна была затухнуть, т.е. бактерии впали в анабиоз. Исследователи полагают, что условия для новой вспышки жизни в НМП, как и во всем разрезе осадочных пород, могли возникнуть при активных тектонических движениях, когда появляются трещины и разломы, что при-

водит к водообмену, способствующему вспышке жизнедеятельности микроорганизмов глубинных зон, которых можно рассматривать как аборигенов. В результате жизнедеятельности МО трещины залечиваются кальцитом, прекращается водообмен и возникает повторное замирание жизни. Таким образом, жизнедеятельность *аборигенной микрофлоры* характеризуется цикличностью. Имеется ряд свидетельств, косвенно подтверждающих наличие аборигенной микрофлоры, например: наличие термофильных сульфатредуцирующих бактерий в высокотемпературных водах фундамента месторождения “Белый тигр” (Вьетнам); наличие галофильных архей в пластовых водах Бондюжского нефтяного месторождения. Для жизнедеятельности галофильных бактерий необходима высокая минерализация вод. Трудно предположить, что жизнеспособные МО были занесены в нефтяной пласт из нагнетательных скважин, где использовалась пресная речная вода, минерализация которой значительно ниже уровня солености для экстремальных галофильных архей. Авторы допускают возможность сохранения жизнеспособных клеток в течение 100 млн лет и более в нефтесодержащих экосистемах с высокой минерализацией пластовых вод. Нефтяные пласты, как правило, почти не содержат свободного кислорода, поэтому биоценозы аборигенной микрофлоры представлены анаэробными бактериями.

В пластовых водах и нефти из фонтанирующих скважин микрофлору обнаруживают путем выращивания ее на специфических средах. При бурении разведочных и эксплуатационных скважин численность бактерий значительно возрастает, что указывает на загрязнение пластовых вод *аллохтонной микрофлорой*.

Количество ЖВ составляет около 0,001% массы земной коры, из них большая часть — это планктон. Живое вещество распространено в биосфере крайне неравномерно: на суше пространства, густо заселенные организмами (тропики и субтропики), чередуются с менее заселенными территориями (пустыни, высокогорья), в океане ЖВ достигает наибольшей концентрации в шельфовых районах, при этом биопродуктивность приполярных водоемов (Баренцево, Берингово моря) выше, чем экваториальных. В.И. Вернадский выделял две формы концентрации ЖВ: *жизненные пленки*, занимающие огромные пространства (планктонная и донная пленки морей и океанов) и *сгущения жизни*, свойственные для небольшой территории (озера, прибрежные отмели, рифы). Для остальной части биосферы характерно разрежение ЖВ.

ЖВ выполняет в биосфере важнейшие биохимические функции, одна из которых — концентрирующая, проявляется в способности живых организмов накапливать различные химические элементы. Благодаря концентрирующей функции образовались залежи мела, известняка, торфа, угля, нефти, серы и др. Таким образом, живые организмы являются мощной геохимической силой, они регулируют состав газовой оболочки Земли, образование почв, залежей горючих ископаемых. Количество вещества, проходящего в геохимической истории Земли через организмы, поражает величиной. Считают, что в течение 13 лет организмы пропускают через себя такое количество углерода, которое в 10 раз превышает все его содержание в земной коре. Однако нельзя забывать, что эти процессы происходят на Земле многие миллионы лет. Организмы при жизни совершают огромную геохимическую работу, перемещая химические атомы, создавая новые соединения. Для представления о масштабе этой работы можно обратиться (как это делал В.И. Вернадский) к скорости размножения организмов. Некоторые бактерии размножаются делением клетки через каждые 22 минуты, т.е. 64 раза в сутки. При благоприятных условиях потомством одной такой бактерии можно было бы покрыть одним слоем поверхность всей Земли через 36 часов. Другой пример, океаны занимают $\frac{2}{3}$ поверхности Земли, если создать благоприятные условия для жизни, то поколения одной бактерии заполнили бы их за четверо суток, а пятнадцатисантиметровый слой почвы на площади 1 га содержит в среднем 5 т живого вещества.

Специфической чертой биосферы как особой оболочки Земли, является непрерывно происходящий в ней круговорот веществ, с которым связана миграция химических элементов (С, Н, О, N, P, S, Fe, Mg, Mn, Cu, Zn, Ca, Na и др.), их биогенные циклы. Атомы химических элементов множество раз проходят через живое вещество. Например, кислород атмосферы оборачивается через ЖВ за 2000 лет, углекислый газ — за 200 (300) лет, вся вода биосферы — за 2 млн лет. В целом биосфера представляет собой саморегулирующуюся динамическую открытую систему со своим “входом” (поток солнечной энергии, поступление элементов из косной материи) и “выходом” (часть вещества уходит из круговорота на длительное время в геологические сферы). Организмы тесно связаны с окружающей средой, которая определяет условия их существования. Биосферу как область обитания живых организмов можно подразделить на более мелкие уровни организации живой материи — множество экологи-

ческих систем (экосистем), или *биогеоценозов*, — совокупность популяций разных видов, населяющих определенную территорию или акваторию и связанных потоками энергии вещества. Механизм взаимодействия живого и косного веществ состоит в вовлечении неорганической материи в сферу жизни, в ее превращении в ЖВ и возвращении в прежнее неорганическое состояние. Поэтому в любой экосистеме можно выделить по типу питания три функциональные группы организмов: продуценты, консументы и редуценты. *Продуценты* — живые организмы, производящие ЖВ из неживого, — автотрофы, например зеленые растения. *Консументы* или потребители — организмы, использующие органическое вещество (ОВ) продуцентов — гетеротрофы. *Редуценты* — грибы и бактерии, превращающие ОВ в минеральное, разлагая остатки мертвых организмов как продуцентов, так и консументов. Продукты минерализации вновь используются продуцентами. Эти группы организмов существуют во всех наземных и водных экосистемах, в них входит множество популяций, и только тесное взаимодействие всех трех групп обуславливает функционирование экосистемы. В свою очередь экосистему можно разделить на более мелкие подразделения — видовой, организменный, органный, тканевый, клеточный и самый низший уровень, входящий во все вышеперечисленные как структурная единица, — *молекулярный*. Клетки многоклеточных организмов входят в состав тканей, две или несколько тканей образуют орган. Многоклеточный организм, состоящий из тканей и органов, в то же время является элементарной единицей биологического вида. Взаимодействующие между собой виды составляют сообщества или экологическую систему, которая в свою очередь является подразделением биосферы. Любая живая система, как бы сложно она ни была организована, проявляется на уровне функционирования биологических макромолекул — биополимеров. С этого уровня начинаются важнейшие процессы жизнедеятельности организма: обмен веществ и превращение энергии, передача наследственной информации и т.д. Рассмотрение организации живой материи начинается с выяснения строения и свойств органических молекул. Поэтому очевидно, что изучение ЖВ необходимо начинать с биомолекул.

ГЛАВА 1

ОРГАНОГЕННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Горючие ископаемые, к которым относятся нефти и различные их производные (дериваты — нафтиды), торф, каменные угли, антрацит, горючие сланцы, горючие природные газы, содержат в своем составе те же элементы (углерод, водород, кислород, азот, серу и фосфор), что и вещество живых организмов, поэтому их часто называют *биогенными*, или *биофильными*, или *органогенными*. Наиболее распространенными в живых организмах (в порядке убывания числа атомов) являются четыре элемента (водород, углерод, кислород и азот), на долю которых приходится более 99% как массы, так и числа атомов, входящих в состав всех живых организмов. Кроме них в значительных количествах в живых организмах могут концентрироваться еще 20–22 химических элемента.

Прежде чем перейти к изучению состава вещества горючих ископаемых, необходимо вспомнить об основных свойствах и особенностях органогенных элементов.

УГЛЕРОД (лат. *Carboneum*) — главный элемент, входящий в состав всех горючих ископаемых, кроме серы. И хотя кларк углерода в земной коре составляет всего 0,23% по массе, а по распространенности углерод занимает лишь 11 место, горючие ископаемые являются его концентраторами (в нефтях содержание углерода достигает 86%, в углях — 60–95%, в нафтидах — 99%). В живом веществе углерода до 18% ($5 \cdot 10^{11}$ т), в почвах 2%, в чистом известняке 12%. Углерод, входящий в состав органических соединений, обозначают $C_{\text{орг}}$ или $C_{\text{нк}}$ (некарбонатный). В осадочных породах отношение $C_{\text{карб}}/C_{\text{орг}} = 4$, т.е. углерода в карбонатах в четыре раза больше, чем в органических соединениях.

По распространенности в космосе углерод занимает третье место после водорода и гелия. В межзвездном пространстве установлено наличие радикалов ($\equiv\text{CH}$, $-\text{CN}$, $-\text{C}_2$), они же характерны и для планет, на которых также зафиксированы радикалы ($-\text{CO}$ и $-\text{C}_3$). Атмосфера Марса и Венеры богата CO_2 , а планеты-гиганты Юпитер, Сатурн, Уран и Нептун содержат CH_4 . В хондритах метеоритов обнаружены различные смеси органических соединений (битумоподобные высокомолекулярные вещества).

СТРОЕНИЕ АТОМА И СВОЙСТВА. Углерод — химический элемент IV группы, второго периода периодической системы Менделеева, атомный номер 6, атомная масса 12,011. Дробное значение атомной массы обусловлено наличием на Земле двух стабильных изотопов ^{12}C (98,9%) и ^{13}C (1,10%) и одного радиоактивного ^{14}C (в воздухе его около $2 \cdot 10^{-10}\%$) с периодом полураспада 5730 лет. Радиоактивный изотоп углерода образуется в атмосфере из азота под воздействием космических лучей и может быть встречен в объектах, возраст которых не превышает 70 тыс. лет. Например, удалось определить возраст различных стадий Валдайского оледенения — 11 200 лет, что соответствует датам истории древнего Египта. Искусственно получен существующий на Солнце радиоактивный изотоп ^{11}C с периодом полураспада 20,3 месяца.

Фракционирование изотопов углерода происходит в результате химических и биохимических процессов. Фотосинтез приводит к значительному обогащению легким изотопом ^{12}C , карбонатообразование ведет к смещению в сторону “утяжеления”, т.е. к повышению относительного содержания ^{13}C .

Для характеристики изотопного состава исследуемых объектов принято использовать величину $\delta^{13}\text{C}$:

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

где в качестве стандарта используется эталон PDB — углерод карбоната кальция белемнита (*Belimnitella Americana*) позднемелового возраста из формации PD (Тугаринов, 1978). В стандарте отношение $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = 1123,72 \cdot 10^{-5}$. Со знаком плюс $\delta^{13}\text{C}$ соответствует избытку, а со знаком минус — дефициту тяжелого изотопа по сравнению со стандартом. Для морских известняков характерны значения $\delta^{13}\text{C}$ от +4,5 до -5,1‰. Обычный изотопный состав углерода ЖВ не превышает -12‰. Максимального развития процесс “облегчения” углерода достигает в каустобиолитах. Так, изотопный состав углей колеблется от -22 до -27‰, нефтей, образовавшихся из ОВ морского генезиса, $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$, континентального от -30 до -35)‰, природного газа от -40 до -75‰, главным образом за счет углерода присутствующего в нем метана. Причиной такого изотопного состава углерода в метане является микробиологическое фракционирование.

Следует отметить, что компоненты нефти также различаются по изотопному составу углерода. Если для нефтей среднее значение

$\delta^{13}\text{C} = -29\text{‰}$, то для насыщенных УВ -31‰ , для ароматических -28‰ , для смол -26‰ . Такое распределение изотопов по группам отображает различные типы связей в молекулах компонентов нефти и состав предшественников в ЖВ. В последнее время проводятся исследования изотопного состава углерода отдельных молекул нефти, в которых, например, изотопный состав углерода биогопана отличается от такового в нефтяном гопане.

С увеличением температуры в земных недрах, где присутствует большое количество метана, между углеродом метана и углекислого газа протекает обменная реакция. При этом, чем выше температура, тем больше будут выравниваться содержания изотопов в обоих соединениях, тем тяжелее становится метан. Глубинный метан тяжелее биогенного. Однако широко распространенные метаноокисляющие микроорганизмы в первую очередь используют метан с изотопом ^{12}C и, следовательно, за счет их метаболизма может происходить обогащение ^{13}C метана любого происхождения. Это следует учитывать при геохимической интерпретации.

В органической геохимии соотношение изотопов используется для решения генетических вопросов, а также для корреляции ОВ—нефть, нефть—нефть.

Углерод всегда 4-валентен (либо $+4$, либо -4). В соединениях с неметаллами он электроположителен, с металлами — отрицателен. Весьма немногочисленны соединения, где валентность углерода отлична от 4. Известно только одно соединение CO , где углерод формально кажется 2-валентным, однако атомы C и O связаны 3-ковалентной поляризованной связью и структурная формула имеет вид $\text{O}^+ \equiv \text{C}^-$. В большинстве органических молекул связь углерод—углерод или углерод—другой элемент ковалентная.

Для углерода характерны уникальные химические свойства, фундаментальные для жизни. Почему же именно углерод стал основой всего живого? Ответ на этот вопрос неоднозначен. Во-первых, углерод способен образовывать стабильные, прочные ковалентные связи как с углеродными атомами, так и с атомами других элементов, образуя стабильные цепи и кольца, $\text{C}-\text{C}$ связи можно рассматривать как углеродный скелет органических соединений. Ни один из элементов не имеет такой способности к усложнению строения молекул, как углерод. Во-вторых, углерод способен соединяться с большинством элементов. В-третьих, связь атомов углерода между собой и с другими элементами, входящими в состав органических соединений, может разрушаться под действием некоторых **природных** факторов (микро-

биологического, окислительного, температурного и др.). Это уникальное сочетание свойств обеспечивает большое разнообразие природных органических молекул, которое проявляется в размерах молекул, определяемых их углеродным скелетом, в химических свойствах, которые зависят от присоединенных к углеродному скелету других элементов и функциональных групп, а также от степени насыщенности скелета, и, наконец, в различной форме молекул, определяемой их геометрией в пространстве, т.е. углами связей. В настоящее время известно более 15 млн органических и всего около 500 тыс. неорганических соединений всех элементов.

Элементарный углерод образует четыре аллотропные модификации. *Аллотропия* — это способность некоторых химических элементов существовать в виде двух или нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам. Термин предложен Й. Берцелиусом в 1841 г. На Земле известно более 400 аллотропических разновидностей простых веществ. Единой причины существования аллотропических соединений нет. В молекулах таких модификаций может содержаться разное число атомов, как, например, у кислорода и озона, либо атомы образуют разные кристаллические решетки, как у графита и алмаза. Больше всего аллотропических модификаций (шесть) у плутония, которые имеют разные кристаллические решетки и последовательно переходят одна в другую при повышении температуры от 0 до 640°C.

Алмаз — неорганический пространственный полимер — кристаллическая форма углерода. Кристалл алмаза любого размера может рассматриваться как одна молекула. В кристалле алмаза все атомы углерода ковалентно связаны. По твердости алмаз превосходит все природные и все (кроме нитрида бора) искусственные материалы. Твердость по разным граням алмаза несколько отличается, что позволяет обрабатывать алмазы алмазной крошкой.

Графит — полимер плоскостной структуры. В кристалле графита атомы углерода, лежащие в одной плоскости, связаны в правильные шестиугольники, которые, соединяясь общими гранями, образуют плоскости-пачки. Связи между углеродными атомами разных пачек непрочны. Расстояние между плоскостями в 2,5 раза больше, чем между атомами углерода в одной плоскости. Слои соединяются между собой не химическими связями, а силами межмолекулярного взаимодействия, поэтому даже небольшого усилия достаточно, чтобы расщепить эти плоскости на чешуйки. Труднее разрушить связь между атомами углерода в одной плоскости, что объясняет вы-

сокую химическую стойкость графита. На него не действуют даже горячие кислоты и щелочи, за исключением концентрированной азотной кислоты. Графит имеет высокую термостойкость (до 3600°C), является хорошим проводником тока.

Карбин — линейный полимер, существующий в двух формах, отличающихся характером и чередованием химических связей. Атомы углерода соединены в линейную цепочку чередующимися одинарными и тройными связями ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$). Был получен в 60-е гг. советскими химиками А.М. Сладковым, В.И. Касаточкиным, Ю.П. Кудрявцевым. Карбин представляет собой черный мелкокристаллический порошок, обладает полупроводниковыми свойствами, под действием света в нем увеличивается электропроводность. Для карбина характерно необычное свойство — при соприкосновении его с кровью не образуется тромбов, что используется при изготовлении искусственных органов и тканей, поверхность которых покрывают тонким слоем этого полимера.

Разновидностью карбина является *поликумулен*, который отличается характером связей. Все атомы в его молекуле соединены двойной связью ($=C=C=C=$). Сейчас известно более восьми линейных полимеров, все они называются карбинами.

Фуллерен был обнаружен в спектрах красных звезд и лишь совсем недавно синтезирован в лаборатории. Атомы углерода в фуллерене соединены в пятичленные и шестичленные циклы, которые образуют сферическую поверхность (C_{60}) в виде футбольного мяча. Позже получены и другие соединения, например (C_{70}), с формой мяча для регби. Впоследствии фуллерен был найден в шунгите. Он представляет собой черный кристаллический порошок, обладает самой низкой плотностью ($1,65 \text{ г/см}^3$) из всех аллотропных модификаций углерода.

КРУГОВОРОТ УГЛЕРОДА В ПРИРОДЕ. Углерод, как и все биогенные элементы, является циклическим элементом, т.е. он энергично мигрирует и накапливается в биосфере. Исключительная роль углерода определяется не его кларком и интенсивной миграцией, а в первую очередь тем, что он является аккумулятором солнечной энергии. В ходе круговорота углерода этот аккумулятор “разряжается”, обогащая биосферу свободной энергией (рис. 1).

Все многообразие органического мира по источникам материала для построения их тела можно подразделить на две большие группы: автотрофные (греч. *autos* — сам, *trophe* — пища, питание) и гетеротрофные (греч. *heteros* — другой) организмы.

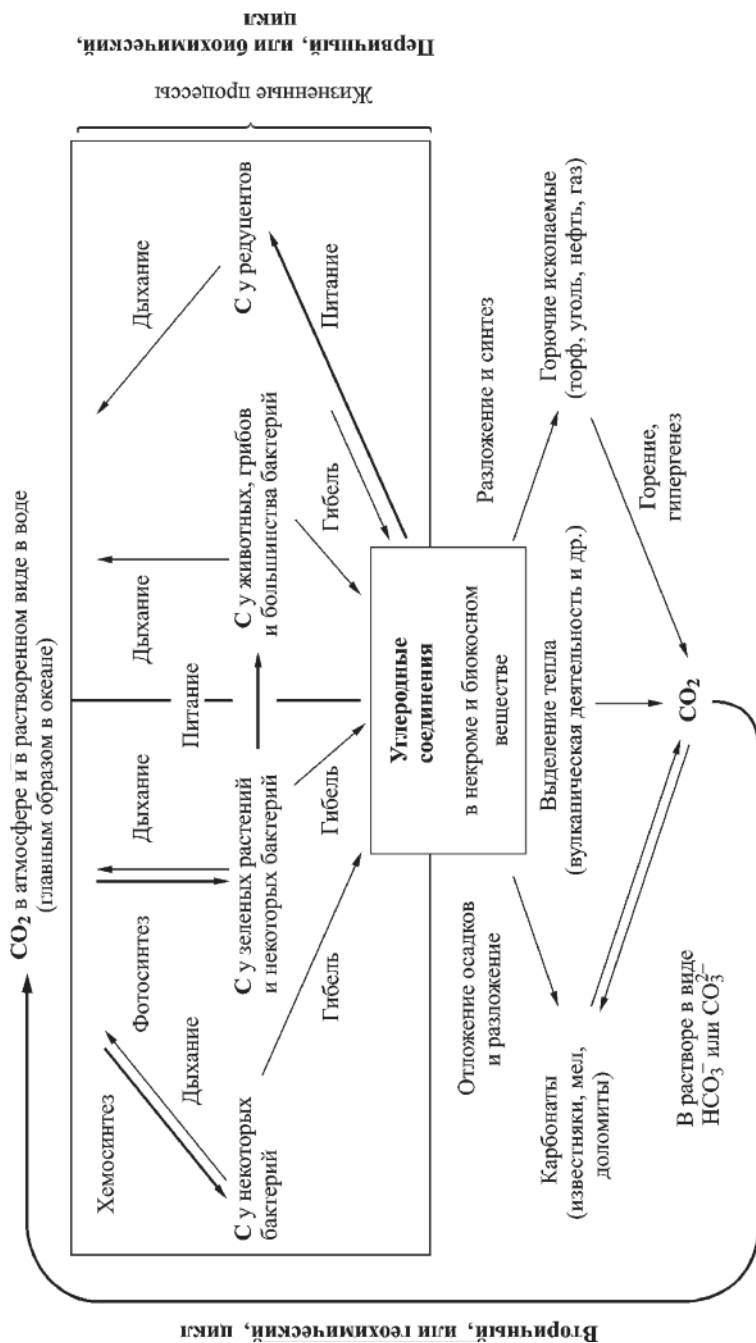
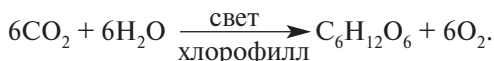


Рис. 1. Круговорот углерода в природе (Грин, Стаут, Тейлор, 1996, с дополнениями)

Автотрофные организмы строят свое тело из веществ минеральной косной “мертвой” природы. По определению В.И.Вернадского: “Автотрофные — все организмы, которые берут все нужные им для жизни химические элементы в современной биосфере из окружающей их косной материи и не требуют для построения своего тела готовых органических соединений другого организма”. В свою очередь, среди автотрофов обособляются две совокупности организмов, резко отличающихся друг от друга. Во-первых, это *фотосинтезирующие* (греч. photos — свет) *хлорофилльные* организмы — растения, фотосинтезирующие бактерии, которые синтезируют все необходимые им органические вещества из CO_2 за счет энергии света (*фототрофы*); в сумме их масса очень велика, может быть близка к половине всего живого вещества; во-вторых, *хемосинтезирующие организмы* — аэробные и анаэробные бактерии, которые используют в качестве источника углерода также CO_2 , но энергию получают не от Солнца, а с помощью химических реакций (*хемотрофы*) при окислении водорода, сероводорода, серы, железа (II), аммиака, нитрит-иона и других неорганических соединений; в них сконцентрировано гораздо меньше ЖВ, но они играют огромную роль в геохимической истории серы, железа, азота и углерода.

Процесс фотосинтеза обычно описывают уравнением с участием энергии света и хлорофилла:



Этим уравнением удобно пользоваться, когда надо показать, что образуется одна молекула сахаров, но не следует забывать, что данная реакция — суммарное отображение событий. Несколько лучший вариант этого процесса — промежуточная реакция:



Источником кислорода здесь служит вода (это доказано с помощью изучения изотопа кислорода ^{18}O), из каждой молекулы воды выделяется один атом кислорода, из чего следует, что вода в процессе фотосинтеза не только используется, но и выделяется. Фотосинтезирующие бактерии в отличие от фотосинтезирующих растений не выделяют кислород, хотя и используют CO_2 . Необходимый для синтеза углеводов водород они получают, например, из сероводорода (окрашенные серобактерии), а вместо кислорода выделяется сера.

К хемотрофам относятся железобактерии, бесцветные серобактерии, нитрифицирующие бактерии. Процесс хемосинтеза железобактерий можно выразить следующим уравнением:



Все остальные организмы получают энергию и органические соединения, питаясь напрямую или косвенно автотрофами, и называются *гетеротрофами*.

Органические соединения, имея преимущественно биологическое происхождение, могут быть включены в осадочные породы и сохранены в течение геологических периодов. Однако природные процессы или деятельность человека возвращают их на поверхность Земли и они вновь участвуют в биосинтетических реакциях. В этом и заключается основа круговоротов всех органогенных элементов.

В круговороте углерода условно можно выделить несколько самостоятельных этапов его миграции, названных “циклами”. Начальный цикл, самый кратковременный, но и самый существенный, входит звеном во все остальные циклы. Этот цикл углерода осуществляется в *автотрофных* организмах и может быть сведен к *жизненному* циклу фотосинтезирующих организмов. В атмосфере углерод присутствует в основном как диоксид углерода (CO_2), который фиксируется главным образом в процессе фотосинтеза во время роста растений. Количество солнечной энергии, потребляемой растениями в процессе фотосинтеза, измеряется количеством CO_2 , который был потреблен. Автотрофный цикл миграции углерода состоит в следующем: 1) растения поглощают углекислоту из атмосферы и в процессе фотосинтеза преобразуют ее в первичные углеводные формы ЖВ. Основными природными катализаторами процесса фотосинтеза являются пигменты хлорофилл и каротиноиды, эти пигменты поглощают солнечный свет и превращают его энергию в химическую; 2) процессы биосинтеза создают из углеводов все необходимые составляющие фотосинтезирующего организма; 3) в процессе жизнедеятельности автотрофный организм расходует на дыхание существенную часть синтезированного органического вещества, снова преобразуя его в углекислоту и возвращая в атмосферу. Дыхание можно рассматривать как “сжигание” органических соединений с высвобождением сохраненной в них энергии, и таким образом этот процесс, в противоположность фотосинтезу, возвращает CO_2 в атмосферу. Часть синтезированного органического вещества, которая не была использована на энерге-

тические нужды, сохраняется и может расходоваться на рост и воспроизводство, составляя продукцию автотрофных форм (первичная продукция), уходит за пределы автотрофного цикла, т.е. выпадает из него. Годовая первичная продукция для наземных и морских растений примерно одинакова (соответственно $60 \cdot 10^9$ и $40 \cdot 10^9$ т), хотя биомасса наземных растений гораздо больше, чем морских. Это говорит о том, что биомасса не обязательно определяет биопродуктивность. В океанах 95% первичной продукции приходится на долю фитопланктона, в основном одноклеточных водорослей. Фитопланктонные организмы являются короткоживущими по сравнению с высшими наземными растениями, особенно деревьями. Большой объем биомассы у наземных растений обусловлен сохранением живого вещества в виде древесины в течение больших промежутков времени. Практически вся первичная продукция фитопланктона направлена на рост и воспроизводство, но большая ее часть потребляется зоопланктоном. Вследствие такого эффективного потребления биомасса фитопланктона невелика и отношение животной биомассы к растительной в океане больше, чем на суше. Если бы не было выпадения части углерода из автотрофного цикла, то прочие циклы не могли бы существовать. Количество углерода, выпадающего ежегодно из этого цикла, составляет 37,6% (Успенский, 1972).

Возвращение выпавшего углерода в первичный углекислотный резерв атмосферы и гидросферы осуществляется в более сложных циклах. Органическое вещество, созданное автотрофным синтезом, в гетеротрофном цикле используется в пищу гетеротрофами, которые в свою очередь служат пищей для других гетеротрофов. Энергия переходит от первичных производителей к различным гетеротрофам по пищевым цепям. Травоядные являются первым звеном растительной пищевой цепи. Не съеденный ими растительный материал отмирает, и вместе с останками животных и их фекалиями образует так называемый детритус, который используется организмами детритной пищевой цепи, живущими в почве, воде или осадках. Это беспозвоночные животные — детритоядные и редуценты, разлагающие организмы, к которым относятся бактерии и низшие грибы. В морских условиях большая часть детритного органического вещества (примерно 95%) перерабатывается плавающими в приповерхностных водах организмами, а то небольшое количество, которое доходит до осадка, перерабатывается бентосными организмами. Было подсчитано, что общее количество и органического, и неорганического углерода, накапливающегося в осадках, составляет

около $4 \cdot 10^6$ т в год, а сохраняется в осадках морской первичной продукции предположительно только 0,01% (Tissot, Welte, 1984). При прохождении каждой пищевой цепи количество органического углерода уменьшается в результате расходования его на энергетические нужды и выделение в виде углекислого газа в процессе дыхания с возвратом в атмосферу. Если бы круговорот углерода в гетеротрофном цикле был совершенен, то ОВ в осадках не накапливалось бы.

Автотрофный и гетеротрофный циклы объединяются в первичный малый цикл углерода, в котором обращается большая часть $(2,7-3,0) \cdot 10^{12}$ т углерода с полупериодом существования от нескольких дней до сотен и нескольких тысяч лет. Этот цикл также может быть назван биохимическим. Вторичный большой цикл углерода включает осадочные породы, через него проходит $6,4 \cdot 10^{15}$ т ($12 \cdot 10^{15}$ т, по данным S.D. Killops, V.J. Killops, 1993) органического углерода с полупериодом существования до нескольких миллионов лет. Он может быть назван геохимическим. Углерод, выпавший из первичного цикла, накапливается в осадках и фоссилизуется в породах, формируя залежи горючих ископаемых. Оба цикла взаимосвязаны, связь осуществляется посредством углекислого газа, который возвращается в атмосферу и гидросферу в процессе воздействия геологических и антропогенных факторов. На рис. 1 показана схематическая модель круговорота углерода с указанием процессов, происходящих как в живых организмах, так и в неживой природе.

По некоторым приблизительным оценкам за год в океане (в основном в составе фитопланктона) фиксируется $40 \cdot 10^{12}$ кг углерода в процессе фотосинтеза в виде CO_2 , большая часть его затем высвобождается при дыхании; на суше $35 \cdot 10^{12}$ кг углерода фиксируется в процессе фотосинтеза в виде CO_2 , $10 \cdot 10^{12}$ кг выделяется при дыхании растений и животных, $25 \cdot 10^{12}$ кг выделяется при дыхании редуцентов, $5 \cdot 10^{12}$ кг высвобождается при сжигании ископаемого топлива. Такого количества вполне достаточно для постепенного увеличения концентрации углекислого газа в атмосфере и океане (Грин, Стаут, Тейлор, 1996).

Другие авторы (Killops, Killops, 1993) дают несколько иные цифры: в океане общее количество углерода составляет $44,003 \cdot 10^{12}$ кг, растворенный углерод — $38\,000 \cdot 10^{12}$ кг, в котором неорганического углерода $36\,860 \cdot 10^{12}$ кг (97%), органического $1140 \cdot 10^{12}$ кг (3%), углерода биоты $3 \cdot 10^{12}$ кг (50% в растениях и 50% в животных), в процессе фотосинтеза в океане фиксируется $105 \cdot 10^{12}$ кг, возвращается при ды-

хании $102 \cdot 10^{12}$ кг; на суше наземная биота $550 \cdot 10^{12}$ кг (99,9% растения), в почве $1600 \cdot 10^{12}$ кг, при фотосинтезе — $110 \cdot 10^{12}$ кг, возвращается при дыхании $110 \cdot 10^{12}$ кг, при горении $1 \cdot 10^{12}$ кг (дыхание растений и животных — $50 \cdot 10^{12}$ кг, редуцентов — $60 \cdot 10^{12}$ кг). Горючие ископаемые содержат $5000 \cdot 10^{12}$ кг углерода, из них газ составляет 4%, нефть — 6%, уголь — 90%, при горении высвобождается $5 \cdot 10^{12}$ кг в год. В остальных углеродсодержащих осадочных породах содержится $5 \cdot 10^{19}$ кг углерода — неорганического $3,75 \cdot 10^{19}$ кг (75%) и органического $1,25 \cdot 10^{19}$ кг (25%).

Выше был рассмотрен круговорот углерода, в основном органического, а углерод карбонатов и магматических пород почти не рассматривался, поскольку он не играет существенной роли в формировании залежей каустобиолитов.

ВОДОРОД (лат. *Hydrogenium*) — главный элемент космоса, самый распространенный элемент Вселенной. Он стоит в начале длинного и сложного процесса синтеза элементов в звездах. Солнечная энергия — основной источник жизни на Земле, а первооснова этой энергии — термоядерные реакции, происходящие на Солнце, при которых выделяется огромное количество энергии.

В земной коре водорода намного меньше, чем в звездах и на Солнце. Его весовой кларк в земной коре составляет 1%, в литосфере — 0,15%, гидросфере — 10,72%, в живом веществе — 10,50%. Водород входит в состав всех растений и животных. Главным концентратом водорода является гидросфера, ЖВ и его производные (торф, угли, нафтиды). Большая часть атомов водорода связана с кислородом, углеродом и серой. Водород входит в состав глинистых минералов, гидроокислов железа, марганца, алюминия, кристаллогидратов, основных солей и других минералов, общее число которых составляет 908 (Перельман, 1972). К ним следует добавить природные воды, число которых по разнообразию растворенных солей превышает 1500 (Вернадский, 1963), а также тысячи природных органических соединений.

Значительно меньшая часть атомов водорода входит в состав свободного водорода — легкого газа H_2 . В атмосфере содержится около $5 \cdot 10^{-5}\%$ водорода. Часть его диссипирует за пределы атмосферы. Огромное количество водорода поступает в атмосферу при вулканических извержениях, известны водородно-углекислые струи вулканических источников. Присутствие свободного водорода отмечено на рудных месторождениях Кавказа, в болотных газах (до 8%), осадочных породах медоносных областей, газах угольных ме-

сторождений (в Кузбасе до 20%), подземных водах, газах газонефтяных месторождений (Нижнее Поволжье). Есть основание считать, что водород, поднимающийся из глубоких недр Земли, гидрирует органические соединения, рассеянные в породах, частично превращая неуглеводородные молекулы в углеводороды (УВ), а ненасыщенные УВ в насыщенные.

Некоторые *анаэробные* бактерии разлагают ОВ с выделением водорода. Водородобразующие бактерии обнаружены в почвах, илах, подземных водах, в водах нефтяных бассейнов.

СТРОЕНИЕ АТОМА И СВОЙСТВА. Водород — химический элемент I группы периодической системы Менделеева, атомный номер 1, атомная масса 1,0079. В периодической системе элементов водород занимает особое место. Это элемент, с которого начинается периодическая система. Его обычно помещают в I группу над литием, потому что у атома водорода всего один валентный электрон (и вообще 1 электрон). Однако в современных изданиях таблицы Менделеева водород располагают также в VII группе над фтором, так как некоторые свойства водорода похожи на свойства галогенов. Например, водород, как и галогены, способен давать соединения с металлами — гидриды (NaNH , LiH , CaH_2).

Известны три изотопа водорода, которые имеют свои собственные имена. Два из них стабильные — это протий ^1H —P (99,985%) и дейтерий ^2H —D (0,015%), и один радиоактивный — тритий ^3H —T с периодом полураспада 12,262 лет. Искусственным путем получен еще один, четвертый крайне неустойчивый изотоп ^4H .

В разделении протия и дейтерия в природных условиях основную роль играет испарение, однако масса вод мирового океана так велика, что содержание дейтерия в нем изменяется слабо. Все же благодаря испарению легких молекул воды в поверхностных водах океана дейтерия несколько больше, чем в глубинных. Максимальное его количество характерно для морей и океанов, минимальное — для ледников и атмосферных осадков. В тропических странах содержание дейтерия в атмосферных осадках выше, чем в полярной зоне. Изучение распределения дейтерия в поверхностных и подземных водах позволяет установить источники питания артезианских бассейнов, а также скорости природных процессов.

Физические и химические свойства изотопов всех элементов, кроме водорода, практически одинаковы. Ядро атома водорода — это лишь один протон, а если к нему присовокупить нейтрон, масса ядра возрастает почти вдвое, если два нейтрона — втрое. Поэтому

легкий протий кипит при температуре $-252,6^{\circ}\text{C}$, температура кипения дейтерия выше на $3,2^{\circ}$, трития — на $4,5^{\circ}$.

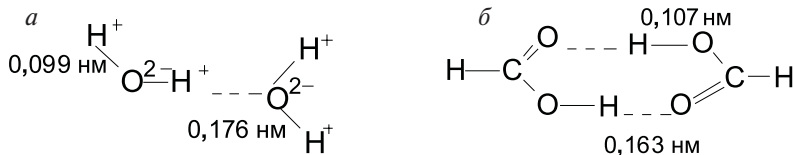
Водород в свободном состоянии — бесцветный газ без вкуса и запаха. Он самый легкий из всех газов, в 14,4 раза легче воздуха. Водород становится жидким при температуре $-252,6^{\circ}\text{C}$, твердым при $-259,1^{\circ}\text{C}$.

В обычных условиях химическая активность молекулярного водорода относительно невелика, он реагирует с фтором, йодом и хлором. Но при повышенной температуре он взаимодействует с бромом, серой, селеном, теллуром, а в присутствии катализаторов — с азотом, образуя аммиак NH_3 . Смесь двух объемов H_2 и одного объема O_2 образует гремучий газ, который при поджигании взрывается. Водород — прекрасный восстановитель. Водород горит в кислороде не светящимся пламенем, образуя воду. При его сгорании в чистом кислороде достигается температура 2800°C — такое пламя легко плавит кварц и большинство металлов. При высокой температуре водород способен “изъять” кислород из молекул многих соединений, в том числе из большинства оксидов металлов.

В природных химических соединениях водород образует ионные, ковалентные и водородные связи. Последние играют большую роль в биополимерах, а также определяют свойства и строение геополимеров керогена и молекул, входящих в состав горючих ископаемых.

При определенных условиях атом водорода способен соединиться одновременно с двумя другими атомами. Как правило, с одним из них он образует прочную ковалентную связь, а с другим — слабую, которая получила название *водородной связи*. Это связь между функциональной группой $\text{A}-\text{H}$ и атомом или группой атомов B в той же самой или другой молекуле. Водородные связи принято изображать пунктиром: $\text{A}-\text{H}\dots\text{B}$. В качестве A большей частью выступают электроотрицательные атомы (O , N , F , Cl), а в качестве B — атомы, имеющие неподеленные пары электронов (O , N , F , S , Cl). Часто A и B оказываются атомами одного и того же элемента. Расстояние между атомами, связанными водородной связью, больше, чем между атомами с ковалентной связью. Например, для воды (*a*) длина ковалентной связи $0,099\text{ нм}$, а водородной $0,176\text{ нм}$, для муравьиной кислоты (*б*) соответственно $0,107$ и $0,163\text{ нм}$. Энергия разрыва водородной связи меньше характерной энергии разрыва ковалентной связи. Особенностью атома водорода является отсутствие внутренних оболочек, экранирующих ядро атома от взаимо-

действия с электронами других атомов. Образование водородной связи происходит в результате притяжения водорода, связанного с электроотрицательным атомом и потому несущего заметный эффективный положительный заряд, к отрицательно поляризованному атому другой или той же самой молекулы.



Малый размер и масса атома водорода, а также отсутствие у него внутренних электронов приводят к тому, что водородная связь превосходит по энергии межмолекулярные взаимодействия. В первом приближении можно сказать, что прочность водородной связи возрастает с увеличением кислотности А–Н и основности В. Слабые водородные связи образуют галогеноалканы, например хлороформ, а также соединения, содержащие связь S–H (например, тиоспирты). Водородные связи могут существовать в веществах с твердой консистенцией (например, в угле) и в жидкой фазе (и в растворах); соединения, образующие особо прочные водородные связи, могут сохранять их даже в газовой фазе. Они играют важную роль в молекулах органических соединений: углеводов, спиртов, белков, нуклеиновых кислот и др. Эти связи во многом определяют уникальные свойства воды — превосходного растворителя для полярных веществ, высокие температуры кипения и плавления, большую теплоемкость и теплоту испарения, увеличение плотности при плавлении, поведение воды вблизи точки замерзания и т.д.

КИСЛОРОД (лат. *Oxygenium*) — самый распространенный элемент земной коры, составляет в ней по массе 49,13%. В литосфере содержание кислорода оценивается в 47,0% (почти половина по весу), в гидросфере — 85,89%, в атмосфере — 23,01% (Сауков, 1975), в живом веществе — 70% (Перельман, 1972).

Ионы кислорода имеют довольно большие размеры 0,132 нм (1,32 Å) по сравнению с другими наиболее распространенными элементами: кремний 0,042 нм (0,42 Å), алюминий 0,051 нм (0,51 Å), натрий 0,097 нм (0,97 Å), кальций 0,099 нм (0,99 Å). Подсчитано, что земная кора по объему на 91,8% состоит из кислорода, ионы которого образуют плотнейшую шаровую упаковку силикатов и других окислов. Ионы других элементов располагаются в пустотах, образующихся между шарами ионов кислорода.

Подавляющая часть атомов кислорода (около 99,99%) находится в связанном состоянии и лишь 0,01% — в свободном. Основная масса свободного кислорода $1,5 \cdot 10^{15}$ т (99%) входит в состав атмосферы, а в водах гидросферы растворен всего 1%. Свободный кислород присутствует лишь на самой поверхности Земли; хотя он и проникает на небольшие глубины в литосферу, но быстро расходуется, встречая химические вещества, способные окисляться. Свободный кислород участвует в тысячах химических реакций. Для геохимиков особое значение имеют реакции окисления, в частности биохимические процессы в организмах с образованием разнообразных органических соединений. Известно огромное число реакций окисления, протекающих в природе. Ряд самородных элементов, сульфиды, все минералы, содержащие закисные формы железа, марганца и др., газы вулканов и газы химического и биохимического происхождения, вещество биомы и некромы могут окисляться и связывать свободный кислород. Кислород играет ведущую роль в формировании нафтидов в зоне гипергенеза.

Очевидно, что если бы в природе не существовало противоположных реакций (с выделением кислорода), то наступил бы момент в геологической истории, когда весь свободный кислород был бы израсходован. Однако количество кислорода является, по крайней мере в настоящее время, характерной константой нашей планеты. Наряду с окислением на Земле идут реакции с выделением кислорода. Главную роль среди них играет реакция фотосинтеза. Это дало основание В.И. Вернадскому весь кислород Земли рассматривать как создание жизни.

СТРОЕНИЕ АТОМА И СВОЙСТВА. В таблице Менделеева кислород имеет порядковый номер 8, находится во 2-м периоде, VI группе, его атомная масса 15,9994. Известны три стабильных изотопа кислорода: ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,0371%), ^{18}O (0,2039%). Долгоживущие радиоактивные изотопы кислорода отсутствуют. Искусственно полученный радиоактивный изотоп ^{15}O имеет период полураспада всего 122 секунды.

Изучено и применяется для геологических реконструкций соотношение изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, которое в природных объектах изменяется на 10%: от 1/475 до 1/525. Наиболее низкий изотопный коэффициент имеют полюсные льды, наиболее высокий — CO_2 атмосферы. При сравнении изотопного состава пользуются величиной $\delta^{18}\text{O}$ (‰), которая вычисляется по формуле:

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{обр}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ст}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}.$$

За стандарт принято среднее соотношение этих изотопов в океанической воде (Тугаринов, 1978).

Благодаря изучению изотопов кислорода с применением меченой изотопом ^{18}O воды установили, что в процессе фотосинтеза кислород образуется из воды, хемотрофы не выделяют кислород, хотя и используют углекислоту.

Вариации изотопного состава кислорода в горных породах и воде определяются температурой, при которой протекает процесс образования конкретных минералов. Чем ниже температура, тем интенсивнее фракционирование изотопов. Установлено, что минерал, образовавшийся при любой температуре, является закрытой системой и не в состоянии обменивать изотопы, пока не утратил свойственную ему кристаллическую структуру. Это послужило основанием для палеотермометрии, определения температуры воды древних морей. Полагая неизменным изотопный состав кислорода океана за последние 500 млн лет, величину ^{18}O карбонатных скелетов различных моллюсков (белемнитов, брахиопод и др.) рассматривают как функцию температуры воды древнего моря, в которой они жили. Так, для Русской платформы среднегодовая температура мелового моря в сеномане, туроне и сантоне составляла 18°C , а в маастрихте варьировала от 14 до 16°C . Послойные исследования ростров белемнитов показали, что начало их жизни относилось к летним месяцам с температурой воды 28°C , а в дальнейшем они переселялись на большие глубины, где температуры колебались от 14 до 18°C .

Главным фактором, определяющим изотопный сдвиг (вариации изотопного состава в природе), является кинетический эффект, зависящий от температуры прохождения реакций. Однако это не означает, что изотопный состав кислорода остался безразличным к процессам жизнедеятельности.

Кислород при обычных условиях газообразен, невидим, безвкусен, лишен запаха. В реакциях с подавляющим большинством атомов кислород выступает в роли *окислителя*. Лишь в реакции с фтором окислителем является фтор.

Кислород химически весьма активен. Он может давать прочные соединения с подавляющей частью химических элементов, в первую очередь с наиболее распространенными в земной коре — кремнием, алюминием, кальцием, магнием, натрием и др. Это приводит к значи-

тельному преобладанию в земной коре кислородных соединений, к большому качественному их разнообразию и широкой их распространенности — известно свыше 1200 минералов, в которые кислород входит в качестве важной составной части (Перельман, 1972).

Кислород существует в двух аллотропных модификациях. Первая — *молекулярный кислород*, состоящий из двух атомов, вторая — *озон*, который образуется под действием электрических разрядов в воздухе и чистом кислороде, в радиоактивных процессах, при облучении обычного кислорода ультрафиолетовыми (УФ) лучами. Озон обладает еще более высокой окислительной способностью по сравнению с кислородом. В природе озон образуется постоянно под действием УФ лучей в верхних слоях атмосферы. Озон в полтора раза плотнее кислорода. Известно, что на высоте около 30–50 км существует сплошной озоновый слой (“озоновый экран”), который задерживает основную массу УФ лучей и таким образом защищает организмы биосферы от губительного влияния этих лучей. Общее содержание озона невелико — при давлении в 1 атм и температуре 0°C оно составило бы слой всего в 0,3 см. Он гораздо легче превращается в жидкость, но в твердое состояние переходит при температуре, близкой к точке плавления кислорода. Температура кипения кислорода –182,97°C, озона –111,19°, температура плавления соответственно –218,8 и 192,7°C. Цвет жидкого кислорода светло-голубой, озона — темно-синий с фиолетовым оттенком. В газообразном состоянии озону присуща интенсивная синяя окраска. При малых концентрациях у озона приятный, освежающий запах, но если в воздухе более 1% озона, дышать невозможно, так как он весьма токсичен. Озон поглощает ультрафиолетовые лучи, любое уменьшение общего атмосферного озона приведет к возрастанию ультрафиолетовой радиации. Количество озона в воздухе, по-видимому, отвечает некоторому равновесию между реакциями его образования и разрушения.

Азот (лат. *Nitrogenium*) концентрируется преимущественно в биосфере: преобладает в атмосфере (75,31% по весу, 78,7% по объему), его много в живом веществе, есть в нефтях (0,01–1,5%), углях (1–2,5%), почвах (0,1%), осадочных породах (0,06%). Литосфера в среднем содержит в десятки и сотни раз меньше азота ($1,9 \cdot 10^{-3}\%$). Его весовой кларк 0,045%. В магме азот рассеян. По распространенности в космосе азот следует за водородом, гелием и углеродом. Он обнаружен в туманностях, газовых облаках комет, атмосферах звезд и планет. В составе аммиака входит в атмосферу планет-гигантов.

СТРОЕНИЕ АТОМА И СВОЙСТВА. Азот — химический элемент V группы, 2 периода периодической системы Менделеева, атомный номер 7, атомная масса 14,0067. Известны три изотопа азота — два стабильных ^{14}N (99,635%) и ^{15}N (0,365%) (содержания приведены для атмосферного азота) и радиоактивный ^{13}N с периодом полураспада 10,08 мин. Общий разброс отношений $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ невелик. Характерно, что нефти, горючие сланцы обогащены изотопом ^{15}N , а сопутствующие природные газы обеднены ими.

Молекулярный азот N_2 — бесцветный газ, без вкуса и запаха. Температура плавления азота -210°C , кипения -196°C . В отличие от кислорода азот не поддерживает ни дыхания, ни горения. Однако дышать чистым кислородом постоянно человек не может. Очевидно, азот не просто нейтральный разбавитель кислорода. Именно смесь азота с кислородом наиболее приемлема для дыхания большинства обитателей Земли.

Азот инертен, не будь этого, в атмосфере произошли бы реакции азота с кислородом и жизнь на нашей планете в тех формах, в которых она существует, стала бы невозможной. Растения, животные и люди буквально бы захлебнулись в потоках губительных для жизни ядовитых оксидов и кислот. Но при этом именно в окислы и азотную кислоту человечество стремится превратить большую часть атмосферного азота. Это один из парадоксов 7-го элемента. Но если бы азот был действительно инертным газом, например, как гелий, то ни химические производства, ни всемогущие микроорганизмы не смогли бы связать азот атмосферы и удовлетворить в нем потребность всего живого. Не было бы и жизни на Земле, так как азот входит в состав ЖВ всех организмов. На долю азота приходится около 3% массы человеческого организма.

Малая химическая активность азота определяется прежде всего строением его молекулы. Как и у большинства газов, за исключением инертных, молекула азота состоит из двух атомов. В образовании связи между ними участвуют по три валентных электрона внешней оболочки каждого атома, образуется тройная ковалентная химическая связь. Обычно связи такой кратности малоустойчивы. У азота же здесь явная аномалия: его тройная связь дает самую стабильную из всех известных двухатомных молекул. Чтобы разрушить молекулу азота, необходимо затратить очень большую энергию — 954,6 кДж/моль. Без разрушения молекулы азот в химическую связь не вступает. При обычных условиях с ним способен вступить в реакцию только литий, в результате чего образуется нитрид лития.

Намного активнее атомарный азот. При обычной температуре он вступает в реакции с серой, фосфором, мышьяком и некоторыми металлами, например ртутью. Получить азот в виде отдельных атомов сложно. Даже при температура 3000°С не наблюдается заметного разложения молекул азота на атомы.

Азот проявляет “формальную” валентность от -3 до $+5$ (NH_3 , N_2 , N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5). Однако по современным воззрениям для атома азота наиболее характерны три неспаренных электрона, которые и определяют его ковалентные связи — “истинную валентность”. Образуя прочные ковалентные связи с кислородом, водородом и углеродом, он входит в состав комплексных ионов: $[\text{CN}]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{NH}_4]^+$. Все они образуют легкорастворимые соли. Последние два часто встречаются в водах и легко извлекаются из них микроорганизмами, а первый — редко.

Атмосферные осадки содержат нитратный и аммиачный азот, преобладание того или другого зависит от климата. За год 1 км² земной поверхности получает с атмосферными осадками около 1 т азота: 1,67 в Японии; 0,39 в Англии; 0,11 в Исландии; 1,10 в Индокитае; 0,21 в Ташкенте; 1,47 в Рязанской обл. (Перельман, 1972).

В конце XIX в. были открыты микроорганизмы, поглощающие молекулярный азот из воздуха и строящие из него белки своего тела. В аэробных условиях эту реакцию осуществляет азотобактер, активный в почвах с окислительной средой. За один год азотобактер способен накопить десятки килограммов азота на 1 га. В анаэробных условиях развивается бактерия *Clostridium pasteurianum*, также способная усваивать азот из воздуха. Более эффективны бактерии, живущие в клубеньках на корнях бобовых растений, которые способны за год связать сотни килограммов азота. Катализатором этого процесса служит молибден, в фиксации участвует особая форма гемоглобина. Азотофиксаторами являются многие синезеленые водоросли водоемов и почв, некоторые фотосинтезирующие бактерии и другие группы микроорганизмов. В совокупности они за год доставляют в почву в несколько раз больше азота, чем его поступает с минеральными и органическими удобрениями.

Важнейшим источником азота для растений служат его растворимые формы, находящиеся в почвах и водоемах в виде ионов $[\text{NH}_4]^+$, $[\text{NO}_3]^-$. В организме растений, претерпевая сложные превращения, азот входит в состав разнообразных органических соединений, среди которых важнейшими являются белки (16–18%). В среднем ЖВ содержит 0,3% азота, 1–3% сухого вещества растений.

Органические соединения перерабатываются микроорганизмами почв и водоемов, которые превращают органический азот в аммиачный. Эта реакция *аммонификации* выполняется различными группами микроорганизмов в широких интервалах pH и Eh. В более узких физико-химических условиях — в слабокислой, нейтральной и слабощелочной среде (pH=5–8) — аммиак (NH_3) окисляется до азотистой (HNO_2), а затем до азотной кислоты (HNO_3) — реакция *нитрификации*.

В почвах минерализуется не весь органический азот; часть азотистых органических соединений претерпевает сложные превращения, преобразуясь в гумусовые вещества, битумоиды и другие компоненты почв и осадочных пород. Азотистые вещества почв и осадочных пород являются пищей для микроорганизмов, которые постоянно минерализуют их, обогащая подземные воды аммиаком, нитратами и элементарным азотом.

При недостатке кислорода в водах происходит микробиологическое разложение нитратов, сопровождающееся выделением элементарного азота. Эта реакция *денитрификации* осуществляется особыми микроорганизмами. Эффект денитрификации важен для подземных вод, которые таким путем обогащаются азотом. Если бы не было этого процесса, то бактерии, связывающие азот, удалили бы его из атмосферы за несколько миллионов лет.

Как и для других органогенных элементов, круговорот азота не замкнут и значительная часть азота изымается, захороняясь в углях, нефтях и горючих сланцах на целые геологические периоды. В то же время в биосферу постоянно поступает “глубинный” азот вместе с термальными водами и вулканизмом. Так, фумарольные газы Везувия содержат до 98% N_2 .

Входя в состав органических соединений, азот “заряжается” энергией. Поэтому азот, как и углерод, является в биосфере геохимическим аккумулятором солнечной энергии.

СЕРА (лат. *Sulfur*) — элемент преимущественно земной коры, в мантии (ультраосновные породы) ее в пять раз меньше, чем в литосфере. Кларковое содержание в земной коре достигает 0,1%, а в литосфере 0,5%. Она концентрируется в биосфере, осадочных породах, гумусовом горизонте почв, морях, океанах, соленых озерах, углях, нефти и др. Важнейшим концентратором серы является мировой океан, где ее среднее содержание достигает $8,9 \cdot 10^{-2} \%$. В современной морской воде содержатся следующие соли (в 3% от веса воды): 77,8% — NaCl ; 10,9 — MgCl_2 ; 4,7 — MgSO_4 ; 3,0 — CaSO_4 ;

2,5 — K_2SO_4 ; 0,3 — $CaCO_3$; 0,2% — $MgBr_2$ (Сауков, 1975). Сера накапливается в зоне гипергенеза и энергично распределяется в ней. Осадочные породы (глины, аргиллиты) в шесть раз богаче серой, чем литосфера в целом. Еще выше содержание серы в гипсоносных и соленосных сульфатных породах. Встречаются месторождения самородной серы. Большая часть ее запасов находится в виде солей — сульфатов и сульфидов. По числу самостоятельных минеральных видов (369) сера занимает пятое место после O, H, Si и Ca, а по величине кларка 14-е.

В живом веществе в среднем столько же серы, сколько и в литосфере. Из почв и вод в растения поступает шестивалентная сера $[SO_4]^{-2}$, но в органических соединениях сера находится почти исключительно в восстановленной форме $[S]^{-2}$ и входит в основном в состав белков (аминокислот, ферментов) и витаминов, но у некоторых растений и в небелковые соединения — аллилгорчичные масла, тиоэфиры, глюкозиды и др. Представители крестоцветных, резедовых, каперсовых обогащены серой. В золе морских водорослей обнаружено от 6 до 12% серы, а в золе лишайников — лишь 0,8%, злаков — в среднем 2,4%, лебедовых — 5,0%, бобовых — 1,7% (Перельман, 1972). В гумидном климате растения содержат меньше серы, чем в аридном. Некоторые моллюски и муравьи содержат свободную серную кислоту. Серные бактерии выделяют при хемосинтезе свободную серу.

СТРОЕНИЕ АТОМА И СВОЙСТВА. Сера — химический элемент VI группы, третьего периода периодической системы Менделеева, атомный номер 16, атомная масса 32,06. В природе известны четыре стабильных изотопа серы: ^{32}S (95,1%), ^{34}S (4,2%), ^{33}S (0,74%), ^{36}S (0,016%), из которых первые два наиболее распространены. Искусственно получен радиоактивный изотоп ^{35}S с периодом полураспада 8,72 дня. Изотопный состав серы сравнивают по величине $\delta^{34}S$, вычисляемой по формуле, аналогичной формуле для кислорода и углерода:

$$\delta^{34}S = \left[\frac{(^{34}S/^{32}S)_{\text{обп}}}{(^{34}S/^{32}S)_{\text{ст}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}.$$

За стандарт принята сера троилита (FeS) из метеорита Каньона Диабло с отношением изотопов 0,0450045 (Тугаринов, 1978). В пределах точности измерения все метеориты показали один и тот же изотопный состав серы, выраженный в виде обратного отношения $^{32}S/^{34}S = 22,22$. Каждая реакция окисления и восстановления может

вызывать изотопный обмен, приводящий к изотопному сдвигу. При этом с повышением температуры этот эффект снижается и при температуре 1000°С исчезает. Наибольшим изотопным эффектом характеризуется реакция восстановления сульфата до сероводорода. В природе она осуществляется главным образом бактериальным путем, но возможен и термический.

В результате очень распространенного в природе процесса восстановления сульфатов при окислении ОВ к настоящему времени произошло четкое разделение серы земной коры на две группы — серу биогенных сульфидов и газов, обогащенных легким изотопом ^{32}S , и серу сульфатов, входящих в солевой остаток океанической воды древних эвапоритов, гипсов, содержащих максимальное количество ^{34}S .

В геологической истории Земли происходили существенные колебания изотопного состава серы в океане, что фиксируется при изучении эвапоритов разного возраста. Изотопы серы используют для решения вопроса о генезисе многих рудных месторождений. Исследования геохимии изотопов серы дали информацию о нефтях и сопутствующих газах. Оказалось, что изотопный состав серы нефтей разных НГБ характеризуется исключительным постоянством. Так, у иракской нефти $\delta^{34}\text{S} = -5,5\text{‰}$, у башкирской $+4,8\text{‰}$. В то же время газы, сопутствующие нефтяным залежам, варьируют по изотопному составу и заметно отличаются от нефтей. В большинстве случаев это указывает на независимое происхождение газов, содержащих серу, восстановленную из ее соединений в пластовых водах.

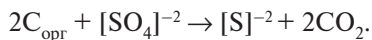
В химических соединениях, встречаемых в природе, сера может обладать валентностями $-2, 0, +4, +6$, из которых наиболее распространены первая и последняя. Для серы характерны как ионные, так и ковалентные связи. Основное значение для природных процессов имеет комплексный ион $[\text{SO}_4]^{-2}$.

Сера — неметалл, химически активный элемент, вступающий в реакции со многими металлами: при комнатной температуре — со щелочными, щелочно-земельными, медью, серебром, ртутью, а при нагревании — с железом, алюминием, свинцом и цинком. Лишь с золотом и платиной сера не взаимодействует.

Из неорганических соединений кроме сульфатов, сульфидов и серной кислоты на Земле распространены оксиды: SO_2 — газ, сильно загрязняющий атмосферу, SO_3 — твердое вещество, а также сероводород.

Микробиальное разложение ОВ в анаэробной среде приводит к образованию сероводорода. Если в анаэробной среде присутствуют

сульфаты и органическое вещество, то там развивается деятельность *сульфатовосстанавливающих* или *сульфатредуцирующих* бактерий, извлекающих кислород из сульфатов и окисляющих ОВ:



Пищей для них могут служить многие органические соединения умерших растений и животных, рассеянное в породе ОВ, нефти и нафтиды. В благоприятных условиях эти бактерии продуцируют до 3 г H_2S на 1 л среды. Десульфуризаторы развиваются при температурах 25–30°C, наиболее благоприятна для них нейтральная и слабощелочная среда. Эти бактерии живут в илах морей и соленых озер, в застойной морской воде (Черное море), в подземных водах, особенно на водонефтяных контактах. В результате в водах накапливаются сотни и даже тысячи миллиграммов сероводорода на 1 л воды. Известны бактерии, окисляющие серой свободный водород (без участия ОВ).

Сероводородные иловые или подземные воды часто встречаются на своем пути кислородные воды или кислород воздуха, тогда сероводород окисляется до элементарной серы. Этот процесс протекает при участии бесцветных и окрашенных серобактерий и тионовых бактерий. В бесцветных и окрашенных серобактериях сера откладывается непосредственно в клетках. Бесцветные серобактерии — это автотрофы: окисляя H_2S , они получают энергию, необходимую для синтеза органических веществ (хemosинтез)



Окрашенные серобактерии (зеленые и пурпурные) осуществляют фотосинтез и не нуждаются в готовых органических веществах. У зеленых серобактерий сера откладывается вне клетки, а у пурпурных — в клетках. Окрашенные бактерии широко распространены и могут развиваться при высоких концентрациях H_2S . Их роль в накоплении серы в водоемах значительна. Тионовые бактерии — аэробы, они нуждаются в свободном кислороде, и играют ведущую роль в окислении сероводорода в зоне гипергенеза.

В биосфере ярко выражен круговорот серы, в котором важную роль играет ЖВ микроорганизмов, которые осуществляют окисление и восстановление сернистых соединений (рис. 2). Сера, как азот и углерод, является аккумулятором солнечной энергии. Поглощение энергии происходит при восстановлении сульфатов, а также при образовании сероводорода и сульфидов. При окислении сульфидов, сероводорода и элементарной серы выделяется энергия.



Рис. 2. Круговорот серы в природе (Грин, Стаут, Тейлор, 1996)

Для элементарной серы характерны три аллотропных разновидности: сера ромбическая (наиболее устойчивая), сера моноклинная (циклическая молекула — восьмичленное кольцо S_8) и пластическая S_6 (линейные цепочки из шести атомов).

Как уже неоднократно упоминалось, в биосфере происходит активный круговорот различных элементов, и в первую очередь органогенных. Микроорганизмы и главным образом бактерии играют важную роль в этих процессах. На рис. 3 показано участие бактерий в круговоротах углерода, серы и азота, которые часто совмещены как во времени, так и в пространстве. В круговороте этих органогенных элементов участвуют аэробные, анаэробные и так называемые факультативные бактерии, которые являются обычно аэробами, но могут функционировать и в анаэробной среде.

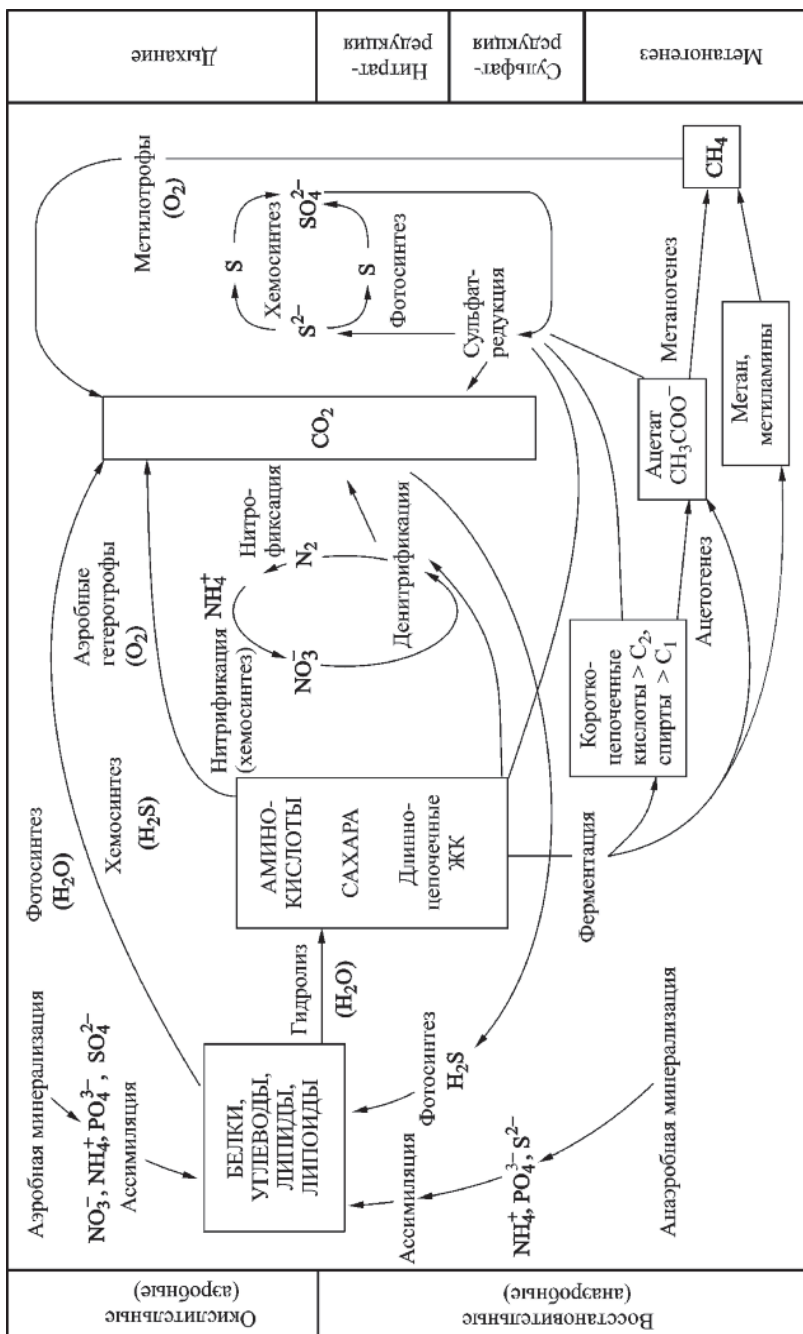


Рис. 3. Участие бактерий в круговороте углерода, серы и азота (S. Killops, V. Killops, 1993)

ГЛАВА 2

СОСТАВ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА

Чем больше накапливается сведений о молекулярном составе горючих ископаемых, тем яснее видна их связь с компонентами живого вещества, проявляющаяся в виде унаследованных структур (биомаркеров, хемофоссилий), в виде продуктов, образовавшихся в природных процессах изменения биомолекул. Чтобы установить генетическую связь между составом ЖВ и веществом горючих ископаемых, надо начать с изучения молекулярного состава самого живого вещества.

В природе наблюдается закономерность: основная масса живого вещества представлена биополимерами, построенными из простых по структуре молекул (“кирпичиков”), в то время как остальная, малая по массе часть биомолекул — множество разнообразных, часто достаточно сложных структур. Первые, как правило, предназначены для построения тканей и питания, вторые участвуют в обмене веществ (в процессах метаболизма).

Все биохимические процессы очень древние, природа создала их давно, но использует и в настоящее время. Наблюдаемое разнообразие биомолекул тем не менее подчинено биохимическому единству всего живого: 1) единству основного процесса биосинтеза; 2) единству механизмов основного обмена веществ на всех уровнях организации живого вещества — от бактерии до человека; 3) единству механизмов передачи информации на генетическом уровне; 4) использованию универсального вещества в качестве источника энергии всех клеточных процессов — аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ); 5) однотипности структуры и функциональных групп ряда макромолекул; 6) использованию одинаковых “строительных блоков” биополимеров у всех организмов и во все времена.

Два последних пункта особенно важны при изучении состава как живого вещества, так и горючих ископаемых.

Исходным для горючих ископаемых в основном является ЖВ как высших, так и низших (одноклеточных водорослей фитопланктона) растений, зоопланктона и бактерий.

В составе ЖВ можно выделить несколько групп биомолекул, сходных по строению и функциям, выполняемым ими в организмах: *углеводы, белки, липиды, липоиды* и родственные им вещества — *пан-*

липоидины, а для высших растений еще и *лигнин*. Липиды часто отождествляют с природными маслами и жирами. Число биомолекул вышеперечисленных групп, входящих в состав организмов разных классов, сильно отличается. В качестве иллюстрации можно привести некоторые количественные данные, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Главные составные компоненты ЖВ основных видов организмов, участвующих в образовании горючих ископаемых

(вес.%, средние значения) (Тиссо, Вельте, 1981)

Класс организмов	Групповой состав ЖВ			
	углеводы	белки	липиды, липоиды и родственные им вещества	лигнин
Зеленые растения	>50	7	2	>25
Фитопланктон	36	48	16	нет
Зоопланктон	5	75	20	нет
Бактерии	20	60	20	нет
Споры	42	8	50	нет

Как видно из табл. 1, углеводов больше всего содержится в растениях, белков — в бактериях и зоопланктоне, липиды и липоиды преобладают в спорах, также их много в бактериях, фито- и зоопланктоне. Изменение количества белков, углеводов и жиров находится в прямой зависимости от условий окружающей среды организмов. При ухудшении условий существования организмов в их составе, как правило, увеличивается количество запасных веществ, которые входят в группу липидов. Например, водоросль *Chlorella* в благоприятных условиях накапливает 20,2% липидов, а в неблаго-

Таблица 2

Элементный состав биомолекул живого вещества

Групповой состав ЖВ	Органогенные элементы, вес.%				
	С	Н	О	N	S
Углеводы	40–44,7	6,1–6,6	49,5–53,4	нет	нет
Белки	50–55	6,5–7,3	19–24	15–19	0,2–2,4
Липиды, липоиды	76–79	11–13	10–12	нет	нет
Лигнин	66,7	5,5	27,3	нет	нет

приятных — 63,4%. В клетках бактерий перед гибелью общее содержание липидов увеличивается в 5, а фосфолипидов в 20 раз.

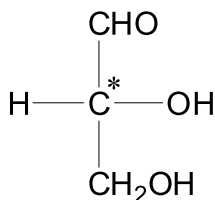
Поскольку вышеперечисленные группы состоят из органических молекул разного состава и строения, то элементный состав их также различен, что хорошо иллюстрируется табл. 2.

2.1. Углеводы

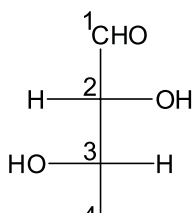
Основная масса высших растений состоит из углеводов (более 50%) и лигнина (более 25%), остальные 25% приходятся на липиды, липоиды и белки.

Углеводами (сахаридами) называются вещества с общей формулой $C_x(H_2O)_y$, где x и y могут иметь разные значения. Название “углеводы” отражает тот факт, что они состоят из углерода, водорода и кислорода, а водород и кислород в молекулах этих веществ присутствуют в том же соотношении, что и в молекуле воды. Все углеводы содержат либо альдегидную группу, либо кетогруппу, и в их молекуле всегда есть несколько гидроксильных групп, которыми и определяются их химические свойства. Среди углеводов самые распространенные в природе целлюлоза, гемицеллюлоза, крахмал, пектиновые вещества. Углеводы — это общее название индивидуальных сахаров и их полимеров, хотя в состав биополимеров гемицеллюлозы и пектиновых веществ входят также органические кислоты циклического строения. Углеводы служат источником энергии организмов и формируют опорные ткани растений.

Углеводы представляют собой мономеры и биополимеры, состоящие из разнообразных мономеров — моноз. *Монозы* — оптически активные вещества, так как содержат асимметрические атомы углерода и имеют несколько пространственных изомеров (эпимеров). Раньше правовращающие эпимеры обозначались буквой D или знаком (+), левовращающие — L или знаком (–). Все оптические изомеры моносахаридов родственны по конфигурации либо D-, правовращающей, либо L-, левовращающей, форме глицеральдегида. Поэтому моносахарид обозначается как D-изомер (относится к D-ряду), если в его молекуле гидроксильная группа у асимметрического атома углерода, наиболее удаленного от альдегидной или кетогруппы, занимает то же положение, что и в молекуле D-глицеральдегида; если же она занимает то же место, что и в молекуле L-глицеральдегида, то такую форму обозначают L-изомером (относится к L-ряду):

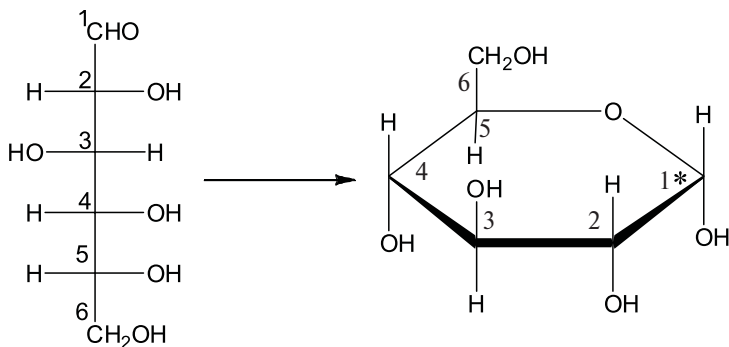


D-глицеральдегид



L-глицеральдегид

Эти обозначения не зависят от того, вправо или влево вращает плоскость поляризованного света данное соединение. Практически все моносахариды, встречающиеся в природе, принадлежат к D-ряду, вращают же плоскость поляризации одни из них вправо (например, D-глюкоза), а другие — влево (D-фруктоза). D- и L-изомеры какого-либо одного вещества одинаковы по своим химическим и большинству физических свойств, однако их трехмерные различия существенны в биологическом отношении, поскольку ферменты, узнающие свои субстраты по форме молекулы, способны различать оптические антиподы. Возможно, что на ранних стадиях эволюции сложилось некое произвольное предпочтение в пользу D-изомеров сахаров. Вместе с тем аминокислоты представлены в природе практически только L-изомерами.



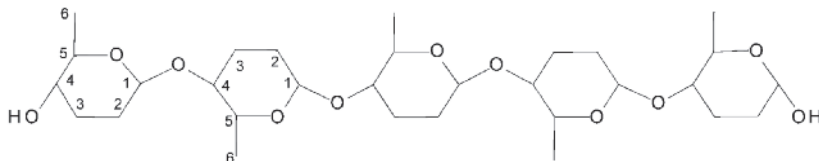
Молекулы пентоз и гексоз изображают либо в виде прямолинейных цепочек, либо циклических форм. В кристаллическом состоянии монозы имеют циклическое строение, а в растворах представлены циклическими и открытыми оксоформами, находящимися в динамическом равновесии. Образование циклических форм обусловлено наличием либо альдегидной, либо кетонной группы и гидроксильных групп в молекуле углеводов. Углы связей между атомами углерода в этих мо-

лекулах таковы, что возможно также образование стабильных циклических структур. Замыкание цикла происходит за счет внутримолекулярного взаимодействия. Например, у глюкозы первый атом углерода соединяется с кислородом при пятом углеродном атоме, что приводит к образованию шестичленного (пиранозного) кольца.

Циклические структуры пентоз и гексоз — обычные их формы, лишь небольшая часть молекул существует в виде “открытой” цепи. В состав полисахаридов входят циклические формы моносахаридов. Биологическое значение циклических структур определяется тем, что при образовании такой структуры возникает еще один асимметрический атом углерода. К нему подсоединена гидроксильная группа, она может располагаться либо под плоскостью цикла (α -изомер), либо над ней (β -изомер). α - и β -формы не являются оптическими антиподами (аномерами), их физические и химические свойства различны. Существование этих изомеров обеспечивает большое химическое разнообразие и играет важную роль, например, в образовании крахмала и целлюлозы.

ЦЕЛЛЮЛОЗА ($C_6H_{10}O_5$)_n — часто отождествляется с клетчаткой, но в клетчатку кроме целлюлозы входят и другие вещества — кутины, суберины, спорополенины. В целлюлозе заключено около 50% углерода, находящегося в растениях, и по общей массе на Земле целлюлоза занимает первое место среди всех органических соединений. Практически всю целлюлозу поставляют растения, хотя она встречается у некоторых низших видов беспозвоночных и у одного класса грибов (оомицетов). На Земле так много целлюлозы потому, что из нее построены все клеточные стенки (20–40% материала стенки клетки) растений.

Целлюлоза представляет собой высокомолекулярный полимер регулярной структуры, построенный из одинаковых фрагментов β -D-глюкозы. Молекулы β -D-глюкозы, повернутые друг к другу на 180° , связаны через атомы кислорода в положении 1,4 (1,4-гликозидная связь) (Грин, Стаут, Тейлор, 1996).



Из каждой цепи наружу выступает множество ($-OH$)-групп. Эти группы направлены в разные стороны и образуют *водородные связи*

с соседними цепями, что обеспечивает жесткое поперечное сшивание всех цепей. Последние объединены друг с другом также с помощью водородных связей, образуя микрофибриллы, которые в свою очередь собраны в пучки. Существует большое число целлюлоз, различающихся степенью полимеризации, приводящей к различию физических свойств — механической прочности, набухания, растворимости в различных растворителях. Прочность целлюлозных волокон при растяжении обусловлена длиной макромолекул и их параллельной ориентацией. При всей своей прочности слои целлюлозы пропускают воду и растворенные в ней вещества — свойство, существенное для активно функционирующих клеток. Средняя плотность целлюлозы $1,5 \text{ г/см}^3$. Тем не менее дерево не тонет в воде из-за проникновения в межмолекулярные пространства пузырьков воздуха.

Целлюлоза разрушается под действием кислот, щелочей и биоферментов на простые сахара, которые уже растворяются в воде и могут быть включены в трофические цепи разных организмов, в основном бактерий. Фермент *целлюлаза*, расщепляющий целлюлозу до глюкозы, редко встречается в природе, поэтому большинство млекопитающих, и в том числе человек, не могут использовать целлюлозу в пищу без участия в процессе пищеварения бактерий. В зависимости от того, сколько сохранилось в растительных органических остатках целлюлозы, можно говорить об условиях захоронения и сохранности органического вещества.

КРАХМАЛ — представляет собой неоднородное углеводное вещество, построенное из амилозы (15–25%) и амилопектина (75–85%). **Амилоза** — биополимер, состоящий из 300 фрагментов (по другим источникам — из тысяч) α -D-глюкозы, связанных линейно 1,4-гликозидной связью. Линейные цепи амилозы способны спирально свертываться и принимать более компактную форму. Она хорошо растворяется в воде, с йодом дает синюю окраску. **Амилопектин** состоит из тех же фрагментов, но имеющих сильно разветвленные цепи, интенсивность ветвления цепей происходит за счет образования 1,6-гликозидных связей (молекулы глюкозы в месте ветвления связаны через атом кислорода в положении 1,6). Он содержит приблизительно вдвое больше глюкозных остатков, чем амилоза. За счет разветвленного строения амилопектин в воде набухает — вода проникает между разветвлениями и как бы “застревает” в них. При этом возникает особая консистенция киселя, повышение температуры ускоряет процесс набухания. Амилопектин

дает красно-фиолетовую окраску с раствором йода. Крахмал является запасным веществом в клетках в виде крахмальных зерен, а также в органах, где запасаются питательные вещества, например в клубнях картофеля или семенах злаковых и бобовых. В холодной воде крахмал не растворяется, при попадании в осадок уничтожается микроорганизмами. В животном организме синтезируется эквивалент крахмала — *гликоген*, тоже резервный полисахарид, построенный из фрагментов глюкозы, служащий источником глюкозы в процессе дыхания. По своему строению гликоген схож с амилопектином, но цепи его ветвятся еще сильнее.

ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗА — биополимер углеводного характера, состоящий из фрагментов простых сахаров (пентоз, гексоз) и уроновых кислот (галактурановой и др.), также циклической формы. Гемидцеллюлозы придают тканям растений прочность и создают в клетках запас питательных веществ.

Общая формула уроновых кислот:



Некоторые водоросли содержат до 40% (от сухого веса) биополимера альгиновой кислоты, относящейся к уроновым кислотам.

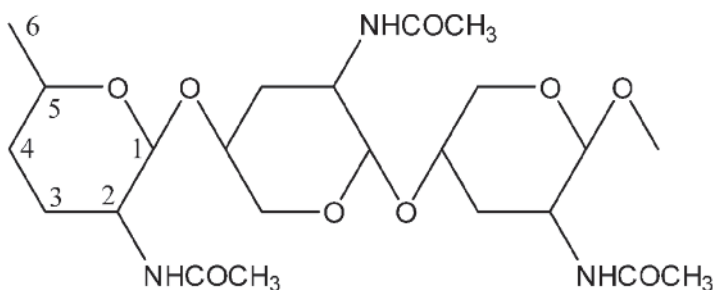
ПЕКТИНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА — биополимеры углеводного характера, состоящие из фрагментов галактурановой кислоты, которые связаны линейно, как и монозы в макромолекуле целлюлозы, через кислородный атом.

КАЛЛОЗА — аморфный полимер глюкозы, часто образующийся в организме в результате повреждения тканей. Глюкозные остатки связаны 1,3-гликозидной связью (Грин, Стаут, Тейлор, 1996).

ИНУЛИН — полисахарид, необычен тем, что, будучи полимером фруктозы, играет роль резервного вещества в корнях и клубнях некоторых растений, например георгинов.

ХИТИН по структуре и функции очень близок к целлюлозе — это тоже структурный полисахарид. Строение хитина идентично строению целлюлозы, за одним исключением: при втором углеродном атоме гидроксильная группа в молекуле глюкозы заменена на $(-\text{NHCOCH}_3)$.

Его длинные параллельные цепи, так же как и цепи целлюлозы, собраны в пучки. Хитин входит в состав живого вещества некоторых грибов, где играет опорную роль в клеточных стенках, а также не-

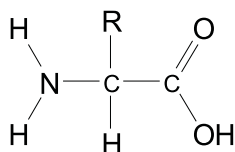


которых групп животных (особенно членистоногих) в качестве важного компонента их наружного скелета.

2.2. Белки

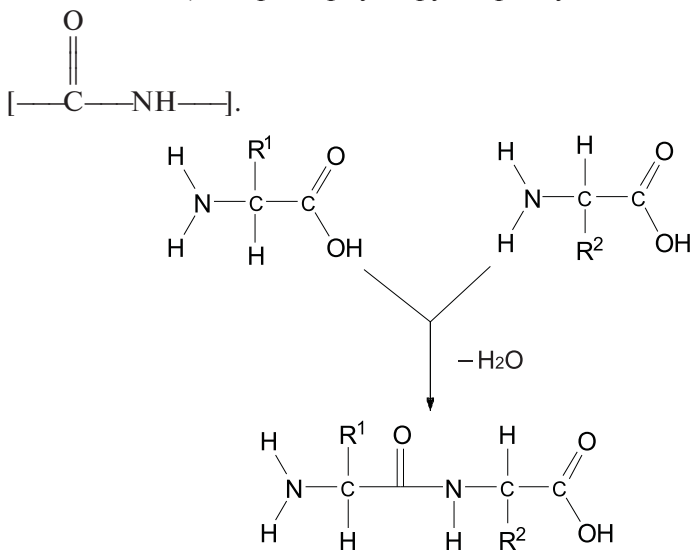
Белки представляют собой сложно построенные биополимеры, состоящие из различных индивидуальных α -аминокислот. В организме белки являются единственными концентраторами азота (до 20%) и серы. Часть белков образует комплексы с другими молекулами, содержащими фосфор, железо, цинк и медь. Молекулы белков — цепи, построенные из аминокислот, макромолекулы, молекулярная масса которых колеблется от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Несмотря на большое разнообразие и сложное строение, большинство природных белков состоит всего из 20 различных α -аминокислот (Грин, Стаут, Тейлор, 1996). Потенциально разнообразие белков безгранично, поскольку каждому белку свойственна своя аминокислотная последовательность, генетически закодированная в ДНК клетки, вырабатывающей данный белок. Так, в клетке кишечной палочки содержится 5000 молекул различных белков, а у человека их уже 5 млн и нет ни одной, которая бы совпадала с белковой молекулой микроорганизмов. В клетке белков больше, чем других соединений: на их долю приходится свыше 50% общей сухой массы клеток. Большое разнообразие белков позволяет им выполнять в живом организме множество как структурных, так и метаболических функций.

Общая формула α -аминокислот:



Аминокислоты — *амфотерные* соединения и проявляют свойства как кислоты, так и основания. В зависимости от количества карбоксильных и аминогрупп α -аминокислоты подразделяются на нейтральные, кислые и основные. Примеры нейтральных аминокислот — глицин ($R = -H$), аланин ($R = -CH_3$) и его циклическая форма — пролин; кислых — глутаминовая ($R = -[CH_2]_2-COOH$), аспарагиновая ($R = -CH_2-COOH$) кислоты; основных — орнитин, лизин ($R = -[CH_2]_4-NH_2$); аминокислот, содержащих серу, — цистеин ($R = -CH_2-SH$), метионин ($R = -[CH_2]_2-S-CH_3$).

Две аминокислоты соединяются в одну молекулу путем установления связи между углеродом кислотной и азотом основной группы ($HN-CO$) в результате реакции конденсации с выделением воды. Возникшая азот-углеродная связь между аминогруппой одной кислоты и карбоксильной группой другой ковалентна и называется *пептидной связью*, а характерную группировку называют пептидной



Полипептидная цепь может содержать до 100 и более связанных друг с другом аминокислотных остатков. Длина и численность полипептидных цепочек для различных белков неодинакова. Различия в химическом строении белков обусловлены составом, повторяемостью и особенно порядком чередования α -аминокислот в молекуле. Пространственная форма белков разнообразна — глобулярная, фибриллярная и т.д. Главной особенностью белков, имеющей решающее значение для их функционирования, является способность

самопроизвольно формировать пространственную структуру, свойственную только данному белку.

Белки в составе разных тканей выполняют разнообразные функции — строительную, двигательную, транспортную, защитную, энергетическую и каталитическую, или ферментативную.

Ферменты — это белковые молекулы, синтезированные живыми клетками. В каждой клетке имеются сотни различных ферментов, которые являются биокатализаторами. Они ускоряют многие реакции внутри живого организма в десятки и сотни тысяч раз, возможно, некоторые ферменты сохраняют каталитические свойства и в некроме. Они абсолютно необходимы, так как без них реакции в клетке протекали бы слишком медленно и не могли бы поддерживать жизнь. Ферменты очень специфичные катализаторы, обладающие следующими свойствами: 1) один фермент катализирует только одну реакцию; 2) активность фермента ограничена узкими температурными рамками (35–45°C); 3) ферменты активны в слабощелочной среде; 4) биологический катализ проходит при нормальном атмосферном давлении.

Все ферменты представляют собой глобулярные белки, они увеличивают скорость реакции, но сами в этой реакции не участвуют, их присутствие не влияет ни на природу, ни на свойства конечного продукта реакции, очень малое количество фермента вызывает превращение большого количества субстрата. Соединяясь с субстратом, фермент образует фермент-субстратный комплекс, который при завершении реакции распадается на продукт и фермент. При этом последний не изменяется и может вновь взаимодействовать с другой молекулой субстрата.

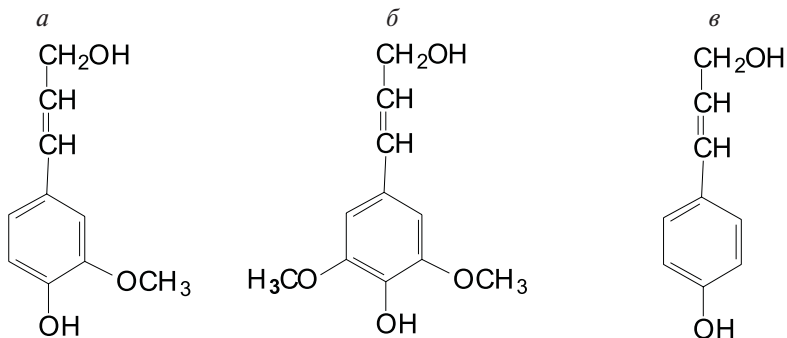
После отмирания организма в его клетках долго сохраняются ферменты, которые участвуют в *автолизе* — самодеградации клетки. При этом в аэробных условиях идет постепенное уменьшение биомассы до полной деградации, *в анаэробных не происходит саморазрушения мембран клетки, которые состоят в основном из липидов и липоидов, захороненных в осадках.*

Белки в воде не растворяются и, только попав в осадок, под действием ферментов бактерий распадаются на составляющие их водорастворимые мономеры — аминокислоты. Разрушение происходит по пептидной связи, но только в водной среде и в присутствии биокатализаторов. Основным источником азота в горючих ископаемых являются белки. Некоторое количество серы также переходит в каустобиолиты из белков.

2.3. Лигнин

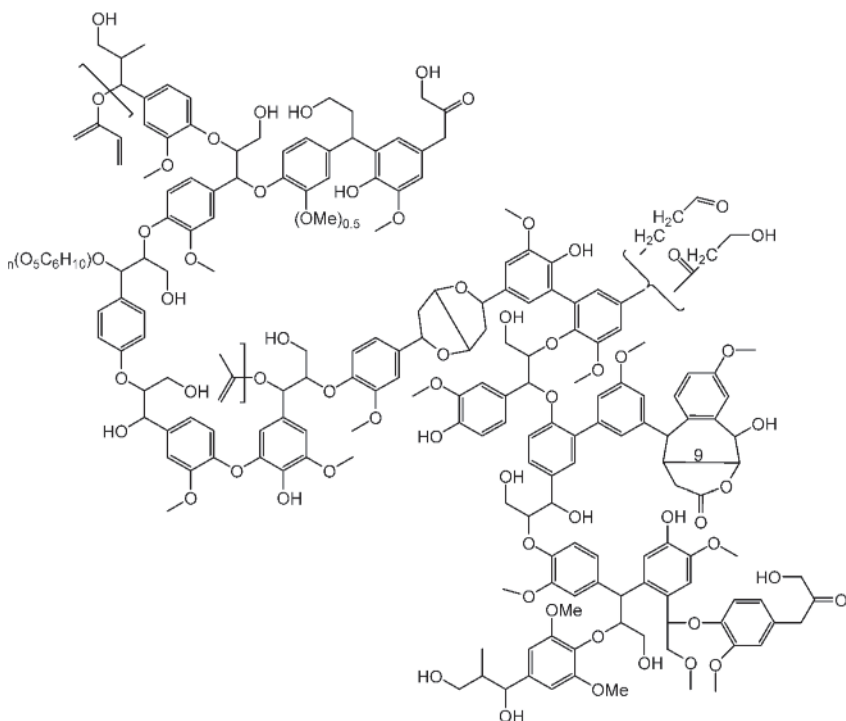
Лигнин — органическое вещество — занимает второе место после целлюлозы по распространенности на Земле. Так, в живом веществе его содержание составляет 27%, в плаунах — 37%, в сфагнуме (мох) — 4,5%. В процессе эволюции растительного мира лигнин появился впервые во мхах. Если целлюлоза формирует опорные ткани растений, то лигнин играет роль цементирующего вещества, как бы склеивающего пучки целлюлозных волокон для придания устойчивости стеблям и стволам.

В основе химической структуры лигнина лежат ароматические циклы. Считается, что предшественниками ароматических молекул углей являются фрагменты молекул лигнина. По химическому строению — это биополимер нерегулярного строения, состоящий из различных мономеров, что не позволяет рассматривать его как индивидуальное соединение. Природный лигнин как вещество в чистом виде еще не выделен, и о его составе судят по остаткам, полученным при деструкции лигнина. Лигнин — природный полимер, построенный из кислородсодержащих производных фенилпропена с различной степенью метоксилирования ароматических ядер. Количество метоксильных групп ($-\text{OCH}_3$) тем больше, чем сложнее организовано растение. Структуру лигнина формируют в основном структуры трех типов ароматических спиртов — *кониферилового* (а), *синапилового* (б), *пара-кумарового* (кумарилового) (в):



Для лигнина характерно наличие гидроксильных (спиртовых, фенольных $-\text{OH}$), метоксильных ($-\text{OCH}_3$) и карбонильных ($-\text{C}=\text{O}$) групп. Лигнины растений различаются величиной молекулы и разнообразием фрагментов, входящих в его состав. Возможно, лигнин в растениях синтезируется при дегидратации и конденсации пере-

численных спиртов. Подобные фрагменты молекул соединяются друг с другом по связям ($-C-O-C-$). Молекулы лигнина содержат до 18 бензольных колец:

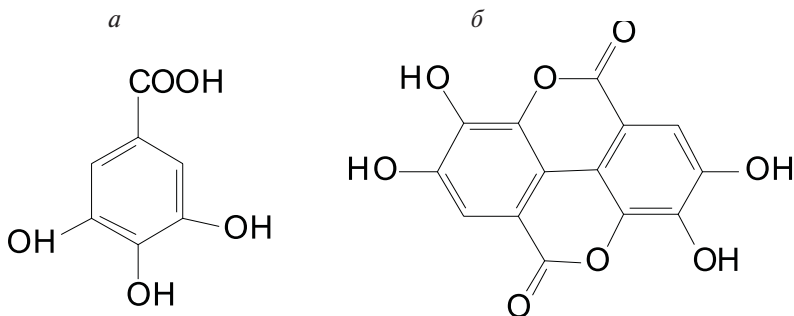


При сухой перегонке древесины получают метиловый, или древесный, спирт (CH_3OH), который образуется при отрыве метоксильных групп ($-OCH_3$) от молекул лигнина.

В составе лигнина много фенольных фрагментов, имеющих кислотные свойства. Фенольный гидроксил — антисептик. Чем больше в тканях растений лигнина, тем устойчивее они к гниению. Лигнино-целлюлозные комплексы очень прочные и разрушаются только грибами (белая и серая гниль) с помощью биоферментов по связям ($C-C$). Плесени — аэробные грибы, и поэтому в живых растениях они разрушают лигнин, а в анаэробных условиях в захороненном состоянии лигнин не разрушается, древесина в восстановительных условиях разлагается медленно.

ТАННИНЫ занимают промежуточное место между целлюлозой и лигнином и в количественном отношении играют меньшую роль,

чем лигнин (лат. *tan* — способность дубить кожу). Для ароматических структур таннинов характерны карбоксильные и фенольные группы. Все таннины являются производными *галловой* (а) и *эллаговой* (б) кислот.



Таннины содержатся в основном в высших растениях, а также в грибах и некоторых водорослях. В коре растений их свыше 17%, в листьях — более 6,5%.

Вероятно, ароматические структуры лигнинов и таннинов вместе с целой гаммой фенолов, ароматических кислот и их производных, встречающиеся в мире растений, сохраняются в фоссилизированном ОВ высших растений и составляют основу структуры гумусовых углей.

2.4. Панлипоидины

Липиды, липоиды и родственные им вещества (панлипоидины) относятся к жизненно важным компонентам и выполняют в организмах различные функции. Издавна эту группу соединений называли “липидами” (греч. *lipos* — жир). Липиды и липоиды локализованы в различных тканях живых организмов. Они, как и белки, являются обязательной составной частью клетки, где их содержание достигает $n \times 10\%$. Эти сложные смеси — природные жиры, в которых преобладают триглицериды жирных кислот (ЖК), включающие также простые ЖК, моно-, диглицериды, фосфолипиды, гликолипиды, стероиды, терпеноиды, длинноцепочечные *n*-алкановые УВ и др. Назначение этой большой группы соединений — создание в организме энергетического запаса, резерва питательных веществ. Калорийность липидов выше калорийности углеводов, т.е. данная масса липида выделяет при окислении больше энергии, чем равная

ей масса углевода, поскольку в липидах больше водорода и совсем мало кислорода (см. табл. 2).

В одну группу липиды объединяются по исторически сложившемуся аналитическому признаку, на основании общего способа их выделения из природных смесей — они хорошо растворяются в неполярных или малополярных органических растворителях (хлороформе, спирте, бензоле и др.) и не растворяются в холодной воде. Кроме простых молекул мономеров к этой группе относят высокомолекулярные полимерные соединения — кутины, суберины, спорополенины, природные каучуки.

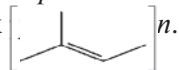
Липиды, липоиды и родственные им полимерные соединения, с одной стороны, разнородны по составу, величине молекул, растворимости в органических растворителях, с другой — имеют общие черты химического строения. Одним из продуктов гидролиза жиров является вода, которая важна для животных (например, жир верблюда, накапливающийся в горбах, является для него источником воды).

На кафедре геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ предложена классификация липидов, липоидов и родственных им веществ (Гусева, Лейфман, Вассоевич, 1976), которая основана на биогенетическом единстве и характерных типах молекулярной структуры входящих сюда соединений, т.е. на генетическом и структурно-молекулярном принципах сопоставления.

Все липиды, липоиды и родственные им вещества едины генетически, так как связаны общностью биосинтеза из ацетила ($\text{CH}_3\text{—C}\leq\text{O}$) с помощью кофермента А (КоА) и относятся к двум структурно-молекулярным типам: I — структуры — производные ЖК, II — структуры, состоящие из изопреновых фрагментов.

Под *липидами* (полимерлипидами) понимаются природные производные ЖК, не содержащие элементов изопреноидной структуры. Основной элемент молекулярной структуры липидов — длинная, чаще всего неразветвленная цепь углеродных атомов. Их основой является неразветвленная цепь ($\text{—CH}_2\text{—}$ групп) *n*-алканов, которая определяет свойства веществ в твердом состоянии, тип кристаллической решетки и характер агрегатных и твердофазных превращений.

Под *липоидами* (полимерлипоидами) понимаются соединения с изопреноидной структурой, не содержащие остатков ЖК. Основной элемент молекулярной структуры липоидов — *изопреновая единица* (C_5H_8), соединяющаяся в различных сочетаниях



Если в одной молекуле совмещаются элементы липидной и липоидной структур (как в сложных эфирах изопреноидных спиртов и ЖК), то их следует называть *липидолipoидами* (полимерлипидолipoидами). Низкомолекулярные липиды, липоиды и липидолipoиды объединены термином *липoидины*, а их полимерные формы — *полимерлипoидины*.

Вся совокупность природных веществ с аналогичными липидными или липоидными структурами называется *панлипoидинами* (рис. 4).

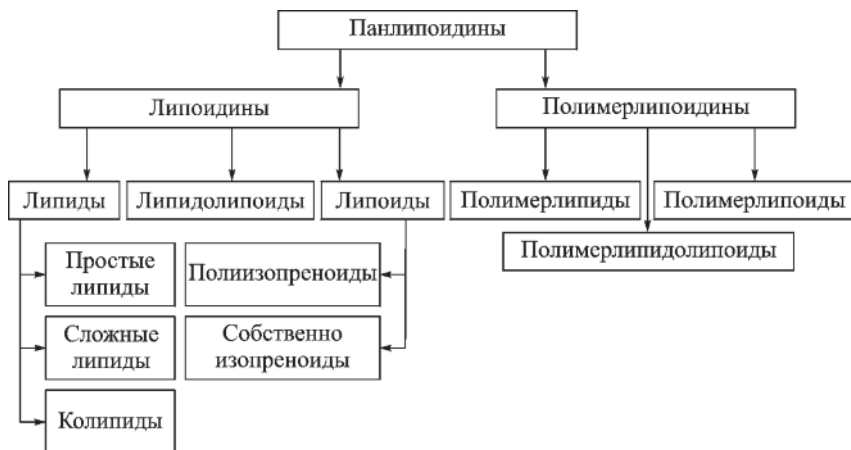
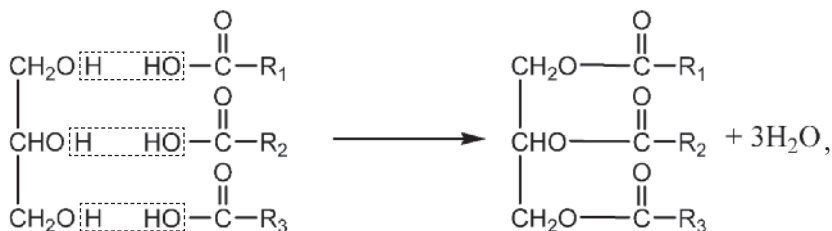


Рис. 4. Классификация панлипoидинов (Гусева, Лейфман, Вассоевич, 1976)

2.4.1. Липиды

К липидам, как уже было сказано, относятся высшие жирные кислоты и их природные дериваты. В их составе можно выделить простые, сложные липиды и колипиды.

Простые липиды. Среди них преобладают триглицериды (триацил-глицеролы) ЖК — сложные эфиры глицерина (триола) и высших непредельных и предельных ЖК с нормальной цепью и четным числом углеродных атомов. Три гидроксила глицерина могут быть этерифицированы либо одинаковой, либо тремя разными ЖК, что и лежит в основе разнообразия липидов. Радикал R обычно представлен длинной цепью углеродных атомов — углеводородными неполярными “хвостами”, которые определяют многие свойства липидов, в том числе и гидрофобность (лат. *hydro* — вода, *phobos* — страх) — нерастворимость в воде. Вторая часть молекулы — полярная “голова”.



где $\text{R}_1\text{C}=\text{O}$, $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$, $\text{R}_3\text{C}=\text{O}$ — ацилы (остатки) ЖК.

Липиды принято делить на жиры и масла в зависимости от того, остаются ли они твердыми при 20°C (жиры) или имеют при этой температуре жидкую консистенцию (масла). Триглицериды неполярны и вследствие этого практически нерастворимы в воде.

Большинство жирных кислот, входящих в состав липидов, с неразветвленной цепью и содержат четное число атомов углерода (от 10 до 24), но самыми распространенными в природе являются ЖК с 16 и 18 атомами углерода.

Предельные ЖК:

пальмитиновая ($\text{C}_{16:0}$) — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$;

стеариновая ($\text{C}_{18:0}$) — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$.

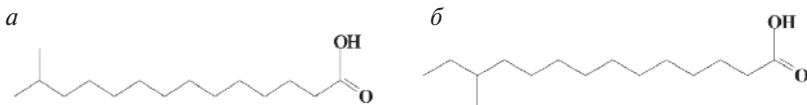
Непредельные ЖК:

олеиновая ($\text{C}_{18:1}$) — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$;

линолевая ($\text{C}_{18:2}$) — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$;

линоленовая ($\text{C}_{18:3}$) — $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

Для ЖВ бактерий характерны ЖК с одним метильным радикалом, так называемые изо- и антеизокислоты, из которых при декарбоксилировании образуются 2-метил-(изо-) и 3-метилалканы (антеизо-). 13-метилтетрадекановая (а); 12-метилтетрадекановая кислота (б) — антеизокислота.



Ненасыщенные жирные кислоты плавятся при значительно более низких температурах, чем насыщенные. Например, олеиновая кислота — основной компонент триглицерида оливкового масла — при комнатной температуре жидкая ($T_{\text{пл}} = 13,4^\circ\text{C}$), тогда как пальмитиновая ($T_{\text{пл}} = 63,1^\circ\text{C}$) и стеариновая ($T_{\text{пл}} = 69,6^\circ\text{C}$) при такой же

температуре остаются твердыми. В клетках холоднокровных животных концентрация ненасыщенных ЖК выше, чем у теплокровных. Известно более 1700 природных жиров и масел, представляющих собой триглицериды ЖК, что составляет более 80% всех известных жиров.

К простым липидам относятся также сложные эфиры первичных одноосновных спиртов и средне- и низкомолекулярных жирных кислот, например природные эссенции. Сюда же попадают церины — сложные эфиры (эстеры) высших ЖК и высших первичных спиртов. Церины — главные составляющие природных восков. Их содержание в растениях зависит от климата и строения кутикулы и колеблется от 5 до 85%. В восках животных их количество возрастает до 60–98,5% от содержания липидов.

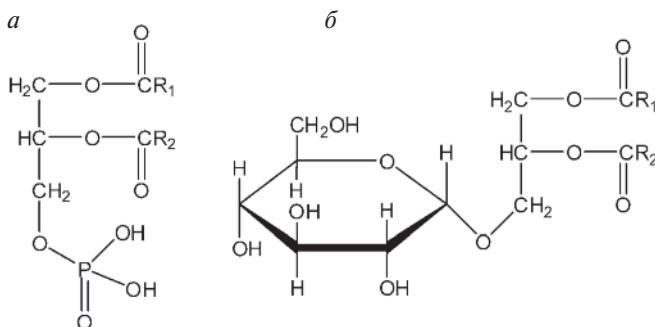
Природные воски являются многокомпонентными смесями, состоящими из: 1) нескольких сложных эфиров высших ЖК и высокомолекулярных спиртов (обычно одноосновных), 2) свободных ЖК, спиртов, 3) триглицеридов, 4) насыщенных углеводов.

Установлено, что в воски входят насыщенные кислоты C_{24-34} (четное число атомов углерода), спирты C_{24-34} (также четные), насыщенные алифатические УВ C_{25-31} (нечетное число атомов углерода). Например, пчелиный воск состоит в основном из эфира мирицилового спирта ($C_{30}H_{61}OH$) и пальмитиновой кислоты. Воски покрывают тончайшим слоем стебли, листья, плоды, оболочки спор (энзимы), предохраняя растения от внешних воздействий — ультрафиолетового излучения, патогенов, механических повреждений, регулируя водный баланс, входят в состав наружного скелета насекомых, являются нормальными метаболитами (промежуточные продукты вторичного метаболизма) некоторых микроорганизмов. Воски нерастворимы в воде и, попав в осадок, могут долго не изменяться и не разрушаться бактериями. Фрагменты молекул восков часто отмечаются в составе горючих ископаемых.

Органические соединения, сопутствующие липидам в составе природных жиров, восков, выделяют в отдельную группу — *колипиды*. К ним можно отнести свободные ЖК, длинноцепочечные УВ, спирты, кетоны и альдегиды. В природных восках, как правило, находятся в основном свободные кислоты, *n*-алканы, в кутикулярных восках — *n*-алканы, кетоны, дикетоны, первичные спирты и альдегиды. Особое внимание с позиций изучения состава горючих ископаемых заслуживают *n*-алканы, содержание которых в растениях колеблется от 0,01 до 0,3%. Их состав для низших, высших растений

и животных неодинаков: в высших растениях — C_{23-35} , в низших — C_{10-20} , при этом в тех и других “нечетные” гомологи преобладают над “четными”.

Сложные липиды. В их состав входят *фосфолипиды (а)*, содержащие, кроме ацилов ЖК, фосфатную группу — фосфоглицериды (триглицериды), в которых два гидроксила этерифицированы высшими ЖК, а третий — фосфорной кислотой, и *гликолипиды (б)* — сложные эфиры глицерина с двумя жирными кислотами и углеводным комплексом (остатки сахаров).

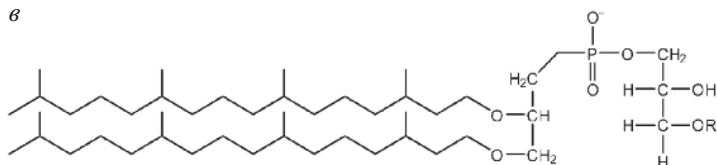


К сложным липидам можно отнести так называемые “фитанильные эфиры” (*ether lipids*), которые также являются глицеридами, но сформированы не из жирных кислот, а из жирных спиртов и поэтому, являясь сложными липидами, имеют фрагменты простого эфира (*ether*). Так, мембраны архебактерий содержат сложные липиды, в которых имеется фосфатная группа, а водород двух гидроксильных замещен фитановыми цепями — насыщенными аналогами изопреноидной цепи спирта фитола (ϕ — *diphytanyl diethers*). Подобные соединения могут образовывать циклические структуры (ζ — *cyclic biphytanyl diethers*, δ — *biphytanyl tetraethers*), в изопреноидную цепь фитанильных эфиров некоторых термофильных бактерий входят 1–2 (до 8) циклопентановых (ϵ) и циклогексановых кольца.

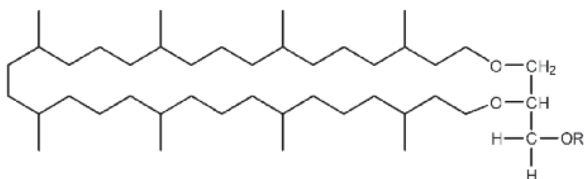
По структурно-молекулярному принципу эти соединения следует отнести к липидополиоидам, поскольку они являются производными ЖК и имеют фрагменты изопреноидных структур.

Полярная “голова” сложных липидов, содержащая фосфатную группу или углеводный комплекс, гидрофильна, а два неполярных углеводородных “хвоста” гидрофобны. Такое строение молекулы способствует функционированию клеточных мембран, составной частью которых они являются. Многие мембраны состоят из про-

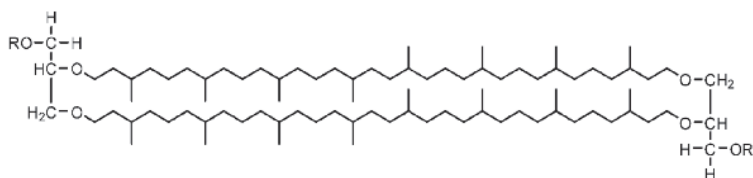
в



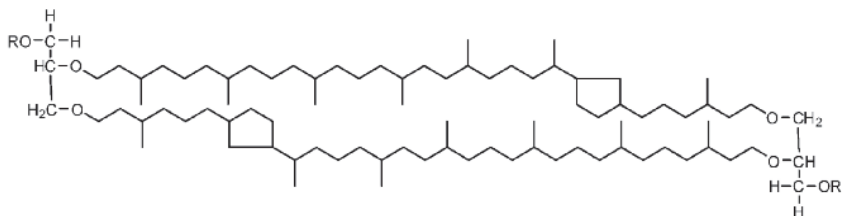
г



д



е



теинофосфолипидных двойных слоев (белок–фосфолипид–белок). Гликолипиды также являются компонентами клеточных мембран, хлоропластов и нервных клеток.

2.4.2. Липоиды

Липоиды могут быть построены либо только из изопреноидных звеньев (собственно изопреноиды), либо содержать изопреноидные цепи у циклических структур неизопреноидного типа. В основном липоиды участвуют в обмене веществ живых организмов (вторичном метаболизме), определяют запахи веществ, входят в состав пигментов, витаминов и т.д.

Собственно изопреноиды — терпеноиды, стероиды, каротиноиды — различаются строением и функциями в живом организме. Ог-

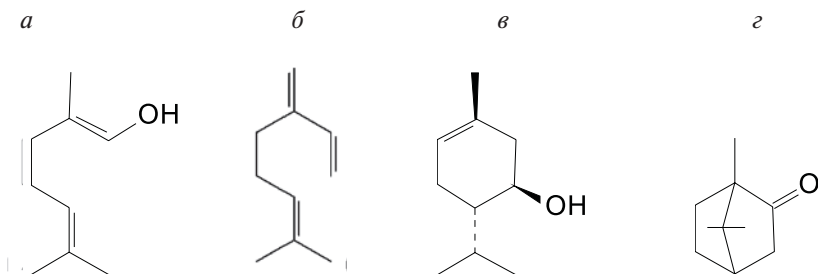
ромное разнообразие природных изопреноидных соединений обусловлено ростом числа изомеров с увеличением количества изопреноидных звеньев, стереоизомерией и разнообразием кислородных производных.

Терпеноиды относятся к классу изопреноидов и включают терпеновые УВ и их различные кислородные производные — спирты, кетоны, альдегиды, кислоты, эфиры. Терпен ($C_{10}H_{18}$) — углеводород, состоящий из двух изопреновых “кирпичей”, является основой названий группы соединений с подобной структурой, поэтому монотерпены и монотерпеноиды также содержат 10 атомов углерода.

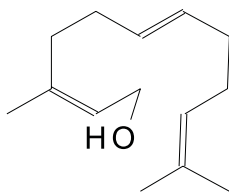
Изопреновые звенья образуют либо цепи, либо циклы, по числу которых различают моно-, би-, три-, тетра- и пентациклические молекулы. Все природные терпеноиды и каротиноиды являются непредельными, содержащими двойные связи в алифатических цепях и/или циклах. Двойные связи могут быть изолированными или сопряженными.

Изопреновые звенья в структурах с открытой цепью в моно-, сескви- и дитерпенах присоединяются друг к другу “голова к хвосту” и являются регулярными структурами. В три- и тетратерпенах могут быть нерегулярные структуры, где в двух центральных звеньях молекулы соединение изопреновых кирпичей осуществляется “голова к голове” (скавален), либо “хвост к хвосту” (дипристил).

Монотерпены и *монотерпеноиды* (C_{10}) состоят из 2 изопреновых кирпичей. Ими обогащены эссенции растений аридного климата. Например, розовое масло, состоящее из гераниола (*a*) и цитронеллола, мирцен (*б*), из циклических кислородсодержащих монотерпеноидов можно привести в пример спирт ментол (*в*) и камфору (*г*).



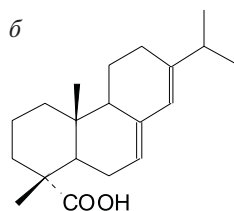
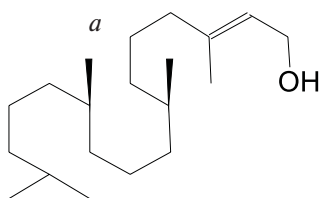
Сесквитерпены и *сесквитерпеноиды* (C_{15}) — полутерпены. Среди природных соединений широко распространен фарнезол — изопреноидный спирт, входящий в состав бактериохлорофилла:



Структура фарнезола изображена в виде изогнутой цепи, а не прямой, чтобы показать, что при дегидратации и циклизации из него образуются бициклические структуры. Далее ациклические соединения будут изображаться аналогично.

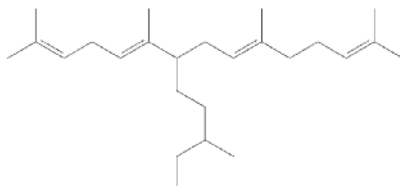
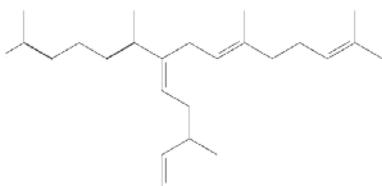
Дитерпены и дитерпеноиды (C_{20}) состоят из четырех изопреновых кирпичей. Обязательным фрагментом хлорофилла зеленых растений является дитерпеноид — спирт фитол (*а*). В липоидах морских организмов встречаются также углеводород фитан ($C_{20}H_{42}$) и фитановая кислота.

Из циклических дитерпеноидов в высших растениях наиболее важны трициклические одноосновные непредельные смоляные кислоты $C_{19}H_{29}COOH$. Так, в смоле хвойных растений присутствуют абиетиновая (*б*) и левопимаровая кислоты.



Все кислоты имеют угловую систему сочленения циклов, как у пергидрофенантрена. Такой же тип сочленения колец встречается в большинстве трициклических нафтеновых и ароматических УВ нефти.

В планктонных диатомовых водорослях рода *Pleurosigma* обнаружены изопреноидные алкены C_{25} с Т-образной формой углеродного скелета (Belt et al., 2000). Двойные связи в изопреновых УВ разных видов диатомей располагаются в разных участках цепи:

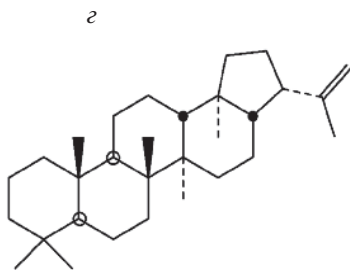
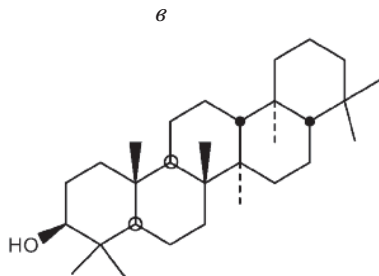
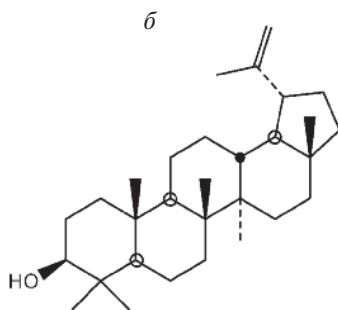
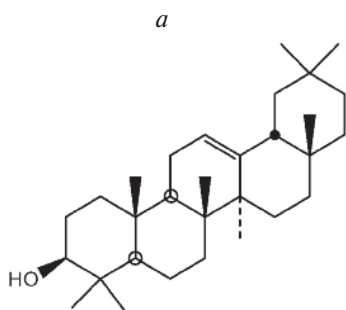


В некоторых нефтях и конденсатах были найдены изопреноиды аналогичной Т-образной структуры.

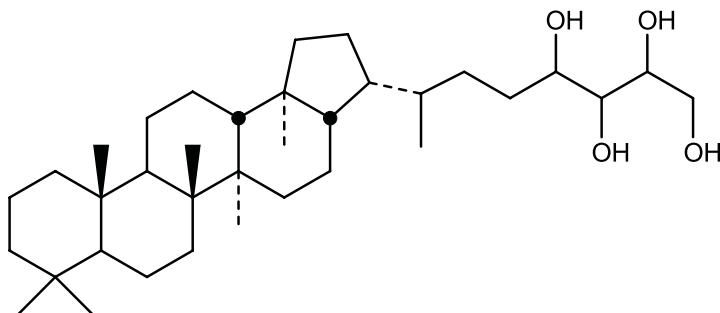
Тритерпены и тритерпеноиды (C_{30}), состоящие из шести кирпичей, распространены повсеместно в тканях растений и животных. Например, сквален $C_{30}H_{50}$ впервые был выделен из печени акул. Предполагают, что он является биохимическим предшественником пентациклических тритерпенов.



К тетрациклическим тритерпенам относится ланостерин, которого много в шерстном жире овец. Пентациклические тритерпеноиды входят в состав восков высших растений (например, β -амирин (*a*) — предшественник β -олеанана, лупеол (*б*) — лупана). В состав мембран некоторых видов архебактерий входит спирт тетрахиманол (*в*), предполагают, что из него образуется гаммацеран. В составе липоидов бактерий и синезеленых водорослей присутствует диплоптен (*г*).

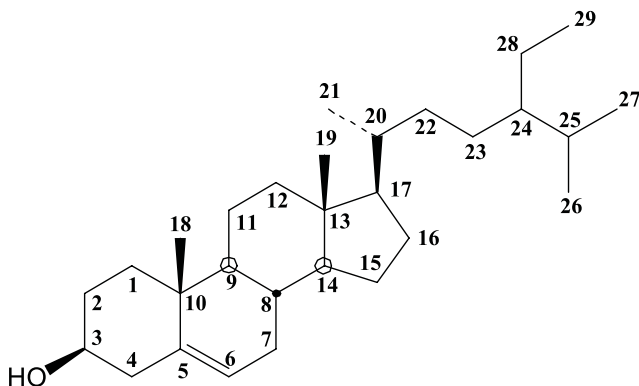


В мембранах многих бактерий содержится пентациклический тритерпеноид — бактериогопанотетрол, представляющий собой четырехосновный спирт; его молекула, как и молекулы сложных липидов, имеет полярную “голову” и неполярный углеводородный “хвост”, что способствует функционированию клеточных мембран:



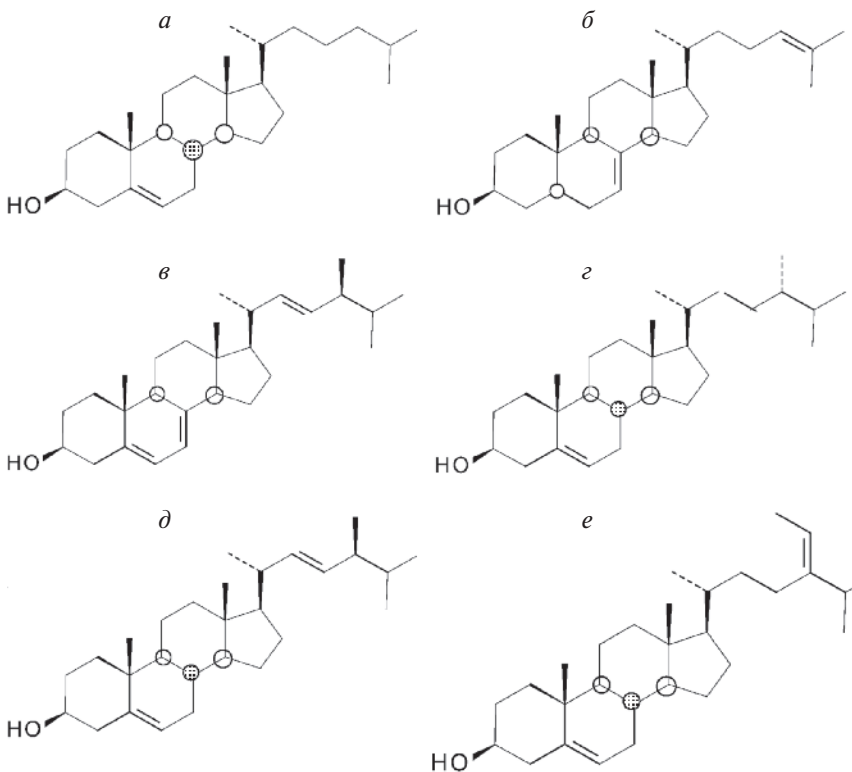
Гопаноиды, синтезируемые прокариотами, играют роль молекул, «сшивающих» фосфолипидную мембрану клеток. В клетках эукариот такую роль играет холестерол.

Стероиды относят к тетрациклическим тритерпеноидам, но количество углеродных атомов в них C_{27} – C_{29} за счет отщепления групп ($-CH_3$) у боковой цепи. Циклы построены из изопреновых звеньев. В молекулах всех стероидов имеется ядро, состоящее из 17 углеродных атомов, к которому в положениях 18 и 19 присоединены метильные ($-CH_3$) группы и обычно в положении 17 — та или иная боковая цепь, состоящая также из изопреноидных кирпичей. Стероиды имеют структуру циклопентанопергидрофенантрена с углеродной системой сочленения циклогексановых колец.



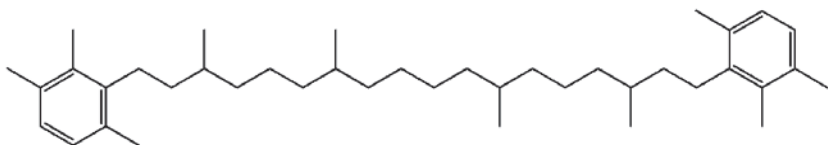
К ним относятся стерины (стеролы) — одноатомные спирты, производные холестерина, которые делятся на зоостеролы, фитостеролы, микостеролы. В настоящее время в разных видах животных и растений идентифицированы следующие стеролы: а) холестерол C_{27} (животные и растения), б) десмостерол C_{27} (красные водоросли и зоопланктон), в) эргостерол C_{28} (грибы), г) кампестерол C_{28} (высшие растения), д) брассикастерол C_{28} (диатомеи), е) фукостерол C_{29} (бурые водоросли), ж) стигмастерол C_{29} (высшие растения), з) β -ситостерол C_{29} (высшие растения), и) диностерол C_{28} (динофлагеллаты).

Холестерин (холестерол) входит в состав каждой клетки животных, водорослей, грибов, высших растений. Стеролы отличаются положением и количеством двойных связей в циклах, количеством атомов углерода, наличием двойной связи в боковой цепи и стерео-изомерией. Стеролы входят в состав липоидов всех земных организмов. Существует некоторая закономерность: стеролы C_{29} преобладают в высшей растительности, C_{28} — в водорослях, C_{27} — в зоопланктоне

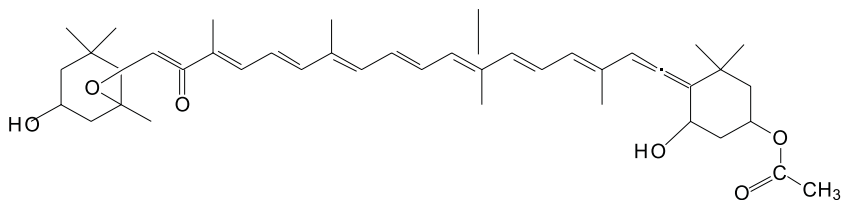


Красный цвет кожицы помидора обусловлен присутствием каротина ликопена (УВ с открытой цепью). Позвоночные животные и человек способны в процессе пищеварения расщеплять молекулу β -каротина надвое с образованием двух молекул витамина А.

Производные каротиноида *изорениератена* входят в состав коричневых разновидностей зеленых серных бактерий рода *Chlorobiaceae*, живущих в условиях сероводородного заражения:

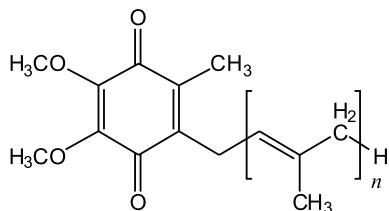


Ксантофиллы по химическому строению очень сходны с каротинами, а отличаются от них только тем, что содержат кислород в виде гидроксила. Это желтые пигменты листьев, цветов и водорослей. Так, *фукоксантин* придает специфическую окраску бурым водорослям:



Большое количество ксантофиллов содержится в водорослях — от 0,20 до 8% сухого веса.

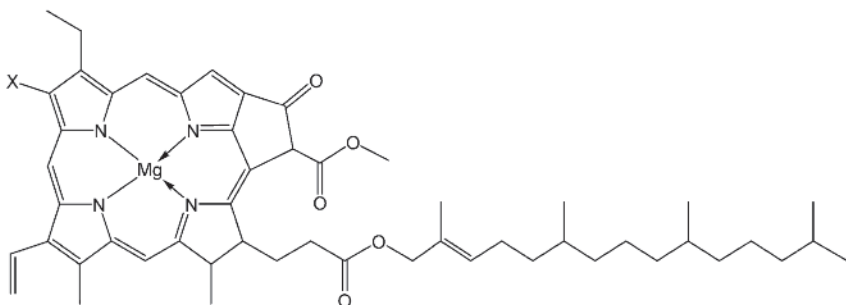
К липоидам, содержащим изопреноидные цепи у циклических структур неизопреноидного типа, относятся разнообразные хиноны, которые при циклах неизопреноидного характера в боковых цепях имеют от трех до десяти изопреновых звеньев. К бензохинонам относятся убихиноны, гидрохинонами являются различные витамины Е, к нафтохинонам относятся витамины К₁ (филлохинон) и К₂ (менахинон).



где $n = 6-10$.

2.4.3. Липидолипоиды

Липидолипоиды объединяют кислородные соединения, растворимые в органических растворителях и представляющие собой сложные эфиры изопrenoидных спиртов.



В эту группу попадают хлорофиллы — сложные эфиры сескви- и diterпеноидных спиртов и замещенных порфинов. Хлорофилл — это основной фотосинтезирующий пигмент (в процессе фотосинтеза участвуют также и каротиноиды), который поглощает свет и превращает его энергию в химическую. Хлорофиллы главным образом поглощают красный и сине-фиолетовый свет, зеленый свет и его оттенки (желто-зеленый, сине-зеленый) они отражают и поэтому придают растениям характерную зеленую окраску, если только ее не маскируют другие пигменты (каротиноиды). Для хлорофилла характерно наличие порфинового ядра — “головы” с магнием в центральной части, взаимодействующим с атомами азота, к которому присоединен длинный углеводородный “хвост” — сложноэфирная связь образуется между гидроксилом на конце фитола и карбоксильной группой на самой “голове”. В зависимости от состава боковых цепей порфинового ядра выделяют хлорофиллы *a*, *b*, *c*, *d*, они имеют разные спектры поглощения, а также отличаются по цвету, например хлорофилл *a* имеет желто-зеленый цвет, *b* — сине-зеленый, *c* и *d* — зеленый. Хлорофиллы и бактериохлорофиллы отличаются по составу углеводородного “хвоста” — изопrenoидных спиртов — фитола и фарнезола. Среди бактериохлорофиллов также выделяются *a*, *b*, *c*, *d*, где у хлорофилла *a* координационная связь X (—CH₃), у хлорофилла *b* — X (—CHO) (Грин, Стаут, Тейлор, 1996). В зеленых наземных растениях содержится 0,5–1,5% хлорофилла на сухую массу, в зеленых водорослях — 4–5%.

Подобная структура характерна для гема гемоглобина крови, миоглобина и цитохромов, где в порфиновом ядре вместо магния находится железо; у наутилоидей вместо магния — медь, поэтому кровь у них голубого цвета.

К липидолипоидам относятся также сложные эфиры высших жирных кислот и спиртов ряда тритерпеноидов и каротиноидов.

2.4.4. Полимерлипоидины

Все полимерные формы — биополимеры, имеющие такие же особенности строения, как у выделенных ранее в мономерах (липидах, липоидах и липидолипоидах), они объединяются в группы полимерлипидов (производных жирных кислот), полимерлипоидов (построенных из изопреновых фрагментов) и полимерлипоидолипоидов (сложных эфиров изопреноидных спиртов и ЖК).

Полимерлипиды объединяют большую группу соединений, входящих в покровные ткани растительных клеток высших растений (от папоротников до покрытосеменных), — это кутины и суберины, защищающие клетку от чрезмерного испарения. Кутины и суберины — гидрофобные соединения, плохо гидролизуются, стойки к микробальному и ферментативному воздействию, попав в осадок, сохраняются.

Кутин — воскоподобное вещество, выделяемое клетками эпидермиса растений и откладывающееся (вместе с воском) в виде пленки-кутикулы на внешней поверхности клеточной оболочки. По химическому составу кутины — пространственные полимеры гидроксикарбоновых кислот, соединенные при помощи поперечных связей между молекулами мономеров кислот. Основные типы связей — это сложноэфирные и кислородные мостики. Преобладают кислоты с длиной цепи углеродных атомов C_{16} , C_{18} и C_{26} . Например, гидроксипальмитиновая кислота с одной гидроксильной группой, дигидроксипальмитиновая с двумя гидроксильными группами, тригидроксистеариновая с тремя гидроксильными группами.

Суберины входят в состав тканей внутренних стенок клеток, а также образуют пробковую ткань древесины некоторых деревьев (пробковый дуб). Они состоят из полимеров гидроксикислот, эфиров ЖК и спиртов, мономеры, так же как и в кутинах, перекрестно-связанные. Длина углеродных цепочек в мономерах кислородных соединений варьирует от C_{16} до C_{26} .

К полимерлипоидам относят различные природные каучуки: политерпены состава $(C_5H_8)_n$, а также сукциниты или янтари.

К группе полимерлипидолипоидов относятся *спорополленины*, входящие в состав внутренней оболочки спор и пыльцы. По составу — это биополимеры сложных эфиров каротиноидных спиртов и предельных ЖК, в основном пальмитиновой. Длина цепи углеродных атомов может изменяться от C_{40} до C_{90} , их состав выражается формулами от $C_{90}H_{124}O_{18}$ до $C_{90}H_{158}O_{44}$. Молекулы спорополленинов очень прочные, жесткость придают изопреновые “кирпичики”. Спорополленины долго сохраняются в осадках и породах, разлагаются только при высокой температуре, найдены даже в ископаемых спорах докембрийских пород.

2.5. Особенности состава липидов и липоидов живого вещества основных биопродуцентов

В молекулярном составе живого вещества разных видов животных и растений существуют значительные различия, хотя, как видно из изложенного ранее материала, для биомолекул ЖВ характерна однотипность структуры и построены они из одинаковых “структурных блоков”. Панлипоидины содержат наиболее прочные к природным воздействиям биомолекулы, фрагменты которых встречаются во всех каустобиолитах.

В течение верхнего протерозоя, кембрия и вплоть до девона исходным материалом для формирования горючих ископаемых, видимо, прежде всего служили остатки морского фитопланктона, синезеленых водорослей (цианобактерий), бактерий и в значительно меньшей степени прикрепленных бентосных водорослей и зоопланктона. Позже кроме них появился другой источник — органический материал континентального происхождения, связанный с жизнедеятельностью высших растений.

Основными биопродуцентами органического вещества горючих ископаемых являются фитопланктон, бактерии, зоопланктон и высшие растения. Полагают, что даже в настоящее время на долю морского фитопланктона и бактерий приходится от 50 до 60% мировой продукции органического углерода.

2.5.1. Бактерии

Подавляющее большинство ныне живущих организмов состоит из клеток. Лишь немногие примитивнейшие организмы — вирусы и фаги (вирусы бактерий) — не имеют клеточного строения. Совре-

менная биология признает разделение клеточной империи на семь царств: архебактерий, эубактерий, бактерий (относимых к предъядерным — подимперии прокариот), мезокариот, зеленых растений, грибов, животных (последние три царства относятся к подимперии эукариот) (Грин, Стаут, Тейлор, 1996).

Существует другая классификация основных групп организмов, которую часто используют, несмотря на несколько искусственный характер. Эта классификация была создана, когда все живое делили на два царства — растений и животных. При этом бактерии и многие другие примитивные организмы не укладывались в эти две категории. К тому же у некоторых видов организмов имеются признаки и растений, и животных. Поэтому в 1866 г. было выделено еще одно царство — протисты, в которое вошли бактерии, водоросли, грибы и простейшие. Главное отличие этого царства — очень простое строение клетки. Прокариот, входящих по этой классификации в царство протистов, называют *монерами*.

Империя клеточных, или кариот (греч. карион — ядро). Тело кариот имеет клеточное строение. В клетке одновременно присутствуют обе формы нуклеиновых кислот — ДНК (дезоксирибонуклеиновая) и РНК (рибонуклеиновая), есть рибосомы. Кариоты способны к самостоятельному размножению, в них происходит обмен веществ (метаболизм), самостоятельно синтезируются ферменты.

По наличию или отсутствию ядра клеточные организмы делятся на три подимперии: *прокариоты* (безъядерные), *мезокариоты* и *эукариоты* (ядерные). К первой группе относят синезеленые водоросли и бактерии, к третьей — всех животных, зеленые растения и грибы, ко второй — представителей единственного типа — панцирных жгутиконосцев — динофлагеллат. В отличие от прокариот у динофлагеллат есть обособленное ядро, в отличие от эукариот, — молекулы ДНК замкнуты в кольца. Мезокариоты не являются предками эукариот — это боковая цепь эволюции, т.е. первая попытка построения клетки, в которой есть цитоплазма и ядро.

Подимперия прокариот. ДНК прокариот образует одну двойную спиралевидную цепь. Основные признаки прокариот: кольцевидная ДНК сосредоточена в центре клетки, но не отделена ядерной оболочкой от остальной части клетки, отсутствуют митохондрии (энергетические станции клеток), отсутствуют хромосомы и настоящие жгутики, нет пищеварительных вакуолей, неизвестен половой процесс.

Царство *архебактерий (архи)*. У архебактерий мембраны одно-

слойные, липидные, липиды не образуют триглицеридов, они нечувствительны к антибиотикам. К ним относятся *метаногенирующие бактерии (метаногены), бактерии солоноватых водоемов (галофилы), ацидофильные бактерии, термофильные*. Древнейшие следы архебактерий — сфероидальные тела размером 15–24 мкм обнаружены в слоях архея в Южной Африке (формация Fig Tree), возраст около 3,4 млрд лет. Современные архебактерии генерируют болотный метан.

Царство *зубактерий*. У зубактерий мембраны двухслойные, липопротеидные, липиды представлены триглицеридами, чувствительны к антибиотикам. К ним относят подцарства синезеленых, грамположительных и грамотрицательных бактерий. Возраст древнейших зубактерий не менее 3,5 млрд лет. В Гренландии их следы найдены в породах возраста 3,8 млрд лет. Эти данные относятся к анаэробным фотоавтотрофам, возраст которых не менее 2,0 млрд лет.

Подцарство и тип *синезеленых*. К ним относятся 1400 современных видов. Синезеленые водоросли часто называют цианобактериями. В их клетках нет не только ядра, но и хроматофоров — клеточных образований, содержащих пигменты, нет и вакуолей. В центральной части клеток сосредоточены нуклеопротеиды — соединения нуклеиновых кислот с белком. При фотосинтезе в качестве единственного источника углерода используют углекислый газ и выделяют кислород. Некоторые виды синезеленых цианобактерий способны извлекать азот из воздуха и превращать его в органические формы азота. Синезеленый цвет определяется наличием в клетках синего и бурого пигментов в сочетании с хлорофиллом *a*. Некоторые синезеленые могут иметь дополнительные пигменты, изменяющие их цвет до черного, коричневого или красного. Например, цвет Красного моря определяется широким распространением в составе фитопланктона пурпурно пигментированных синезеленых. Синезеленые цианобактерии могут быть как автотрофами, так и гетеротрофами. Размножаются только бесполым путем. Синезеленые цианобактерии представлены не только одноклеточными, но и колониальными, нитчатыми и многоклеточными формами. Это древнейшие организмы Земли, известны из отложений возраста не менее 2,8 млрд лет, где обнаружены ископаемые строматолиты, однако и до настоящего времени эти организмы играют большую роль в круговороте вещества и энергии в природе.

В настоящее время выделено около 3000 видов *бактерий*, которые размножаются делением, но также образуют споры. Размеры бактериальных клеток колеблются от 0,2 до 10 мкм (в редких случаях

некоторые серные пурпурные бактерии достигают 30–1000 мкм). Часть бактерий — автотрофы, способные прямо утилизировать солнечную энергию, другие — гетеротрофы — получают энергию, используя органические вещества, синтезированные другими организмами. Бактерии могут быть одновременно автотрофами и гетеротрофами. Это выдающееся достижение эволюции обусловлено изменчивостью бактерий. Среди автотрофов есть фотосинтезирующие и хемосинтезирующие. К первым относятся зеленые и пурпурные бактерии. У зеленых бактерий окраска определяется бактериохлорофиллом, а не хлорофиллом *a*, как у синезеленых, нет синего и бурого пигментов, при фотосинтезе не выделяется кислород. Хемосинтез, т.е. использование энергии окислительных процессов неорганических веществ, распространен лишь среди некоторых бактерий. Так, серобактерии способны окислять сероводород до серы, нитрифицирующие бактерии превращают аммиак в азот и азотную кислоту, железобактерии — закисное железо в окисное. Автотрофные бактерии могут быть как аэробными, так и анаэробными. К последним относятся нитрифицирующие бактерии, преобразующие аммиак в нитриты и далее в нитраты, сульфат-редуцирующие бактерии, превращающие сульфаты в сероводород, железобактерии, переводящие закисное железо в окисное, водород-генерирующие бактерии, выделяющие молекулярный водород, и др.

Гетеротрофные бактерии, использующие для питания органические соединения мертвых (некрому) или выделения других организмов, называют *сапрофитами* (от греч. “сапрос” — гнилой) или гнилостными. Бактерии, живущие за счет питательных веществ автотрофов и гетеротрофов, в организме которых они живут, называют *паразитами*.

Гетеротрофные бактерии получают энергию для биосинтеза путем окисления органического вещества. Это может происходить либо при участии кислорода в аэробных условиях при *дыхании*, либо в анаэробных — в процессе *брожения*.

В зависимости от конечного продукта различают несколько видов брожения, которое считается наиболее примитивным способом получения энергии путем расщепления органических молекул субстрата. Самыми древними анаэробными бактериями являются бродильщики. Конечные продукты процесса брожения: органические кислоты, спирты, ацетон, диоксид углерода, водород. Так, спиртовое брожение заключается в расщеплении сахаров до этилового спирта и углекислоты. Молочнокислые, маслянокислые и ук-

суснокислые бактерии относятся к анаэробным. *Молочнокислые бактерии* превращают сахара в молочную кислоту, сбраживают молоко и овощи (например, при приготовлении квашенной капусты). *Маслянокислые бактерии* сбраживают углеводы, в том числе и полимерные — крахмал, гликоген, спирты, органические кислоты, до масляной кислоты. В природных условиях маслянокислое брожение происходит на дне болот, в заболоченных почвах, илах, где ограничен доступ кислорода.

Процессы брожения сопровождаются образованием побочных продуктов: ацетона, бутанола, изопропилового спирта, глицерина и др. Бродильные бактерии живут в нефтяных залежах в сообществе с другими микроорганизмами, они часто используют органические вещества, являющиеся продуктами метаболизма углеводородоокисляющих бактерий. В свою очередь многие продукты брожения служат источниками углерода и энергии для других анаэробных бактерий.

Сульфатвосстанавливающие (сульфатредукторы) бактерии — одна из наиболее часто встречающихся групп в нефтяных залежах, где в водах присутствуют сульфаты. Сульфатредукция сложный многоступенчатый процесс окисления УВ нефти, в нем участвуют углеводородоокисляющие и бродильные бактерии, входящие в сообщество МО пластовых вод нефтяных скоплений. Повышенные температуры не препятствуют распространению микроорганизмов. Они были обнаружены в нефтяном месторождении Аляски на глубинах около 3000 м при пластовой температуре 110°С.

Метанобразующие бактерии (метаногены) относятся к архебактериям, они сбраживают спирты и органические кислоты в метан и углекислый газ и замыкают любой цикл брожения. Сначала бактерии других видов сбраживают углеводы до жирных кислот, спиртов, углекислого газа и молекулярного водорода, а затем активизируются метанобразующие бактерии. Бродильные бактерии — важное связующее звено между аэробными и анаэробными бактериями подземной биосферы.

Гниlostные бактерии используют энергию, высвобождающуюся при расщеплении белков, конечным продуктом распада являются азотные соединения, в последующем окислении которых принимают участие нитрифицирующие бактерии.

Как видно из вышесказанного, бактерии играют ведущую роль в первичном преобразовании захороненного ОВ, а также участвуют в деградации нефти, кроме этого, некрома бактерий входит в состав fossilized органического вещества.

Бактерии существовали уже более 3 млрд лет назад и играли огромную роль в создании современного состава атмосферы и изменении лица Земли. Для бактерий характерно широкое физиологическое разнообразие, что давало им возможность жить повсеместно. В настоящее время существует более 100 видов бактерий, участвующих в преобразовании ОВ почв и осадков. Вероятно, с докембрия, когда начало накапливаться органическое вещество, это положение резко не изменилось. По значимости в формировании ископаемого ОВ бактерии уступают лишь фитопланктону. Бактерии — наиболее примитивные организмы, обладающие чрезвычайно высокой приспособляемостью к условиям существования, и поэтому их химический состав весьма разнообразен. Для жизнедеятельности МО обязательно присутствие воды. По потребности в воде все микроорганизмы можно разделить на три группы: 1) ксерофилы, рост которых начинается при влажности 85–90%; 2) мезофилы — 90–95%; 3) гигрофилы — более 95%. К первой и второй группам относятся плесени и грибы, к третьей — бактерии.

Бактериальная клетка окружена мембраной, отделяющей цитоплазму от клеточной стенки, образованной высокополимерным веществом. Цитоплазма пронизана мембранами, образующими эндоплазматическую сеть, в которой находятся рибосомы, осуществляющие синтез белков. Бактериальные клетки содержат от 5000 до 50 000 рибосом. У многих бактерий внутри клетки откладываются запасные вещества: полисахариды, крахмал, простые и сложные липиды (фосфо- и гликолипиды). Эти вещества могут продлевать жизнь клетки в отсутствие внешних источников энергии. Многие бактерии способны накапливать внутри клетки фосфор в виде гранул и элементарную серу, а некоторые выводят эти и другие элементы из клетки.

Клетки бактерии состоят из воды (80% или более), остальные 20% — органические вещества. В пересчете на сухой вес в бактериях содержится до 50% углерода, 20% кислорода, 8% водорода, 10–15% азота, 2–6% фосфора, 1% серы, 1% калия, 0,5% магния и кальция, 0,2% железа, в следовых количествах — натрий, марганец, медь, молибден и цинк. В групповом отношении около 50% массы бактерий составляют белки, 20% — материал клеточных стенок и мембран, в который в основном входят сложные липиды и белки, 10% — остальные липиды, липоиды и липидолипоиды, 10–20% — РНК и 3–4% — ДНК. Даже в пределах одного вида в зависимости от условий существования бактерий может различаться групповой состав.

Клеточные мембраны бактерий состоят в основном из липидов: у прокариот (цианобактерий и архебактерий) могут входить и белки, а также бактериогопанотетрол, тетрахиманол и другие гопаноиды, у эукариот мембраны построены из фосфолипидов, у архебактерий (термофилы, метаногены и галофилы) в состав мембран входят эфиры глицерина и терпенов (фитанильные эфиры) — фитана или бифитана, часто в изопrenoидные цепи термофильных бактерий встроены циклопентановые и циклогексановые кольца. Мембраны клетки галофилов, термофилов и метаногенов содержат фитанильные эфиры как с открытой цепью, так и циклические (см. *сложные липиды*), в то время как в термоацидофилах больше циклических форм. Стенки клетки архебактерии испытывают недостаток муреина, который обеспечивает жесткость и стойкость стенок клетки зубактерий. Однако эти функции выполняют в архебактериях циклические фитанильные эфиры (*biphytanyl tetraethers*), которые ограничивают мембрану клетки, совмещая две половины эфира вместе, обеспечивая этим увеличение жесткости и прочности мембраны (Грин, Стаут, Тейлор, 1996). Все перечисленные соединения обладают амфепотическими свойствами — их молекулы имеют гидрофильную и гидрофобную части. Первая обращена к наружной части мембраны, вторая — к внутренней. Такое строение молекул и их ориентация обеспечивают специфические свойства мембран.

В липоидной фракции установлены также разнообразные стеролы C_{27} – C_{29} (холестерол C_{27} , эргостерол C_{28} , стигмастерол C_{29}), тритерпаны ряда гопана, тетрахеманол. Дитерпеноид фарнезол является составной частью бактериохлорофилла.

В составе колипидов выявлены углеводороды в основном с открытой цепью с 10–30 атомами углерода, свободные жирные кислоты C_{10} – C_{20} . В количественном отношении преобладают кислоты с разветвленной цепью изо-(2-метил) и антеизоконфигураций (3-метил), у цианобактерий 12- и 13-метилзамещенные с числом углеродных атомов от 14 до 18. Для бактерий гиперсоленых озер (галофилы) характерны своеобразные изопреноиды Т-образной структуры, а также гаммацераи.

2.5.2. Фитопланктон

В состав фитопланктона входят настоящие водоросли — эукариоты, динофлагеллаты, относящиеся к мезокариотам, а также си-

незеленые, которые относятся к прокариотам и ближе по строению к бактериям.

Настоящие водоросли представляют собой низшие растения, характеризующиеся общими особенностями — это автотрофные организмы с подвижными гаметами, во всех клетках тела присутствуют хроматофоры. Тело простейших водорослей состоит из одной или двух клеток, обычно имеющих жгутики. У некоторых из них группа клеток объединяется слизистой оболочкой. По особенностям строения клеток, химическому составу красящих и запасующих веществ типы водорослей существенно различаются. К настоящим водорослям относятся 7 типов: золотистые (около 400 видов), разножгутиковые (200–300), диатомовые (10 000–15 000), эвгленовые (400), пирифитовые (1100), зеленые (5700), бурые (900–1500 видов).

Кроме водорослей в состав фитопланктона входят синезеленые водоросли (цианобактерии) и динофлагеллаты (перидинеи, или панцирные жгутиконосцы). Золотистые (коколидофориды) и зеленые водоросли имеют карбонатный скелет, а диатомеи и динофлагеллаты — кремнистый. Максимальная биопродуктивность диатомей приходилась на позднюю юру—мел, динофлагеллат — на триас, золотистых — на ордовик, синезеленых и зеленых — на протерозой (Баженова и др., 2004).

Золотистые водоросли, кроме хлорофилла, имеют бурый каротиноидный (фукоксантин) и желтый (лютеин) пигменты. Только у диатомовых водорослей встречается желтый пигмент (диатомин); у пирифитовых наряду с хлорофиллом имеются специфические пигменты (ксантин и перидинин); у зеленых и эвгленовых окраску определяют хлорофилл *a* и каротиноиды. Запасными веществами у разножгутиковых и диатомовых водорослей являются липиды, у золотистых кроме того запасается углевод гликозин, у эвгленовых — углевод пирамин. Надо отметить, что у пирифитовых водорослей запасующее вещество — крахмал, у бурых — ламинарин (особый полисахарид). Из некоторых видов бурых водорослей добывают агар — незаменимое сырье для питательных микробиологических сред и кондитерской промышленности (Грин, Стаут, Тейлор, 1996).

Все перечисленные виды являются важнейшими поставщиками ОВ (диатомовые, динофлагеллаты и др.) в морской обстановке, а также в озерных условиях. Групповой состав основных представителей фитопланктона отражен в табл. 3.

По данным Е.А. Романкевича, содержание липидов и липоидов в составе живого вещества диатомей изменяется от 5 до 38%, у динофлагеллат — от 3,5 до 18%, у золотистых — от 4 до 12%.

Таблица 3

Групповой состав ЖВ морского планктона*(Тиссо, Вельте, 1981)*

Виды планктона	Групповой состав ЖВ, вес. %			
	белки	липиды и липоиды	углеводы	зола
Диатомовые водоросли	24–28	2–10	0–31	30–59
Динофлагеллаты	41–48	2–6	6–36	12–36
Копеподы	70–77	5–30	0–4	4–6

Условия среды обитания — температура воды, соленость, наличие питательных веществ, могут влиять на групповой состав ЖВ водорослей в большей степени, чем их принадлежность к различным видам. Дополнительное количество липидов накапливается при ухудшении жизни, в экспериментальных условиях их доля возрастала до 70%.

Химический состав живого вещества водорослей проиллюстрирован на примере диатомей (табл. 4).

Таблица 4

Состав липидной фракции диатомовых водорослей*(Тиссо, Вельте, 1981)*

Состав ЖВ	Содержание, вес. %
Несвязанные ЖК	59–82
Связанные ЖК	1–17
Спирты	3–7
Углеводороды	3–14
Неомыляемые вещества	12–29

Как видно из табл. 4, содержание свободных жирных кислот составляет более половины липидной фракции этих водорослей. Жирные кислоты в них представлены ненасыщенными монокарбоновыми кислотами с неразветвленной цепью и четным числом атомов углерода от C_{12} до C_{20} . Длинноцепочечные ЖК являются важными компонентами как липидов, так и фосфолипидов в биологических мембранах клеток водорослей. Жирные кислоты изо- и антеизокон-

фигурации присутствуют в меньших количествах, чем в бактериях. Среди ЖК преобладают олеиновая, линолевая и линоленовая. Полиненасыщенные ЖК более типичны для водорослей, чем для высших растений.

В различных классах водорослей сильно варьирует распределение каротиноидов и стеролов. В зеленых водорослях преобладает эргостерол (C_{28}), но присутствуют и холестерол (C_{27}), и фукостерол (C_{29}), в красных водорослях преобладает холестерол, у бурых — фукостерол. Общее содержание стеролов может достигать 0,3% сухого веса. Большое количество каротиноидов содержится в бурых водорослях (ксантофиллы) — до 0,6% сухого веса.

Среди липидов содержится 3–14% насыщенных и ненасыщенных УВ, как разветвленных, так и неразветвленных. Морские водоросли, как правило, синтезируют *n*-алканы с длиной цепи от C_{14} до C_{32} , отношение “четных” гомологов к “нечетным” в них близко к единице. Нередки случаи, когда заметно преобладают *n*- C_{15} и/или *n*- C_{17} , на долю этих УВ часто приходится до 90% от общего содержания их гомологов. В некоторых синезеленых (*Anacystis montana*) были идентифицированы олефины с длиной цепи от C_{17} до C_{35} , среди них преобладали углеводороды: C_{17} , C_{27} , C_{29} и C_{31} . Общее содержание этих УВ колеблется от 0,1 до 0,3% сухого веса. У некоторых видов диатомей обнаружены изопреновые углеводороды Т-образной формы.

В липидо-липоидной фракции ЖВ динофлагеллат присутствуют жирные кислоты — C_{18} , C_{20} , C_{22} , преобладает C_{18} (до 57%), стеролы. Биомаркер 4-метилхолестан, обнаруженный в составе органических веществ триасовых горючих сланцев, рассматривается как “отпечаток пальцев” динофлагеллат.

2.5.3. Зоопланктон

Основными представителями зоопланктона являются копеподы (веслоногие рачки) и фораминиферы. Поскольку зоопланктон питается в основном фитопланктоном, то существует значительное сходство состава липидной фракции фито- и зоопланктона.

Доля липидной фракции у копепод необычайно высокая — до 30% сухого веса (табл. 3). Среди них преобладают сложные эфиры жирных кислот и спиртов (1–42%), включая эфиры стеролов. В их составе идентифицируются фрагменты длинноцепочечных ЖК и спиртов с 18 и более атомами углерода. Было отмечено, что общее

углеродное число (спирт + ЖК) в сложных эфирах колеблется от 30 до 44.

Установлено, что пристан (изопреноидный углеводород $C_{19}H_{40}$) представляет компонент жировых телец копепод. Пристан копепод из отряда *Calanoida* служит основным первоисточником этого УВ в современных морских осадках.

Колебание количества липидов в копеподах зависит от температуры воды, в высоких широтах их больше. Среди липидов могут преобладать так называемые “восковые” сложные эфиры высокомолекулярных одноосновных спиртов и высокомолекулярных ЖК. В некоторых видах их содержание достигает 92% липидной фракции. Эти соединения могут рассматриваться как предшественники твердых парафинов ОВ.

2.5.4. Высшие растения

Основная масса высших растений (особенно кустарники и деревья) состоит из целлюлозы и лигнина. Однако в некоторых частях высших растений (коре, листьях, пыльце, спорах, плодах и семенах) могут скапливаться значительные количества липидов и липоидов. Содержание растительных жиров и масел в семенах и плодах колеблется от 1 до 50%, в пыльце — от 2 до 8%. В листьях сосредоточено большое количество кутинов, суберинов и восков.

Липиды и липоиды высших растений обладают специфическими чертами. Крайним членом ряда *n*-алканов с самой высокой молекулярной массой является догексаконтан $C_{62}H_{126}$. Среди *n*-алканов в составе восков преобладают “нечетные” гомологи, что особенно заметно у C_{23} — C_{35} и сильно выражено у *n*- C_{27} , C_{29} и C_{31} . Повсеместно встречаются насыщенные жирные кислоты (C_8 — C_{26}), среди них чаще пальмитиновая и стеариновая, а также ненасыщенные C_{14} , C_{16} , C_{18} и C_{20} , важнейшие из которых C_{18} .

В составе кутина, суберина и спорополенина находятся фрагменты гидроксикислот с 12—26 атомами углерода.

Среди терпеноидов часто встречаются монотерпеноиды в составе эссенций, дитерпены и дитерпеноиды в составе смол, стеролы — цитостерол и стигмастерол. Они содержат по 29 атомов углерода, но для последнего характерна одна двойная связь в алифатической цепи. Дитерпеноид фитол является составной частью зеленого пигмента хлорофилла. Пентациклические тритерпеноиды входят в состав восков высших растений (например, олеанановая кислота).

Каротиноиды являются красящими пигментами листьев, цветов и плодов, которые также участвуют в процессах фотосинтеза.

Таким образом, в составе липидной фракции высших растений преобладают “нечетные” длинноцепочечные *n*-алканы, “четные” насыщенные ЖК — пальмитиновая и стеариновая, встречаются монотерпены и монотерпеноиды, дитерпены и дитерпеноиды, тритерпены и тритерпеноиды, стероиды и каротиноиды.

Некрома основных биопродуцентов проходит водную толщу и попадает в осадок, где подвергается активному воздействию биохимических, химических и геохимических факторов. Самыми стойкими к процессам разложения вследствие плохой растворимости в воде являются молекулы липидов и липоидов, фрагменты молекул (хемофоссилии) которых обнаруживаются в составе горючих ископаемых.

Раздел II

СОСТАВ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

ГЛАВА 1

ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ

Газы, находящиеся в земной коре в различных формах и скоплениях, называются природными. Эти газы по составу и свойствам отличаются от газов атмосферы. Основные газы атмосферы — азот (78 об.%), кислород (21), углекислый газ (0,03), аргон (0,93 об.%).

Состав природного газа. Преобладающими компонентами природных газов, содержащихся в газовых и нефтегазовых залежах, а также в рассеянном состоянии в осадочных горных породах, являются газообразные углеводороды (УВ), углекислый газ (CO_2) и азот (N_2). Как правило, один из компонентов преобладает. В качестве примесей в вышеупомянутых газах встречаются кислород (O_2), сероводород (H_2S), водород (H_2), оксид углерода (CO), гелий (He), аргон (Ar) и другие инертные газы. В газовых струях гелий и водород могут находиться в повышенных концентрациях.

Природные газы подразделяются на горючие и негорючие. К **негорючим** относятся азот, кислород, углекислый газ и все инертные газы, к **горючим** — предельные УВ — метан (CH_4), этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан и изобутан (C_4H_{10}), неопентан (C_5H_{12}), и непредельные — этилен (C_2H_4), пропилен (C_3H_6), бутилен, псевдобутилен и изобутилен (C_4H_8), а также водород, сероводород и оксид углерода (“угарный газ”). Непредельные УВ в природном газе содержатся в незначительных концентрациях или совсем отсутствуют.

Свойства газов. Основными физическими свойствами газов являются плотность, температуры кипения и плавления, критическая температура и растворимость в воде (табл. 5). Плотность газа — масса в единице объема (г/см^3). Она выражается отношением мо-

лекулярной массы (M_m , в молях) к объему моля $= M_m/22,4$. При давлении 0,102 МПа и 0°C 1 г/моль газа занимает объем 22,4 л. Обычно пользуются относительной плотностью газа по отношению к плотности воздуха при 20°C и нормальном давлении (1 л газа весит M_m (газа)/22,4; 1 л воздуха — 1,293). Плотность газа по воздуху $\rho = (M_m/22,4) / 1,293 = M_m/28,97$.

Таблица 5

Основные физические свойства газов

(Соколов, Бестужев, Тихомолова, 1972)

Газ	$T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	Плотность (по воздуху)	Молекулярная масса	Растворимость в воде (см^3) при 1 кгс/см ³	
						Температура, $^\circ\text{C}$	
						0	50
Метан	−184	−161,5	−82	0,554	16,04	0,055	0,021
Этан	−182	−88,3	32	1,049	30,07	0,088	0,024
Пропан	−189	−42,2	96	1,554	44,09	0,050	0,013
Изобутан	−145	−10,2	134	2,067	58,12	0,026	0,010
Н-Бутан	−135	−0,5	153	2,085	58,12	0,031	0,012
Азот	−209	−195,8	−147	0,967	28,02	0,023	0,011
Аргон	−189	185,7	−122	1,379	0,051	0,019	
Водород	−259,1	−252,8	−240	0,0695	0,021	0,16	
Гелий	−272,2	−268,9	−269	0,138	4,00	0,0099	0,0086
Диоксид углерода	−56,6 (при 5,2 кгс/см ³)	−78,5 (возгоняется)	32	1,529	44,01	1,71	0,44
Кислород	−218	−183,0	−119	1,105	0,049	0,021	
Сероводород	−82,9	−61,8	100	1,175	34,08	4,67	1,39

Критическая температура ($T_{\text{кр}}$) — это температура, выше которой газ при повышении давления не может быть превращен в жидкость. В природных условиях осадочной толщи в жидком состоянии не могут находиться метан, водород, кислород, но пропан, бутан, сероводород и диоксид углерода при повышенных давлениях легко

переходят в жидкое состояние, с чем связано образование газоконденсатов. При невысокой температуре и высоком давлении этан мог бы перейти в жидкое состояние, но поскольку он является частью смеси углеводородных газов, то в реальных условиях пластового давления обычно недостаточно для его перехода в жидкое состояние. Растворимость газов в воде невелика, она повышается при увеличении давления и уменьшается с повышением температуры. При достижении температуры 125°C и выше растворимость УВ как газообразных, так и жидких увеличивается. Растворимость газов в нефти более высокая, чем в воде, но поскольку состав нефтей различен, то и растворимость метана и его гомологов в разных нефтях различна. Состав газа в пласте в свободном состоянии и растворенного в нефти будет отличаться от состава газа в пробе, отобранной из скважины, сепаратора и трубопровода. Во всех этих случаях растворенный в нефти газ будет обогащен тяжелыми гомологами метана (C_{2+}).

Вязкость газа по сравнению с вязкостью нефти мала и зависит от температуры и давления. При 0°C вязкость сухого газа $13 \cdot 10^{-6}$ Па·с, воздуха $17 \cdot 10^{-6}$ Па·с.

По условиям нахождения газов в земной коре можно выделить несколько форм: свободные, растворенные и сорбированные.

1.1. Свободные газы

К свободным относятся газовые струи, газовые залежи, газовые шапки газонефтяных залежей и газы, рассеянные в породах горных пород.

Газовые струи — это выделения газа по тектоническим трещинам и зонам трещиноватости. Как правило, они приурочены к тектонически активным областям, зонам действующих вулканов. По составу газы могут быть с преобладающим содержанием либо углекислого газа, либо метана, либо азота. В фумарольных газах вулкана Авача (Камчатка) содержится 74,3% CO_2 , 24,5 N_2 , 0,3% O_2 , 0,08% инертных газов. К газовым струям можно отнести также выделения газа в грязевых вулканах (Керченский п-ов, Азербайджан, Восточная Грузия, Юго-Западная Туркмения, о. Сахалин). По составу в углеводородах преобладает метан (до 99%), содержание “тяжелых” газообразных УВ (C_{2+}) составляет десятые доли процента, иногда отмечаются непредельные УВ, но есть и исключения. Так, в газе грязевого вулкана Чокур-Сент-Эли (Керченский п-ов) преобладают CO_2 (91,6%), CH_4 (3,3), N_2 (1,7), H_2S (0,2), инертные газы (0,008%). Иногда отмечается изменение состава газа во времени.

Газовые залежи приурочены к мощным проницаемым пластам, перекрытым выдержанными по площади и разрезу достаточно мощными флюидоупорами. Крупные газовые залежи открыты в Западной Сибири в апт-сеноманских песчаных пластах, экранированных туронскими глинами, на месторождениях Уренгойское, Медвежье, Ямбургское, Заполярное и др. Кроме чисто газовых залежей, газ в свободном состоянии содержится в **газовых шапках** газонефтяных залежей.

Состав газов газовых и нефтегазовых залежей. Основными компонентами природных газов газовых и нефтегазовых залежей, а также рассеянных в осадочных горных породах газов, являются газообразные УВ, углекислый газ и азот, а также пары легких жидких УВ C_5-C_7 . На долю главных компонентов приходится 92–98% и более. Встречаются газовые залежи, почти целиком состоящие из метана и других УВ, скопления газа, состоящие преимущественно из углекислоты, в неглубокозалегающих отложениях (газ Мак-Китрик, Калифорния, содержит около 90% CO_2), известны залежи, состоящие главным образом из азота. Сравнительно редко отмечаются случаи, когда концентрации главных компонентов сопоставимы — смешанный тип газа. Количество сероводорода редко превышает 2–5%, чаще сотые и тысячные доли процента, но есть залежи, где его более 20% (месторождения Лак, Астраханское) (табл. 6).

В газовых залежах редко наблюдается значительная примесь гелия, в которых его содержание достигает 5–8%, чаще сотые и тысячные доли процента. Гелий связан с газовыми залежами, имеющими прочную крышку. Так, подсолевые залежи часто содержат гелий в повышенных концентрациях. В некоторых газовых залежах имеется примесь аргона, содержание которого определяется долями процента. В верхних слоях осадочных пород встречается аргон воздушного происхождения, попавший туда с азотом воздуха (воздушный азот всегда содержит аргон). Для воздуха соотношение Ar/N_2 0,0118 — постоянная величина. Если азот без аргона, то его называют органогенным азотом, предполагают, что он образован за счет разложения химических соединений. Такой азот является ценным сырьем для промышленности.

В табл. 6 представлены составы газов крупных газовых месторождений. Как видно из таблицы, в чисто газовых залежах количество метана достигает 92–99%, высших газовых гомологов метана вместе с парами легких жидких алканов (C_{2+}) — 0,5–8%, азота — 0,1–14,4%, углекислого газа — 0,1–9%, сероводорода — 0,02–5%.

Таблица 6

Состав природного газа газовых залежей
(Соколов, Бестужев, Тихомолова, 1972, с дополнениями)

Месторождения (НГБ, страна)	Запасы	Состав газа, об.%					Глубина, м
		CH ₄	C ₂₊	CO ₂	H ₂ S	N ₂	
Уренгойское (За- падно-Сибир- ский НГБ)	2,6 трлн м ³	98–99	Следы	0,21	0,01	1,1	1030–1200
Газли (Бухаро- Хивинский НГБ)	600 млрд м ³	93–95	1–4	0,1–0,5	0,02–0,2	2–3	400–1100
Шебелинское (Днепров-До- нецкий НГБ)	400 млрд м ³	92–94	до 5	0,2–0,6		1–6	800–1100
Оренбургское (Прикаспийский НГБ)		81,5	2–7,7	1,0–3,2	1,3–4,5	2,4–7,4	1750
Астраханское (Прикаспийский НГБ)		47,5–54,2	3,6–9,7	17,9–21,6	20,7–22,5	1,7–1,9	3915–3956
Северо-Ставро- польское		98–99	0,5–0,6	0,1–0,3		0,1–1,3	700–850
		84–85	7–8	0,6		7,0	1000
Слохтерен (Цент- рально-Европей- ский НГБ)	1,5 трлн м ³	81,3	3,5	0,8	следы	14,4	2591–3043
Лак (Цент- рально-Европей- ский НГБ)	400 млрд м ³	70	до 5,0	8–9	15,3	0,4–0,6	3000–4300
Хасси Р.Мейл (Алжир)	1,0 трлн м ³	80	15,5–			5,0	2100–2300
Панхендль-Хью- готон (США)	2,0 трлн м ³	74–98	6–11	1–14	2% гелия		
Мари (Пакистан)		66,2	0,2		14,1	19,5	700

С глубиной наблюдается тенденция некоторого увеличения количества гомологов метана.

Природный газ, содержащий до 85% метана, с низким содержанием этана (до 3%), практическим отсутствием пропана и бутана, с содержанием менее 10 см³/м³ способных конденсироваться жидких

УВ, называется сухим. Газ с повышенным содержанием этих гомологов называется жирным, в нем присутствует до $10\text{--}30\text{ см}^3/\text{м}^3$ способных конденсироваться жидких УВ. В чисто газовых залежах содержится, как правило, сухой газ. Предложено более дробное разделение природных газов по содержанию (C_{2+}): сухие — $0\text{--}5\%$; полужирные — $6\text{--}15$; жирные — $11\text{--}25$; высокожирные — более 25% . В геохимии используется коэффициент “сухости” газа — $CH_4/\Sigma C_{2+}$.

Существует классификация природных газов по соотношению гомологов метана: этановые газы — содержание этана $3\text{--}6\%$, при сумме “тяжелых” УВ (C_{2+}) до 10% ; этан-пропановые газы — содержание гомологов метана $10\text{--}30\%$, в том числе $6\text{--}9\%$ этана; пропан-бутановые газы — содержание (C_{2+}) более 30% , в том числе этана более 9% .

Основной особенностью состава газа газонефтяных и нефтегазовых залежей по сравнению с чисто газовыми является повышенное содержание “тяжелых” газообразных и паров легких жидких УВ. Для таких залежей характерен жирный газ.

1.2. Растворенные газы

Природные газы в земной коре могут находиться в составе жидких, твердых и газовых растворов. *Жидкими природными растворами* являются пластовые воды и нефть. Рассмотрим состав газов, растворенных в пластовых или законтурных водах нефтяных и газовых залежей, и в нефти.

Качественный состав растворенных газов такой же, как и свободных газов этих залежей, но количественные соотношения компонентов несколько иные. Все газы растворены в воде в соответствии с их коэффициентами растворимости. Хорошо растворимы в воде CO_2 , H_2S , NH_3 . Как уже отмечалось, углеводородные газы, азот, водород, кислород, а также благородные газы обладают небольшой растворимостью в воде. Еще хуже растворяются в ней жидкие УВ. Растворимость газа повышается с увеличением пластового давления. Из углеводородных газов лучше всех растворяется метан. Исследования гидрогеологов показали, что общее содержание углеводородных газов, растворенных в пластовых водах нефтегазовых бассейнов, в десятки раз превышает их запасы в газовых и нефтегазовых залежах этих бассейнов. В верхних неглубокозалегающих пластах *водорастворенный газ* в основном метановый с небольшим количеством “тяжелых” УВ, содержание которых увеличивается с глубиной. Так, в Западной Сибири на глубинах 1000--

1500 м среднее содержание углеводородов C_{2+} в водорастворенных газах составляет 0,24%, на глубинах 3000–3500 м — 7,4%. Как правило, во всех водорастворенных газах значительно преобладает метан, но есть и исключения. Так, в Саратовском Поволжье в некоторых районах отмечаются аномалии по содержанию водорода (до 2–13%), в Западной Сибири наряду с высокими концентрациями метана встречаются и низкие, в последнем случае газ состоит в основном из азота. В пределах нефтегазоносных бассейнов наблюдается также площадное изменение состава газа. Например, в Западной Сибири в направлении погружения склонов бассейна зона углекисло-азотных и азотных газов сменяется метано-азотной или азотно-метановой зонами. Зона метанового растворенного газа с глубиной увеличивается по площади. Содержание растворенного газа достигает 1000 см³/л и более.

Газы, растворенные в нефти, называются *попутными*. Особенностью состава попутных газов нефтяных залежей является повышенное содержание в них “тяжелых” газообразных и паров легких жидких углеводородов (табл. 7).

Таблица 7

Состав попутных газов нефтяных залежей (ср. содержание)

(Соколов, Бестужев, Тихомолова, 1972)

Месторождение	Состав газа, об.%			
	CH ₄	C ₂₊	CO ₂	N ₂
Ромашкинское	40,0	49,9	0,1	10,0
Туймазинское	39,5	49,8	0,1	10,6
Шкаповское	45,5	6,1	0,8	47,6
Грозненское	30,8	69,2	—	—

Как правило, содержание метана в попутных газах изменяется от 40 до 60%, “тяжелые” гомологи составляют немного меньше половины и их количество изменяется от 25 до 50%, содержание азота и инертных газов также повышенное. В нефтяных оторочках под газовыми шапками в попутных газах содержание “тяжелых” газовых УВ не столь высокое, как в чисто нефтяных месторождениях.

Попутные газы являются ценным химическим сырьем для извлечения пропана и этана, из которых синтезируют пропилен и этилен для изготовления разнообразных полимеров.

Соотношения газообразных УВ в залежах разного фазового состава (газовых, нефтегазовых, газонефтяных, нефтяных), а также в водорастворенных газах отличаются (табл. 8).

Таблица 8

Соотношение газообразных УВ в залежах Западно-Сибирского НГБ

Тип залежи (фазовый состав)	Соотношение газообразных УВ	
	C_2H_6/C_3H_8	CH_4/C_{2+}
Газовые шапки Нефтегазовых залежей	1–3	>13 (15–40)
Газовые залежи	2–6	40–60
Попутные газы	>1	<13
Водорастворенные газы	6–20	>60

Кроме жидких растворов в земной коре в специфических условиях (низкие температуры и/или высокое давление) находятся твердые растворы — газогидраты или кристаллогидраты газов. Гидраты газов представляют собой твердые растворы, где растворителем является вода (лед), молекулы которой за счет водородных связей образуют объемный каркас, в его полости внедряются легкоподвижные молекулы газа (Макагон, 1974). В зависимости от формы и размера молекулы газа, находящегося в контакте с водой, молекулы воды образуют каркас определенной структуры, степень заполнения которого определяется внешним давлением и температурой. Гидраты газов представляют собой кристаллические соединения, характеризующиеся строго определенной структурой для различных газов. Молекулы воды при образовании гидрата как бы раздвигаются молекулами газа, заключенными в эти полости. Известны две формы структур (I и II), сформированных разным количеством молекул воды и имеющих между молекулами пустоты разного размера (Макагон, 1974). В тех и других образуются полости двух размеров — малые и большие. В малых полостях структуры I типа располагаются молекулы газа, размер которых не превышает $5,2 \text{ \AA}$ ($0,52 \text{ нм}$), в больших — $5,9 \text{ \AA}$ ($0,59 \text{ нм}$). В малых полостях структуры II типа располагаются молекулы размером до $4,8 \text{ \AA}$, в больших — до $6,9 \text{ \AA}$. Размер молекулы аргона, метана, сероводорода меньше $5,2 \text{ \AA}$, этана — больше $5,2 \text{ \AA}$, пропана и изобутана — от $5,9$ до $6,9 \text{ \AA}$. При наличии смеси газов образуются двойные гидраты.

В недрах, а также при добыче и транспортировке природного газа образуются смешанные гидраты, в состав которых могут входить двойные гидраты структуры II типа, большие полости заняты пропаном и изобутаном, а малые — метаном, сероводородом, углекислым газом, а также простые гидраты структуры I типа, включающие метан, этан, сероводород, углекислый газ при их избытке.

Начало процесса образования газогидратов определяется составом газа, состоянием воды, внешней температурой и давлением. Газогидраты образуются на севере Западной Сибири в условиях вечной мерзлоты. Небольшие залежи газогидратов обнаружены на глубине около 20 м на Бованенковском месторождении. На Мессояхском месторождении в верхней части газовой залежи на глубине около 700 м существуют газогидраты, которые являются дополнительной крышкой над газовой залежью. На небольших глубинах под дном океанов обнаружены проявления газогидратов. Предполагают, что под дном океанов находятся мощные пласты с газогидратами, запасы газа в которых превышают запасы газовых залежей. В этих условиях решающим фактором в формировании кристаллогидратов является давление. В Японии и Индии, где нет крупных газовых залежей, планируется в ближайшем будущем добывать газ газогидратов в морях. На гидраты газов обратили внимание при транспортировке газа по газопроводам, где они в условиях сильных морозов создавали пробки. Для борьбы с этим явлением природный газ перед транспортировкой предварительно высушивают.

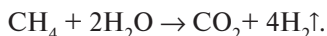
Газовые растворы существуют в недрах, где на больших глубинах в условиях высокого давления бензиновые и керосиновые фракции нефти растворяются в газе. Эти растворы называются газоконденсатами, но в них газ выступает как растворитель. В условиях недр — это газ, при снижении давления (ретроградная конденсация) на поверхности жидкая фаза выпадает и образуется конденсат.

1.3. Сорбированные газы

Природные газы могут быть сорбированными на вмещающих породах, могут представлять газовые включения в минералах (оклюдированные газы) гидротермальных жил. По составу газа газовых включений минералов судят об условиях образования этих минералов.

Большое количество сорбированного газа (автохтонного или аллохтонного) находится в угольных пластах. На угольных месторож-

дениях по составу газа наблюдается вертикальная зональность (сверху вниз): 1) азотно-углекислая зона, 2) углекисло-азотная, 3) метано-азотная, 4) метановая, 5) водородно-углекисло-метановая. Пятая зона выделена сравнительно недавно, ее наличие объясняют конверсией метана, где в присутствии воды и при высоких температурах ($>300^{\circ}\text{C}$) идет реакция образования из метана углекислоты и водорода.



Образующийся водород взрывоопасен, также как и метан. В угольных пластах, где нет воды, в состав газов часто входит аммиак, что их отличает от газа нефтяных и газовых месторождений.

ГЛАВА 2

НЕФТИ И НАФТИДЫ

2.1. Свойства и состав нефти

Нефть в природных условиях представляет собой жидкую гидрофобную фазу, распределенную в поровом пространстве горной породы. Иногда встречаются “свободные” макроскопления нефти в виде нефтяных озер или крупных трещин, чаще всего заполненных измененными нефтями — *нафтидами*. Вместе с минеральной частью породы нефть образует своеобразную природную систему с определенными качествами и особенностями, присущими именно данной системе. Эти качества обусловлены как свойствами отдельных компонентов этой системы, так и спецификой их сочетания, их взаимодействия и соотношения всей системы с окружающей средой.

Знания о жидкой фазе этой природной системы — нефти — крайне неравномерны и не охватывают всех ее особенностей и характеристик. До сих пор само определение понятия “нефть” неоднозначно и дается с позиций либо основных характеристик ее свойств и состава, либо генетической основы, представляемой на уровне современной науки. Так, с позиций состава можно привести определение В.И. Вернадского (1934): “Нефти являются смесями сложных органических соединений, в которых преобладают углеводороды”. Определение с позиций генетической сущности нефти, данное Н.Б. Вассоевичем (1967): “Нефть — это выделившиеся в отдельную фазу наиболее стойкие жидкие гидрофобные продукты фоссилизации органического вещества, захороненного в субаквальных отложениях”. По этому емкому определению можно восстановить процесс образования нефти из органического вещества, т.е. это краткая форма изложения органической концепции генерации нефти — осадочно-миграционная теория.

Нефть можно рассматривать как определенную физико-химическую систему — систему природного углеводородного раствора, очень сложного, многокомпонентного и крайне разнообразного по составу и соотношению этих компонентов (Гусева и др., 1978). Нефть — единственный не водный жидкий раствор на Земле. Каждый раствор предполагает наличие в нем растворителя и растворенного вещества. С этих позиций, в применении к поверхностным условиям, растворителем в нефти можно рассматривать жидкие углеводороды, а в качестве растворенного вещества — твердые УВ (вы-

сокомолекулярные парафины, полициклические нафтенy, некоторые арены), газы, неуглеводородные соединения, как низкомолекулярные (азотистые, сернистые и др.), так и высокомолекулярные (смолы и асфальтены). Растворитель в нефти всегда является многокомпонентным и самым разнообразным по величине молекул и составу входящих в него УВ.

Существует разница между смесью и раствором. Когда образуется раствор, то появляются *эмерджентные*, или синергетические, свойства — компоненты раствора, не теряя индивидуальных свойств, приобретают новые. Одним из эмерджентных свойств углеводородного раствора нефти является *солюбилизация*, или сорастворимость. Так, высокомолекулярные смолы и асфальтены, находясь в растворе с другими соединениями, растворяются в УВ нефти. Многие вещества нефти в растворе приобретают термоустойчивость — индивидуальное соединение разлагается при более низкой температуре, чем те же соединения, находящиеся в растворе. С одной стороны, — нефть истинный раствор, с другой — коллоидный, что обусловлено различным размером молекул и молекулярных комплексов. Размер растворенных компонентов частиц истинного раствора колеблется от 0,1 до 1 нм, коллоидного — от 1 до 100 нм. Коллоидные частицы в нефти сформированы из асфальтенов с сорбированными на их поверхности смолами и более низкомолекулярными соединениями, образуя так называемую дисперсную фазу. Остальная часть жидкого растворителя называется дисперсионной средой.

2.1.1. Органолептические свойства

Органолептические свойства — это свойства веществ, воспринимаемые или определяемые с помощью органов чувств исследователя. При извлечении нефтяных флюидов из залежи (отбор проб) они описываются в первую очередь.

1. *Цвет* нефтей очень разнообразен — от бесцветного до почти черного. Нефти бывают светло- и темно-желтые, светло- и темно-коричневые с различными оттенками (зеленоватые, красноватые и т. д.). Светлые нефти могут быть прозрачными и мутными. На просвет цвет нефтей обычно отличается от наблюдаемого цвета в отраженном свете. Например, темно-коричневые нефти на просвет часто бывают красноватыми. Иногда они переливаются в солнечном свете. Под действием ультрафиолетовых лучей большинство нефтей люминесцирует в основном голубым, синим и фиолетовым цветом с белесым

оттенком. Цветовые вариации как в солнечном, так и ультрафиолетовом свете зависят от группового и углеводородного состава нефти.

2. *Консистенция* нефтей или агрегатное состояние в поверхностных условиях изменяется от жидкой подвижной, текучей до почти твердой, нетекучей. В недрах нефть находится либо в жидком, либо в парообразном состоянии. Консистенция нефти, так же как и цвет, зависит от ее фракционного, группового и углеводородного состава.

3. *Запах* нефтей может быть приятным и неприятным. Восприятие запаха конечно очень субъективно. Непахнувших нефтей не бывает. Резкий, неприятный запах зависит от количества и типа сернистых соединений в составе нефти. Легкие летучие меркаптаны (или тиоспирты) имеют очень неприятный запах. Более высокомолекулярные тиоспирты и сульфиды тоже имеют запах, но менее резкий.

4. *Вкус* нефти описать трудно, но, вероятно, он тоже будет различный. Ощутить вкус нефтяных фракций можно, используя керосин как антисептическое средство при ангине. Нефть покрывает миндалины мономолекулярной пленкой, доступ воздуха к коже прекращается и аэробные микроорганизмы, вызывающие воспаление, гибнут.

2.1.2. Элементный состав

Молекулы нефти состоят из тех же элементов, что и ЖВ — углерода, водорода, кислорода, серы, азота и в меньшей степени фосфора (табл. 9). Подобно другим горючим ископаемым, нефть является аккумулятором органогенных (биогенных) элементов, в первую очередь углерода, а вместе с ним и солнечной энергии в литосфере.

Таблица 9

Элементный состав нефти и угля

Элементы	Горючие ископаемые, вес. %	
	нефть	уголь
Углерод	82–86	65–98
Водород	12–14	2–6 (гумиты), 8–12 (сапропелиты)
Кислород	0, n –2	n –35
Сера	0,0 n –6 (max 10)	0, n – n
Азот	0,05–1,5 (max 2)	1–2,5
Фосфор	около 0, n	n

В нефти можно найти почти все элементы периодической системы Менделеева, которые, как и в ЖВ, называют микроэлементами. В разных нефтях их концентрации различны и незначительны. Среди микроэлементов преобладают ванадий и никель. Как правило, повышенные концентрации ванадия отмечаются в окисленных высокосернистых нефтях. Так, в нефти Арланского месторождения (Татарстан) ванадия содержится 150 мг/кг, никеля — 49, серы — 3%, в нефти Самотлорского месторождения (Западная Сибирь) ванадия — 18 мг/кг, никель отсутствует, серы — 0,6%.

Встречаются нефти, обогащенные ураном и другими редкими и рассеянными элементами. Уран и другие металлы, как правило, сорбируются из пластовых вод на смолисто-асфальтеновых компонентах нефти. Некоторые скопления урана приурочены к разрушенным нефтяным залежам.

Микроэлементный состав часто используют при решении генетических вопросов для сравнения состава нефтей и рассеянного органического вещества пород. Методы определения элементного состава нефти основаны на сжигании навески нефти и химическом или спектральном анализе продуктов горения.

2.1.3. Фракционный состав

Определение фракционного состава нефти основано на разделении ее на фракции с определенными интервалами температур кипения. Принцип фракционной разгонки заключается в том, что углеводородные растворы разделяются на фракции по температурам кипения входящих в эти фракции УВ и гетероатомных соединений.

Предварительно нефть дегазируют и освобождают от механических примесей и воды.

В Грозненском нефтяном институте был разработан стандартный метод фракционной разгонки, названный атмосферно-вакуумной разгонкой (Соболева, Гусева, 2004). Этот метод до сих пор используется в большинстве отечественных геохимических лабораторий; к настоящему времени накоплен огромный банк данных, который дает возможность путем математической обработки получать геохимическую информацию. Нефть разгоняют на стандартные температурные фракции.

Первые пять фракций условно называют метановая, бензольная, толуольная, ксилольная и цимольная. В первую входят только алка-

1. Начало кипения (НК) — 60°C	“метановая”	7. 250–300°C
2. 60–95°C	“бензольная”	8. 300–350°C
3. 95–122°C	“толуольная”	9. 350–400°C
4. 122–150°C	“ксилольная”	10. 400–450°C
5. 150–200°C	“цимольная”	11. 450–500°C
6. 200–250°C		12. 500–550°C

новые УВ (пентан, изопентан и циклопентан). Ее называют “метановая” по названию первого элемента (метана) гомологического ряда алканов. Названия последующих связаны с ароматическими УВ, имеющими температуру кипения в данном температурном интервале. Так, бензол кипит при 80°C, толуол — при 110°C и т.д. Иногда нефти разгоняют на 10-градусные фракции — разгонка по Энглери.

В геохимической практике фракции от начала кипения (НК) до 200°C относят к бензиновым, от 200 до 300°C — к керосиновым, все остальные более высококипящие фракции, из которых получают смазочные масла, — к масляным, фракции от 200 до 350°C — к керосино-газойлевым. Бытовой керосин выкипает в интервале температур 175–270°C. Фракции с температурой кипения выше 300°C называются мазутом, а все, что остается после отбора до 550°C, — гудроном.

Разгонка нефти до 270–300°C производится при нормальном давлении. При более высокой температуре происходит термический распад некоторых органических молекул, поэтому дальнейшая перегонка нефти производится при давлении 1–5 мм рт.ст. Существуют номограммы приведения температуры кипения в “вакууме” к температурам при нормальном давлении. Используя вакуумную разгонку, не нагревая реально нефти выше 300°C, получают фракции, соответствующие фракциям (9–12) до 550°C при нормальном давлении.

На нефтеперегонных заводах нефти перегоняют методом “однократного испарения”: нефть подают в трубчатую печь, и, проходя по трубам, она нагревается до заданной температуры. Далее нефть поступает в вертикальную ректификационную колонну, где при понижении давления происходит разделение нефти на паровую и жидкую фазы. Пары (фракции ниже 350°C) поднимаются в верхнюю часть колонны, где происходит их конденсация и разделение на более дробные фракции: в верхней части отбираются бензиновые, ниже керосиновые и т.д. Мазут или гудрон собираются в самой нижней части колонны.

Следует иметь в виду, что при разгонке отбираемые фракции могут также содержать индивидуальные компоненты с температурой кипения выше указанной в верхнем температурном пределе отбираемой фракции. Это обусловлено явлением *азеотропии*, т.е. способностью смеси из двух, трех и более компонентов выкипать при одной температуре, как индивидуальное соединение. Температура кипения азеотропных смесей, как правило (примерно в 93% случаев для двухкомпонентных смесей), ниже, чем самая низкая температура кипения индивидуального соединения, входящего в эту смесь. Учитывая это, с долей условности некоторые фракции нефти (например, метановую) можно назвать азеотропными смесями. Азеотропными смесями являются смесь спирта ($t_{\text{кип}} = 78,4^{\circ}\text{C}$) с водой, спирта с бензолом, воды с бензолом ($t_{\text{кип}} = 69^{\circ}\text{C}$), воды с гексаном ($t_{\text{кип}} = 62^{\circ}\text{C}$) воды с анилином, ($t_{\text{кип}} = 96^{\circ}\text{C}$, хотя известно, что у анилина $t_{\text{кип}} = 184^{\circ}\text{C}$, а у воды $t_{\text{кип}} = 100^{\circ}\text{C}$).

Нефти отличаются друг от друга по фракционному составу даже в пределах одной залежи. Точка начала кипения природных нефтей изменяется в широких пределах: от 35 до 250 $^{\circ}\text{C}$ и более. Как правило, легкие нефти начинают кипеть при низких (35–40 $^{\circ}\text{C}$) температурах, содержание бензиновых фракций в таких нефтях может достигать 30% и более. Газоконденсаты, как правило, содержат до 70–80% фракций с НК до 300 $^{\circ}\text{C}$. Тяжелым окисленным нефтям свойственны высокие температуры НК и низкое содержание легких фракций. Так, нефть месторождения Русское (Западная Сибирь) имеет температуру НК 255 $^{\circ}\text{C}$ (см. табл. 12). В других нефтях почти нет бензиновых фракций, но большое количество керосиновых. Так, у светлой нефти Сураханского месторождения (Азербайджан) температура НК 110 $^{\circ}\text{C}$, а фракций с НК до 300 $^{\circ}\text{C}$ в ней более 70%. Фильтраты по фракционному составу близки к газоконденсатам. По фракционному составу можно в какой-то мере судить о групповом и углеводородном составе нефти. Фракционный состав нефти зависит от степени катагенетической преобразованности и условий аккумуляции и консервации нефти в залежи, а также часто обусловлен вторичными процессами, происходящими при изменении условий существования залежи, при добыче и хранении.

2.1.4. Групповой состав

Под групповым анализом нефти понимают выделение групп компонентов, входящих в ее состав, близких по свойствам и составу.

Выделяемые группы компонентов являются аналитическими и в разных нефтях могут иметь неидентичный индивидуальный состав. Принцип группового анализа основан на разрушении системы природного углеводородного раствора путем изменения состава растворителя. Для анализа пользуются следующими органическими растворителями: петролейным эфиром (ПЭ) “легким” с температурой кипения 40–70 °С и “тяжелым” с температурой кипения 70–100 °С, бензолом, спирто-бензолом (1 объем бензола + 1 объем этилового спирта), хлороформом (CHCl_3).

К одному объему нефти добавляется 40 объемов легкого ПЭ или н-гексана. При этом выделяется две аналитические группы: *асфальтены* — не растворяющиеся в новом растворителе (УВ+ПЭ) коллоидные частицы, и *мальтены*, оставшиеся растворенными. Установлено, что ПЭ смывает с асфальтеновых частиц смолы, разрушая при этом коллоидную мицеллу, а асфальтены, нерастворимые в насыщенных УВ, выпадают в осадок, после чего их отфильтровывают на бумажном или ватном фильтре. В состав фракции асфальтенов входят собственно асфальтены и *асфальтогеновые кислоты*, растворяющиеся в этаноле.

Мальтены содержат *масла и смолы*. Последующее разделение мальтенов производится с использованием жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии (ЖАХ) на силикагеле. Смолы быстрее и лучше адсорбируются на силикагеле, чем масла, поскольку являются более высокомолекулярными полярными компонентами, и концентрируются в верхней части колонки. Десорбция разделившихся компонентов производится разными растворителями по принципу “подобное растворяется в подобном”. Масла смывают тяжелым петролетным эфиром, а смолы — бензолом и спирто-бензолом. В состав масел входят только углеводороды — метановые, нафтеновые и моноароматические, из которых также выделяется аналитическая группа “*твердых парафинов*”, представляющая собой высокомолекулярные н-алканы с длиной цепи углеродных атомов от C_{16} и более. Их отделяют вымораживанием, и часто вместе с ними находятся нафтены с длинными боковыми радикалами. Используя другой сорбент, например окись алюминия, масла можно разделить на метано-нафтеновые УВ (совместно) и ароматические. Разделение фиксируется под люминесцентной лампой — растворы с ароматическими УВ светятся ярко голубым цветом (Соболева, Гусева, 2004).

Смолы подразделяются на нейтральные (бензольные), которые десорбируют бензолом, и кислые (спирто-бензольные), смываемые

с силикагеля спирто-бензолом. Кислые смолы представлены в основном гетероатомными соединениями, нейтральные — полиароматическими УВ. Количество смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и масел в разных нефтях также варьирует (табл. 10).

Таблица 10

Диапазон изменений группового состава нефти (вес. %)

Асфальтены	Смолы	Твердые парафины
0–20 (чаще 0, n — 2)	0, n — 30 (5–20)	0, 0 n — 30 (0, n — 10)

Большое количество смолисто-асфальтеновых веществ находится в неглубоко залегающих от поверхности, тяжелых, окисленных нефтях и в высокосернистых разностях. Легкие глубокозалегающие нефти содержат много масел и часто большое количество твердых парафинов (до 30–40%). В составе газоконденсатов, как правило, очень мало (0, 0 n –0, n) САВ и твердых парафинов, хотя встречаются конденсаты, содержащие до 6% твердых УВ (п-ов Ямал).

2.1.5. Физические свойства

Физические свойства нефти, к которым относятся плотность, вязкость, молекулярная масса, показатель преломления, поверхностное натяжение, температура застывания или плавления, оптические свойства (люминесценция, оптическая активность и др.), зависят от фракционного, группового и химического состава и структуры входящих в нефть компонентов.

Плотность — это масса вещества в единице объема. Плотность обозначается либо d , либо ρ , и измеряется в г/см³ или кг/м³. Все нефти легче воды, вследствие чего в большинстве залежей они располагаются над водой. Плотность индивидуальных соединений, входящих в состав нефти, изменяется в широких пределах — от 0,61 до 1,05 г/см³, а самих природных нефтей — от 0,78 до 0,99 г/см³ (см. табл. 12). Плотность нефти определяется пикнометрическим либо ареометрическим методом (Соболева, Гусева, 2004). Обычно определяют абсолютную плотность вещества, численно равную массе в единице объема, а для нефти и нефтяных фракций принято пользоваться безразмерной относительной плотностью, выражающей отношение массы нефти (фракции) при 20 °С к массе чистой воды при 4 °С (при этой температуре вода имеет наивысшую плотность), взятой в том же объеме. Численные значения абсолютной и отно-

сительной плотности отличаются незначительно. Относительная плотность обозначается d_4^{20} или ρ_4^{20} и иногда γ_4^{20} . Для большинства нефтей плотность измеряется при 20 °С, а для вязких высокосмолистых или высокопарафинистых нефтей — при 70 °С. За рубежом определяют плотность при 60 °F, что соответствует 15,56 °С, и часто используют для выражения плотности градусы АНИ (Американский нефтяной институт) (°API) (табл. 11).

Формула перевода из °API в относительную плотность (нефть и вода при 15,56 °С):

$$d_{15,6}^{15,6} = 141,5 / (^\circ\text{API} + 131,5).$$

Таблица 11

Соотношение относительной плотности и °API

$d_{15,6}^{15,6}$	°API
1,000	9,54
0,900	25,08
0,800	44,47
0,876	30,00

Нефть качества «Brent» должна иметь плотность 31 °API (0,871 г/см³), содержание серы не более 0,1–0,2%.

Плотность нефти практически аддитивная величина (строго говоря, она аддитивна только для углеводородной части), т.е. ее можно оценить как сумму плотностей входящих в нее компонентов, пропорционально их концентрации. На величину плотности нефти больше всего влияет фракционный состав (количество легких бензиновых фракций), содержание растворенного газа (даже в дегазированных нефтях содержится небольшое количество газа), количество смол и асфальтенов, содержание серы, углеводородный состав. Если рассматривать углеводороды с одинаковым числом атомов углерода, наименьшую плотность имеют алкановые УВ (гексан), в циклоалканах плотность возрастает (циклогексан), в аренах — она самая высокая (бензол), поскольку в молекулах алканов расстояние между атомами углерода составляет 1,54 Å, в циклических УВ расстояние между углеродными атомами в кольце в циклоалканах — 1,50 Å, в аренах — 1,40 Å, и число атомов водорода в этом ряду уменьшается. Таким образом, для заполнения одинакового

объема требуется больше ароматических УВ, чем нафтеновых и метановых.

Показатель преломления обычно определяется для прозрачных жидкостей, ими могут быть легкие нефти, газоконденсаты, бензиновые и керосиновые фракции. Показатель преломления вышеперечисленных жидкостей (n_D^{41}) — это показатель преломления *монохроматического луча определенной длины волны*, проходящего через слой измеряемой жидкости, находящейся между двумя призмами рефрактометра. В аналитической практике рефрактометры чаще всего настроены на длину волны $D=589,3$ нм — желтой линии горения натрия. Величина показателя преломления зависит от температуры (t), при которой его измеряют. Для индивидуальных соединений величина показателя преломления, как и плотность, является константой. Так, для бензола $n_D^{20}=1,5011$, циклогексана 1,4262, гексана 1,3749. В этом ряду углеводородов она уменьшается, как и плотность. Как правило, n_D^{20} увеличивается в гомологическом ряду с увеличением числа углеродных атомов, но существует исключение для гомологов циклогексана, циклопентана и бензола, для которых в начале гомологического ряда n_D^{20} уменьшается, а потом возрастает. Так, у бензола $n_D^{20}=1,5011$, толуола 1,4969, ксилолов от 1,4958 (парахиллол) до 1,5054 (ортохиллол). Чем выше температура кипения фракций, тем их показатель преломления выше. Показатель преломления, так же как и плотность, величина аддитивная.

Вязкость. В любой жидкости под влиянием внешних сил происходят перемещения молекул относительно друг друга. При этом возникает трение между молекулами, т.е. внутреннее сопротивление этому перемещению — внутреннее трение, или вязкость. Другими словами, вязкость — это свойство молекул текучих тел сопротивляться их взаимному перемещению, которое зависит от размера перемещающихся поверхностей, температуры и скорости их перемещения.

Вязкость нефти определяется структурой слагающих нефть углеводородов и гетероатомных соединений. Наибольшей вязкостью обладают нафтеновые, наименьшей — парафиновые УВ, она увеличивается с ростом цикличности. Вязкость увеличивают высокомолекулярные соединения — твердые парафины и смолисто-асфальтеновые вещества. На вязкость влияют отдельные структурные группы молекул УВ: алканы нормального строения имеют более высокую вязкость, чем алканы изостроения при равном числе атомов углерода; метильные ($-\text{CH}_3$) радикалы в аренах увеличивают

Таблица 12

Физико-химические параметры нефтей Западной Сибири

Месторождение, интервал, м	Плот- ность, г/см ³	Вязкость кинематическая, сСт		Начало кипения, °С	Содержание, вес. %	
		при 20°С	при 50°С		НК –200°С	твердые парафины
Русское, 902–910	0,943	660	80,6	255	—	1,06
Поточное, 2374– 2375	0,845	5,99	3,10	67	26,5	3,21
Салымское, 3109–3118	0,820	5,86	2,90	56	29,5	3,00
Федоровское, 2864–2872	0,879	29,48	10,03	90	16,0	2,97
Самотлорское, 2074–2091	0,854	7,82	3,66	66	24,0	3,18
Новопортовское, 2055–2060	0,796	1,79	1,15	75	61,0	2,62
Усть-Часельское, 2990–3005	0,820	не опр.	3,01	98	19,0	11,71

вязкость; чем длиннее цепь радикала, тем вязкость больше; наличие кратных связей уменьшает вязкость; вязкость алкилциклогексанов выше, чем алкилбензолов и т.д. Вязкость — величина неаддитивная.

Различают динамическую, или абсолютную (η), кинематическую (ν) и условную вязкость.

Абсолютная вязкость (η) оценивается скоростью истечения жидкости из определенного объема и измеряется в пузах (г/см³·с), в системе СИ — паскаль в 1 с (Па·с). Абсолютная вязкость — это сопротивление, оказываемое жидкостью при перемещении относительно друг друга со скоростью 1 м/с двух ее слоев каждый площадью 1 м², находящихся на расстоянии 1 м, под действием приложенной силы в 1 Н. Динамическая вязкость воды равна 1мПа·с. Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью.

Для характеристики нефтей и нефтяных фракций чаще употребляется *кинематическая* (ν) вязкость (табл. 12), которая представляет собой отношение абсолютной вязкости к плотности жидкости при температуре определения: $\nu_{20} = \eta_{20}/d_4^{20}$. За единицу кинематической

вязкости принимается стокс, $1 \text{ Ст} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, который равен кинематической вязкости жидкости с динамической вязкостью $1 \text{ Па} \cdot \text{с}$ и плотностью 1 кг/м^3 ($1 \text{ сСт} = 1 \text{ мм}^2/\text{с}$).

Условная вязкость рассчитывается по времени истечения одного и того же объема воды и нефти. Вязкость зависит от температуры измерения, которую поэтому необходимо указывать. Чаще всего вязкость измеряют различными вискозиметрами при температуре 20 и 50°C (табл. 12) и 100°C (Соболева, Гусева, 2004). Это одна из важнейших характеристик нефти и нефтепродуктов. Она определяет подвижность нефти при миграции, характеризует подвижность нефтепродуктов в условиях эксплуатации двигателей машин и механизмов. Ее значение входит во все динамические расчеты, связанные с движением нефти, например, в нефтепроводах, а также с миграцией нефти в пластах.

Молекулярная масса (M) нефти и фракций — масса усредненной (гипотетической) молекулы. Аддитивны обратные величины молекулярных масс: $1/M_{\text{ср}} = 1/M_1 + 1/M_2 + \dots + 1/M_i$, пропорциональные концентрации компонентов. Молекулярная масса большинства нефтей изменяется от 180 до 250, у тяжелых нефтей она достигает 450 и более. Самая высокая молекулярная масса у асфальтенов — до 10 000.

Существует несколько методов измерения молекулярной массы жидкостей: *эбулиоскопический*, где сравниваются температура кипения чистого растворителя и температура кипения раствора нефти или фракции в этом растворителе; *криоскопический*, где сравниваются температуры замерзания растворителя и раствора фракции; метод *изотермической дистилляции* (Соболева, Гусева, 2004).

Температура застывания нефти или, правильнее, потери подвижности в стандартных условиях может быть выше нуля (до $+16^\circ \text{C}$) и ниже (до -20°C) и зависит от содержания высокомолекулярных соединений — твердых парафинов и смолисто-асфальтеновых веществ (Соболева, Гусева, 2004). Температура застывания нефтяных нефтей обычно ниже нуля, смазочные масла из этих нефтей не замерзают даже при -50°C (месторождение Русское, Западная Сибирь). Потеря подвижности нефти связана с явлениями фазовых переходов вещества и перехода его из области обычной вязкости в структурную. В нефти, содержащей большое количество твердых парафинов, такой переход вызван образованием кристаллов, которые формируют кристаллический каркас по всему объему, внутри него нефтено-ароматические углеводороды остаются незастывшими. Нефть, не содержащая

высокомолекулярных парафиновых УВ, теряет подвижность вследствие перехода в коллоидное (стеклообразное) состояние, при этом ее вязкость резко возрастает.

Поверхностное натяжение (α) жидкости и когезия. Когезия — это сцепление молекул физических тел друг с другом под действием сил притяжения. На поверхности жидкости существует поверхностное натяжение — результат действующих между молекулами сил когезии, направленных внутрь. Благодаря поверхностному натяжению жидкость стремится принять такую форму, чтобы ее поверхность стала минимальной, т.е. как поверхность шара. Величина поверхностного натяжения равна отношению силы, действующей на участок свободной поверхности нормально к ней и по касательной, т.е. длине этого участка. Единица измерения — ньютон на метр (1 Н/м) — равна поверхностному натяжению жидкости, создаваемому силой в 1 Н, действующей на участок контура свободной поверхности длиной 1 м.

При повышении температуры поверхностное натяжение жидкостей снижается, приближенно к прямолинейному закону. При критической температуре исчезает различие между фазами и поверхностное натяжение становится равным нулю. С увеличением давления поверхностное натяжение уменьшается.

Из всех жидкостей самое большое поверхностное натяжение у воды, которое в три раза больше, чем у нефти, что определяет разные скорости движения этих флюидов по капиллярам в породах. Чем больше поверхностное натяжение жидкости, тем выше проявляется ее подъем по капиллярам. Поверхностное натяжение нефти существует на границе с водой и с воздухом. При увеличении плотности нефти поверхностное натяжение на границе с воздухом увеличивается, а на границе с водой уменьшается. Величина поверхностного натяжения зависит от структуры и размера молекул. Для разных групп углеводородов оно различно: максимальное для ароматических (бензол $\alpha = 0,0288$ Н/м) и минимальное для насыщенных УВ (гексан $\alpha = 0,0184$, циклогексан $\alpha = 0,0280$ Н/м). Поверхностное натяжение фракций нефти увеличивается с увеличением температуры кипения: бензин — 0,0220 Н/м, лигроин — 0,0236, керосин — 0,0266, дизельное топливо — 0,0308 Н/м. Большинство гетероатомных соединений, обладая полярными свойствами, имеют поверхностное натяжение ниже, чем углеводороды. Это важно, поскольку смолисто-асфальтеновые вещества играют важную роль в образовании эмульсий и в последующих процессах разрушения этих эмульсий.

Люминесценция — способность некоторых веществ флюоресцировать под действием света с разной длиной волны. Люминесценция свойственна органическим молекулам, имеющим хромофорные группы. В составе нефти чаще всего люминесцируют ароматические УВ или гибридные молекулы, где присутствует бензольное кольцо. Хромофорными группами в них являются сопряженные связи — чередование простых и двойных связей в углеродном скелете молекулы. Ароматические УВ могут люминесцировать даже под действием солнечного света: некоторые нефти “переливаются” в солнечном свете либо под действием ультрафиолетовых лучей, люминесцируют в сине-голубых тонах. Свечение в ультрафиолетовых лучах происходит только в растворе нефти в органических растворителях. Большинство природных нефтей практически не светятся под люминесцентной лампой, так как происходит концентрационное тушение. Свойство органических молекул люминесцировать в ультрафиолетовом свете широко используется в люминесцентно-битуминологическом анализе ОВ пород и нефтей.

Оптическая активность — это способность некоторых органических молекул поворачивать плоскость, в которой происходят колебания плоскополяризованного света, вправо либо влево. Плоскополяризованным называется свет, в котором колебания происходят только в одной плоскости, в неполяризованном свете колебания происходят по всем направлениям, перпендикулярным направлению распространения светового луча. Этим свойством обладают молекулы, где есть асимметрический атом углерода (хиральный центр) — атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями (атомами или группами атомов). В нефти такими соединениями могут быть изоалканы (например, изопреноиды), тетрациклические (стераны) и пентациклические (гопаны) нафтенны, а также кислородсодержащие соединения. Угол вращения плоскости поляризации измеряют при помощи поляриметра. Открытие в нефти УВ, обладающих оптической активностью, стало дополнительным доводом в пользу органической концепции генерации нефти из органического вещества, поскольку многие природные биомолекулы также оптически активны. Синтезированные УВ, например по реакции Фишера–Тропша, не имеют оптических изомеров — эпимеров.

Парамагнетизм был обнаружен в нефти в 1956 г. Это явление связано с наличием неспаренных электронов в асфальтенах нефти (ванадия, входящего в состав порфиринов), а также ненасыщенных

связях в сложных полиароматических структурах и радикалах. На каждую частицу асфальтенов приходится до 10 неспаренных электронов. Число свободных радикалов варьирует с изменением температуры, наибольшее возникает при температуре 140–180 °С. Парамагнетизм асфальтенов составляет 10^{18} – 10^{21} спин/г.

2.1.6. Групповой углеводородный состав

В состав нефти входят три основных класса УВ — *алкановые* (метановые или парафиновые), *циклоалкановые* (нафтеновые) и *ароматические* (арены), в последнее время появились публикации о нахождении в некоторых нефтях алкенов (олефинов), но количество их незначительно. Одной из причин образования алкенов, вероятно, является радиоактивность пород, вмещающих нефть. Общее содержание УВ в нефти может достигать 75–80%.

До настоящего времени не существует прямого метода определения количественного соотношения классов УВ в “сырой” нефти. Косвенно оно определяется в бензиновых фракциях несколькими методами.

1. **Метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ)** на капиллярной колонке (Соболева, Гусева, 2004) или нескольких насадочных колонках (так называемая многомерная хроматография) для фракций от НК до 130, 150, 180, 200 °С позволяет идентифицировать индивидуальные *n*- и изоалканы, олефины, нафтены и ароматические УВ и рассчитать групповой углеводородный состав.

2. **Метод критической температуры растворения нефтяных фракций в анилине** (“анилиновая точка”). В анилине лучше растворяются ароматические УВ по принципу подобное растворяется в подобном. Существует две разновидности метода: 1) равнообъемная “анилиновая точка” — берут равные объемы анилина и фракции (при комнатной температуре они не смешиваются), смесь нагревают и регистрируют температуру, при которой жидкости смешиваются — исчезает граница раздела жидкостей; 2) максимальная критическая температура растворения в анилине (Соболева, Гусева, 2004). В том и другом случае измерения производят для полнокомпонентной (T_1) и для деароматизированной (T_2) фракций. Деароматизируют фракцию 98%-ной серной кислотой. Раствор встряхивают в течение 30 мин и оставляют отстаиваться. Ароматические УВ сульфuriруются, сульфосоли осаждаются в нижней части пробирки. После этого от-

бирают метано-нафтеновые УВ и определяют температуру их растворения в анилине. Существуют формулы и таблицы пересчета содержания УВ разных классов. Метод применим для сравнительной характеристики нефтей, а не для определения точного количественного содержания УВ.

3. Метод жидкостной хроматографии с люминесцирующими индикаторами (метод ФИА) позволяет быстро определять содержание аренов, олефинов и насыщенных УВ (алканы + циклоалканы) во фракциях, выкипающих до температуры 315°C. Углеводороды разделяются на силикагеле, зоны аренов и алкенов окрашиваются в разные цвета с помощью специальных люминесцирующих индикаторов при облучении ультрафиолетовым светом.

Эти методы можно использовать только для бензиновых фракций, так как в составе керосиновых и масляных фракций наряду с аренами, алканами и циклоалканами присутствуют УВ гибридного строения, в состав молекул которых входят различные структурные фрагменты (ароматические и насыщенные циклы, алкильные заместители в разнообразных сочетаниях и разного строения). Чем выше температура кипения фракции, тем большую долю в ней составляют гибридные УВ и тем сложнее их структура. В масляных фракциях среди полициклических УВ преобладают гибридные.

Индивидуальный состав фракций с температурой кипения выше 200 °C настолько сложен, что его определение (с идентификацией всех УВ) не представляется возможным, поэтому ограничиваются изучением структурно-группового состава. С развитием аналитической техники многие высокомолекулярные углеводороды и гетероатомные соединения изучаются методом масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии. Эти методы используются для выявления и изучения оптических изомеров (эпимеров) полициклических УВ при проведении биомаркерного анализа.

2.1.7. Структурно-групповой состав

Методом *n-d-M* рассчитывается процентное содержание атомов углерода в ароматических (C_A), нафтеновых (C_H), метановых (C_M) углеводородах (Соболева, Гусева, 2004). Этот метод качественной углеводородной характеристики керосиновых и масляных фракций был предложен голландскими учеными Ван-Несом и Ван-Вестеном. В его основу положено свойство аддитивности некоторых физических свойств компонентов нефти — плотности (d), показателя

преломления (n) и молекулярной массы (M). Ученые статистически вывели соотношения этих параметров для разных комбинаций УВ во фракциях и построили номограммы, по которым по конкретным значениям трех физических величин (плотности, показателю преломления и молекулярной массе) определяется содержание атомов углерода в структурах трех основных классов УВ и число (доля) ароматических и нафтеновых колец. Получаемые величины рассчитываются для усредненных молекул фракций нефти. Метод применим только для сравнительной характеристики.

2.2. Молекулярный состав нефти

Главными компонентами нефти являются углеводороды различных классов, содержание которых обычно превышает 75%. Но в природе нет нефтей, состоящих только из одних УВ, поэтому употреблять термин “углеводородные залежи” как синоним “нефтяные залежи” не совсем правомерно. Кроме УВ в нефти содержатся гетероатомные соединения — сернистые, азотистые, кислородные, а также металлорганические комплексы. Соединения нефти представляют собой смесь структур различных типов, созданных природой соответственно определенным законам, прежде всего отвечающим принципам наивысшей термодинамической устойчивости.

Состав нефтей не является случайным, он формируется в результате нормальных химически закономерных процессов. Несмотря на существование сотен и даже тысяч изомеров УВ, реальное число углеводородов в нефти составляет лишь незначительную часть от теоретически возможных структур. Так, пентан (C_5H_{12}) имеет три изомера, в нефти присутствует *n*-пентан и изопентан, для октана (C_8H_{18}) — 16 из 18 возможных, для эйкозана ($C_{20}H_{42}$) теоретически могут существовать 366 319 изомеров, а в нефтях всего два или три — эйкозан и эпимеры фитана.

В углеводородном составе нефтей можно выделить несколько закономерностей:

1) состав нефти складывается из нескольких гомологических рядов. Содержание индивидуальных соединений одного и того же гомологического ряда в разных нефтях может колебаться в широких пределах;

2) каждый гомологический ряд в данной нефти представлен несколькими, но не всеми теоретически возможными изомерными группами (гомологическими сериями). Углеводороды этих групп

составляют непрерывный ряд гомологов, структура и количество которых могут меняться в зависимости от типа данной нефти;

3) первые члены гомологических рядов обычно находятся в меньших концентрациях, чем их высокомолекулярные гомологи. Часто эти первые члены гомологических рядов могут отсутствовать, особенно для ароматических УВ (Соколов, Бестужев и др., 1972).

Нефти разного типа отличаются не только концентрацией индивидуальных УВ, но и наличием или отсутствием того или иного соединения. Несмотря на то, что во всех нефтях в большинстве случаев встречаются однотипные УВ, можно сказать, что двух идентичных в количественном и/или качественном отношении нефтей в природе не существует.

Изучение молекулярного состава нефти осуществляется главным образом методами газожидкостной хроматографии, масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии.

Как упоминалось ранее, основными УВ нефти являются насыщенные алкановые (или метановые) и циклоалкановые (или наftenовые), в иностранной литературе их часто объединяют общим термином алканы, и ненасыщенные ароматические. В некоторых нефтях в небольших концентрациях содержатся алкены (или олефины).

2.2.1. Молекулярный состав бензиновых фракций

Рассмотрим сначала состав УВ бензиновых фракций (НК — 200 °С) нефти. В бензиновые фракции нефти входят УВ всех ранее упомянутых классов, состоящие из 5–10 атомов углерода (C_5-C_{10}). В настоящее время идентифицировано около 100 индивидуальных соединений до н-декана, во фракции НК — 130 °С их содержится около 70, состав определяется методом газожидкостной хроматографии (Соболева, Гусева, 2004). Почти во всех нефтях, даже дегазированных, находятся в растворе газообразные УВ (C_1-C_4). В составе сернистых нефтей могут содержаться легкие тиоспирты — меркаптаны, которые более подробно будут рассматриваться в разделе о гетероатомных соединениях.

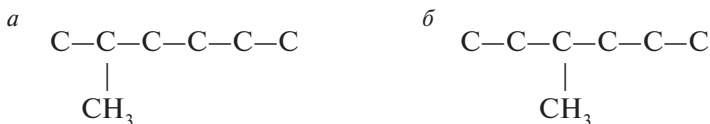
АЛКАНЫ, общая формула которых C_nH_{2n+2} . Ковалентные связи атомов углерода в парафиновых структурах обычно расположены под углом 109,5° друг к другу. Это соответствует углу между связями C—H в молекуле метана. В составе алканов бензиновых фракций выделяется несколько гомологических серий: нормальные алканы

(н-алканы), изоалканы, среди которых, в свою очередь, можно выделить группы УВ (гомологические серии), отличающихся структурой углеродного скелета.

Нормальные алканы построены из неразветвленных цепей углеродных атомов (C—C—C—). Чаще всего они преобладают над изоалканами, но не всегда. В основном н-алканы образуются при декарбоксилировании жирных кислот: $C_{16}H_{31}COOH - CO_2 \rightarrow C_{15}H_{32}$, а низкомолекулярные н-алканы — также при деструкции длинноцепочечных н-алканов нефти или керогена.

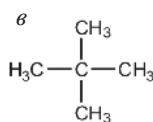
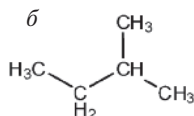
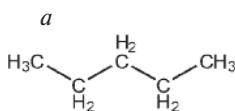
Изоалканы имеют разветвленные структуры. В нефтях преобладают метилзамещенные с одной (монометил-), двумя (диметил-) или тремя (триметилзамещенные) метильными (—CH₃) группами. Обычно концентрация алкилзамещенных изоалканов снижается от моно- к полизамещенным через ди- и тризамещенные.

Среди них выделяются гомологические серии **изо- и антеизоалканов**. К первой относятся изоалканы (*а*) с одним метильным радикалом у второго атома углерода (2-метилалканы), ко второй (*б*) — у третьего углеродного атома (3-метилалканы).



В органической геохимии эти углеводороды получили название **изо- и антеизоалканов** в соответствии с названиями близких по строению жирных кислот. Карбоксильная группа в разветвленных кислотах находится на другом конце алифатической цепи, что и определяет название соответствующих кислот. Например, 8-метилнонановая кислота (изоокислота) при декарбоксилировании переходит в 2-метилоктан, в то время как 7-метилнонановая (антеизоокислота) превращается в 3-метилоктан (антеизоалкан) (Петров, 1984). Содержание изоалканов: 2-метил- и 3-метилгексанов (и/или тех же производных гептана) достигает в нефтях наивысших индивидуальных концентраций, которые могут составлять более 1% нефти. С ростом молекулярной массы количество изоалканов уменьшается. Жирные кислоты подобного строения преобладают в липидах бактерий, в меньшей степени фитопланктона, а также присутствуют в липидах высших растений.

Температура кипения изоалканов ниже, чем у н-алканов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Так, н-пентан (*а*) кипит при

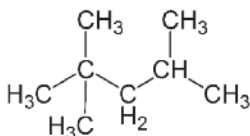


36 °С, изопентан (*б*) — при 28 °С, неопентан (*в*) — при 9,5 °С. Обычно, чем больше разветвлений, тем ниже температура кипения изомера.

Температура плавления УВ зависит от симметричности молекулы. Как правило, температура плавления у изоалканов ниже, чем у *n*-алканов с тем же числом атомов углерода: *n*-пентан –132 °С, изопентан –161 °С, но у симметричного неопентана всего –16,6 °С.

Плотность изоалканов ниже, чем *n*-алканов с тем же числом атомов углерода. Изоалканы лучше растворяются в воде, чем *n*-алканы.

Изооктан C_8H_{18} (2,2,4-триметилпентан) является важным компонентом бензина.

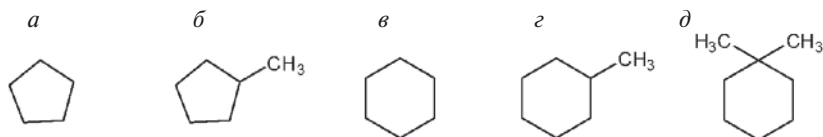


Изооктан определяет ценность бензина как моторного топлива, качество бензина характеризуется “октановым числом”.

Стандартный метод расчета “октанового числа” бензина основан на сравнении топлива со стандартной смесью изооктана и *n*-гептана. Марки бензина отражают следующее: октановое число изооктана принимают за 100%, *n*-гептана за 0%, бензин марки 76 имеет такую же энергию сгорания, как смесь из 76% изооктана и 24% *n*-гептана. Для повышения “октанового числа” бензина в него добавляют изооктан и/или тетраэтилсвинец. “Октановое число” характеризует способность молекул к детонации. Установили, что присутствие в структуре УВ группировок, окисление которых происходит с некоторым запозданием, уменьшает детонацию. Так, нафтеновые, ароматические УВ и изоалканы с сильноразветвленной структурой повышают “октановое число”, длинные *n*-алкановые цепочки снижают его, молекулы с симметричной структурой обладают более высоким “октановым числом”. Чтобы получить высокооктановое горючее без добавок, необходимо трансформировать парафины и алкилнафтенy в арены (реформинг — дегидроизомеризация и дегидроциклизация).

НАФТЕНY. В нефтях содержатся нафтенy с шестичленными циклами — циклогексаны, пятичленными циклами — циклопен-

таны и их гомологи. В некоторых нефтях были обнаружены УВ с семичленными циклами, но их количество очень незначительно.



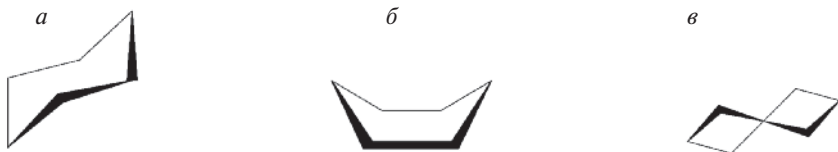
В бензиновых фракциях содержатся моноциклические и некоторые бициклические (пенталаны) нафтенy. Общая формула моноциклических нафтенy C_nH_{2n} . Как правило, в составе нефти циклогексана (ЦГ — в) и циклопентана (ЦП — а) меньше, чем метилциклогексана (МЦГ — г) и метилциклопентана (МЦП — б).

Хотя ЦГ и МЦГ, так же как ЦП и МЦП, отличаются всего на одну метильную группу, их константы значительно различаются. Так, температура плавления ЦГ +6°C, МЦГ –100 °С.

Отмечаются также циклоалканы с гемзамещенными атомами (2 радикала у одного углеродного атома — 1,1-ДМЦГ — д). Подобная структура в циклогексановом кольце отмечается в молекулах каротиноидов.

По теории напряжения Байера, плоский пятичленный цикл менее напряженный, чем шестичленный. Согласно этому, в нефти должны преобладать циклопентановые УВ, но в “сырых” нефтях много и тех, и других, а чаще преобладают циклогексановые. Это объясняется тем, что нафтенyвые молекулы неплоские, за счет чего снимается напряжение в кольце.

Для нафтенyв характерна изомерия положения радикала в цикле, а также конформация — разное расположение в кольце связей атомов углерода в пространстве. Конформеры, или “поворотные изомеры”, образуются при повороте и изгибе структуры. Для циклогексанового кольца существует *транс-конформер* (а), расположение атомов углерода в пространстве напоминает кресло, *цис-конформер* (б) — ванну и *твист-конформер* (в).



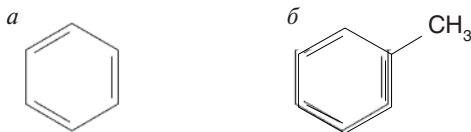
Конформация “кресла” представляет собой жесткую структуру и самую устойчивую, конформация “ванны” гибкая и может пере-

ходить в более устойчивую форму — твист-конформацию, две последние являются переходными. Подавляющее большинство соединений, содержащих циклогексановое кольцо, почти целиком существует в форме “кресла”. Изучение транс-формы показывает, что связи при каждом из шести атомов углерода разнонаправлены — одни связи направлены вверх или вниз, а другие располагаются вблизи “плоскости” цикла (Марч, 1987).

Моноциклические нафтенны являются, как правило, фрагментами био- и/или геополимеров.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УВ (арены). К ним относят УВ, в составе которых находится хотя бы одно бензольное кольцо. Арены — ненасыщенные углеводороды, способные вступать в реакции с водородом и переходить в циклогексановые УВ, а также замещать водороды ядра (например, сульфирование, нитрование, галогенирование). Отличительной особенностью аренов является их предпочтение к реакциям замещения, а не присоединения, поэтому они и выделяются в особую группу.

В геохимии молекулы, в которые кроме бензольных входят также нафтенные кольца и различные алифатические радикалы, принято называть гибридными УВ, но в составе легких фракций они отсутствуют. Бензиновые фракции содержат только моноциклические арены: бензол (*а*) и его гомологи — толуол (*б*), ксилолы, этилбензол. Общая формула моноциклических аренов $C_n H_{2n-6}$.



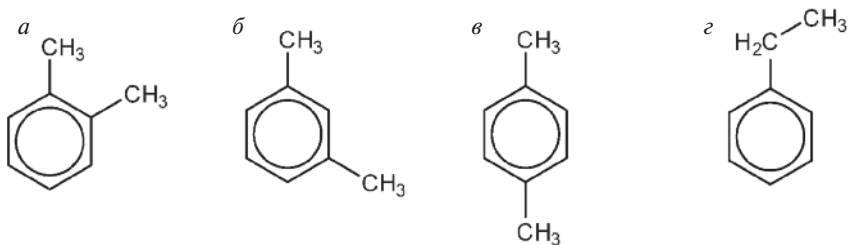
Бензол (C_6H_6) (benzene). В 1825 г. Фарадей впервые выделил из газа бензол, который осветил улицы Лондона, и определил его физические константы.

Бензольное кольцо (*а*) представляет собой правильный шестиугольник, расстояние между атомами углерода одинаковое, кольцо плоское, молекула симметричная, все атомы по химической активности равноценны. Четвертая связь каждого атома углерода делится на все кольцо, которое для простоты изображают с кружком внутри цикла. Это означает, что неспаренные электроны четвертой связи постоянно перемещаются по кольцу, другими словами — кружок в центре символизирует делокализованные электроны, т.е. электроны, которые как бы “размазаны” по всему бензольному кольцу. Темпе-

ратуры кипения бензола 80°C , плавления $5,5^{\circ}\text{C}$. Он токсичен, практически не выводится из организма, действует на нервную систему. Применяется как органический растворитель.

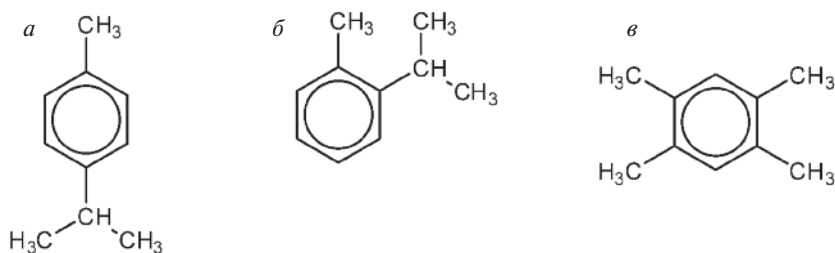
Толуол (C_7H_8) (*toluene*), или метилбензол, содержит на одну метильную группу больше (δ), но его физические константы отличаются от бензола значительно. Температура кипения толуола $110,6^{\circ}\text{C}$, плавления -95°C . Метильная группа нарушает симметрию молекулы, что препятствует образованию кристаллов толуола. В молекуле толуола по химической активности не все атомы равноценны. В нефтях толуола обычно в 2–3 раза больше, чем бензола, бывают исключения, но очень редко, когда концентрация толуола может достигать 1,6–1,8%.

Ксилолы (C_8H_{10}), или диметилбензолы. В нефтях присутствуют три структурных изомера по положению метильных групп: орто-(α), мета-(β) и пара-ксилол (ϵ). Среди изомеров в нефти обычно больше метаксилола. Общее количество ксилолов может достигать 1%. Этилбензол (ζ) с такой же эмпирической (C_8H_{10}) формулой отличается от ксилолов тем, что вместо двух метильных имеет один этильный ($-\text{C}_2\text{H}_5$) радикал. Отмечают, что этилбензола (ЭБ) в геохимически молодых нефтях больше, чем ксилолов, что объясняется, с одной стороны, тем, что при синтезе из кислот ЭБ образуется больше, а с другой — тем, что с течением времени ЭБ частично изомеризуется в ксилолы. Степень изомеризации увеличивается по мере созревания нефти, а соотношение ЭБ/Σ ксилолов — уменьшается.



Цимол ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}$), или метилизопропилбензол. В нефтях содержится несколько изомеров $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ — пара- (α), орто-цимол (β), дурол или симм-тетраметилбензол (ϵ), других изомеров $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ немного. Углеродный скелет цимола характерен для терпенов живого вещества растений. Дурол — твердое вещество, поскольку его молекула симметрична.

Толуол, метаксилол и 1,2,4-триметилбензол являются основными ароматическими углеводородами бензиновых фракций. Для арома-



тических УВ характерны повышенные константы (плотность, показатель преломления, молекулярная масса) по сравнению с алканами и нафтенами, если рассматривать УВ с одинаковым числом атомов углерода в молекуле. Арены лучше растворяются в воде, химически более активны, например легко вступают в реакцию сульфирования. Сорбционная способность аренов также выше, чем у метановых и нафтенных УВ, что используется в жидкостно-адсорбционной хроматографии.

Нефти с повышенным содержанием аренов встречаются в залежах глубоких горизонтов, где на нефть действуют повышенные температуры. Здесь происходит процесс перераспределения водорода (диспропорционирование) — из нафтенных образуются алканы и арены ($4 \text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow 3 \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{C}_n\text{H}_{2n-6}$), и дегидрирование циклогексанового цикла до ароматического ($\text{C}_n\text{H}_{2n} - 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-6}$).

2.2.2. Молекулярный углеводородный состав средних фракций

Если для бензиновых фракций большинство углеводородов идентифицировано, то в более высококипящих фракциях к настоящему времени идентифицирована лишь меньшая часть. В высококипящие фракции входят УВ с числом углеродных атомов C_{11} — C_{40} и более. В них находятся основные *хемофоссилии*, которые сохранили структуру углеродного скелета от биомолекул. Рассмотрим основные классы УВ в той же последовательности, что и для легких фракций.

АЛКАНЫ. В составе алкановых УВ выделяются н-алканы и изоалканы, которые подразделяются на несколько гомологических серий.

Нормальные алканы. Среди н-алкановых углеводородов C_1 — C_4 — газы, C_5 — C_{15} — жидкости, C_{16} — твердые вещества. В большинстве нефтей содержится полный гомологический ряд н-алканов C_{11} — C_{35} , соотношения их в различных нефтях различаются, что зависит

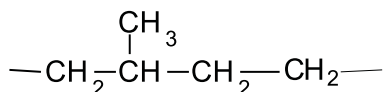
от состава исходного ОВ и последующей геохимической истории существования нефти в залежи. В зависимости от типа исходного ОВ могут преобладать либо “нечетные” УВ $C_{15}-C_{17}$ (преобладание остатков фитопланктона), либо “нечетные” $C_{27}-C_{31}$ (остатков высшей растительности и/или бактерий). Большинство н-алканов образуется из жирных кислот липидной фракции, где содержатся предельные и непредельные ЖК с четным числом атомов углерода в молекуле, среди которых преобладают C_{16} и C_{18} ($C_{18:0}$, $C_{18:1}$, $C_{18:2}$ и т.д.), либо из ацилов ЖК (подобного строения) триглицеридов и других сложных эфиров. При фоссилизации в относительно окислительных условиях происходит декарбоксилирование “четных” ЖК и образуются “нечетные” н-алканы. Поэтому в ОВ современных осадков и “молодых” незрелых нефтях, как правило, отмечается преобладание гомологов с нечетным числом атомов углерода — “нечетных”. Если на начальной стадии фоссилизации (диагенезе) существуют восстановительные условия, то идет процесс восстановления ОВ без отрыва атомов углерода и преобладают “четные” гомологи. Такое распределение н-алканов характерно для ОВ карбонатных осадков и пород.

Максимальные концентрации н-алканов C_{29} , C_{31} связывают с составом восков высшей растительности, где содержатся как сложные эфиры высокомолекулярных спиртов и жирных кислот, так и свободные “нечетные” высокомолекулярные н-алканы. Такое толкование не всегда однозначно, поскольку преобладание подобных структур характерно также для липидов бактерий, где обнаружены как УВ, так и ЖК с длиной цепи $C_{10}-C_{30}$. Бактерии могут преобразовывать ОВ в седиментогенезе и на ранних стадиях фоссилизации и при этом включать в баланс ОВ осадков собственное органическое вещество. Так, в современных хемотрофных бактериях и дрожжах углеводороды с длиной цепи более C_{20} составляют 50% и более от концентрации насыщенных УВ в липидной фракции. Значительное накопление бактериальной биомассы может быть связано с разложением вещества высших растений в паралических и внутриконтинентальных бассейнах.

Изоалканы. Среди них в нефти выделяется несколько гомологических серий хемофоссилий: 1) изо- и антеизоалканы; 2) изопренаны или изопреноидные алканы; 3) 12-метил- и 13-метилалканы.

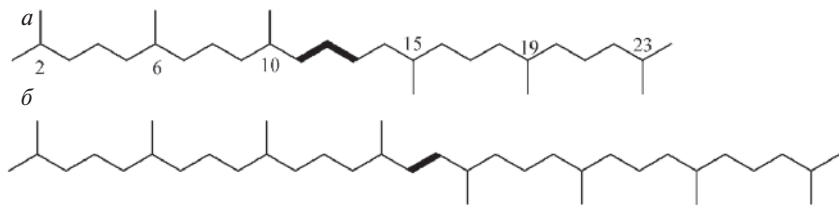
Изо- и антеизоалканы продолжают гомологическую серию бензиновой фракции, в средние фракции входят УВ с длиной углеродного скелета более C_{10} .

Изопреноидные УВ с позиций геохимической интерпретации являются самыми информативными среди хеомфоссилий нефти, поскольку они образуются из терпенов и терпеноидов ЖВ, содержащихся во всех основных биопродукентах. Изопренаны построены из одинаковых “кирпичиков” или строительных блоков, состоящих из пяти атомов углерода:



Возможно различное соединение этих блоков и в молекуле УВ, и в молекулах терпенов липоидов ЖВ: либо “голова к хвосту”, тогда формируются регулярные изопреноиды, либо “голова к голове” или “хвост к хвосту”, которые называются нерегулярными. Как правило, нерегулярное соединение кирпичиков характерно для части молекулы, тогда внутри регулярной цепи встречаются нерегулярные звенья.

Таковыми нерегулярными изопреноидами являются сквалан ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ — 2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан) — (а), ликопан ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$), где в центре молекулы имеется 1 связь “хвост к хвосту”, дипристил ($\text{C}_{38}\text{H}_{78}$) — (б), дифитил ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$), где также в центре молекулы 1 связь “голова к голове”:



В живом веществе содержатся непредельные аналоги этих алканов и непредельные спирты, которые являются исходными для формирования полициклических нафтеновых молекул (например, сквален).

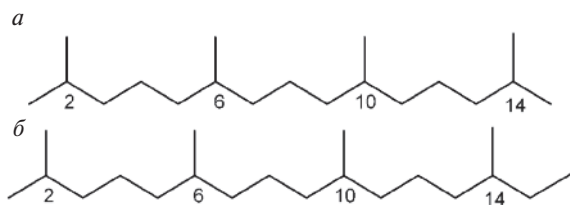
Гомологичность изопренанов имеет следующую особенность. Поскольку образование УВ нефти часто протекает через стадию деградации биополимеров и/или геополимеров, то из-за разветвленности изопреноидной цепи после четырех гомологов обычно (при регулярном строении цепи) возникает “пропуск” очередного гомолога. По этой причине в гомологических сериях изопреноидов неф-

тей содержатся в малых концентрациях или отсутствуют гомологи C_{12} , C_{17} , C_{22} , C_{27} как в алифатических, так и в алициклических УВ. Отсутствие этих гомологов подтверждает генерацию изопреноидов из фитола (C_{20}), фарнезола (C_{15}) и соланосола (C_{45}) (Петров, Абрютина, 1989).

Среди регулярных изопреноидов можно выделить несколько гомологических серий:

- 1) 2,6-диметилалканы (C_9-C_{13});
- 2) 6,10-триметилалканы ($C_{14}-C_{18}$);
- 3) 2,6,10,14-тетраметилалканы ($C_{19}-C_{23}$);
- 4) 2,6,10,14,18-пентаметилалканы ($C_{24}-C_{28}$).

Перечисленные серии образуются при деструкции регулярных структур. Самыми распространенными в нефтях из регулярных изопреноидов являются пристан (*a*) — 2,6,10,14-тетраметилпентадекан и его стереоизомеры — с температурами кипения 331,2–332,3 °С, фитан (*б*) — 2,6,10,14-тетраметилгексадекан и его стереоизомеры — с температурами кипения 352,5–353,0 °С. Фитан и пристан имеют хиральные центры в положениях C-6 и C-10, поэтому они представлены оптическими эписимерами (6R, 10S; 6S, 10S; 6R, 10R; 6S, 10R), относительная концентрация которых зависит от степени “зрелости” нефти и ОВ пород. В органическом веществе современных осадков стереоизомеров нет.



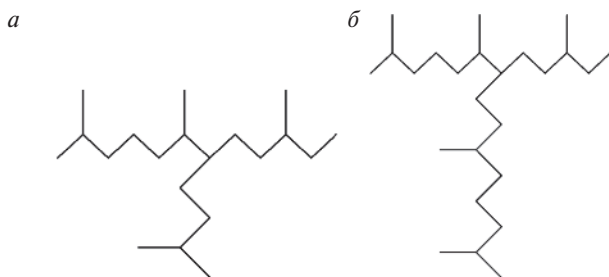
Пристан и фитан образуются из фитола, который является гидрофильной частью молекулы хлорофилла. По современным воззрениям, важную роль в преобразовании фитола играет окислительно-восстановительная обстановка в раннем диагенезе.

При деструкции нерегулярных структур формируются еще две серии:

- 1) 2,6,10,15-тетраметилалканы — из сквалана и 2,6,10,17-тетраметилалканы — из диприсила;
- 2) 2,6,10-триметилтетрадекан (C_{17}) и 2,6,10-триметилгексадекан (C_{19}) — псевдoreгулярные, когда деструкция затрагивает нерегулярное звено.

Их называют “запрещенные” регулярные. Образование таких соединений идет микробиологическим отрывом водорода от углерода регулярных изопреноидов (пристана, фитана) с последующим купелированием радикалов. Последние две серии характерны для ОВ, претерпевшего значительную микробиальную переработку архебактериями (Петров, Абрютина, 1989).

Изопреноиды Т-образного строения представлены только УВ состава C_{20} (дитерпеноиды — а), C_{25} (сестерпеноиды — б), C_{30} (тритерпеноиды). Такие УВ в нефтях могут быть «отпечатками пальцев» бактерий, живущих в гиперсоленых водоемах, они синтезируются бактериями-галофилами.



Среди изоалканов в нефтях иногда присутствуют две гомологические серии: 12-метилалканы (C_{24-30}) и 13-метилалканы (C_{26-30}). Эти реликтовые соединения интересны тем, что они представлены УВ достаточно большой молекулярной массы. Кроме “истинных” 12- и 13-метилалканов в нефтях найдены продукты их деструкции — УВ состава C_{19-23} , которые часто называют биологическими метками протерозойских бактерий и цианобактерий, поскольку они обнаружены в основном в нефтях из древних протерозойских и кембрийских пород (Восточная Сибирь, Русская плита, Южный Оман).

Высокомолекулярные алкановые УВ в составе нефти и ОВ, так же как углеводороды бензиновой фракции нефти, изучают методом газожидкостной хроматографии с использованием капиллярной колонки (Соболева, Гусева, 2004). На хроматограмме выделяются две гомологические серии — н-алканы и регулярные изопреноиды (рис. 5). По распределению н-алканов можно предположить тип исходного ОВ для нефти (сапропелевое или гумусовое) и в каких условиях оно накапливалось. Соотношение основных изопреноидных хемофоссилий (пристана и фитана) указывает на окислительно-восстановительные условия начальной стадии фоссилизации исходного для нефти ОВ.

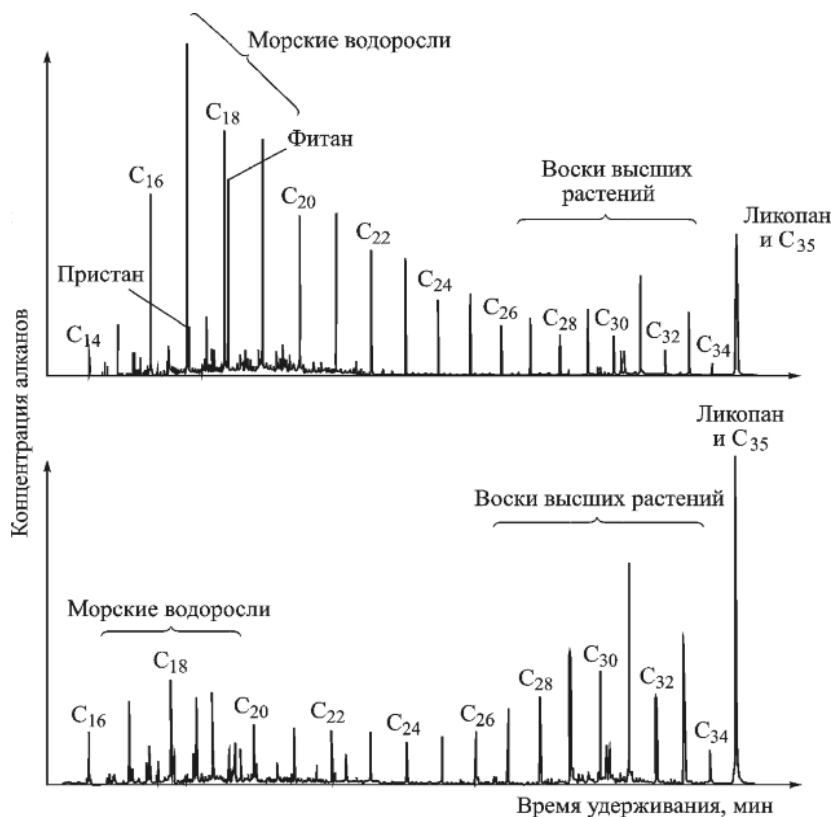
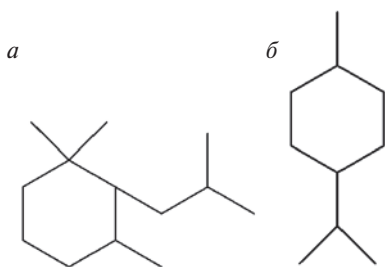


Рис. 5. Примеры хроматограмм алкановых углеводородов C_{14} – C_{34} средних фракций нефти, полученных методом газожидкостной хроматографии

НАФТЕНЫ. Во фракциях, выкипающих при температуре выше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержатся моноциклические нафтены с длинными цепями, би- и полициклические нафтены и гибридные структуры, в которые могут входить одно или несколько циклогексановых и/или цикlopentanовых колец.

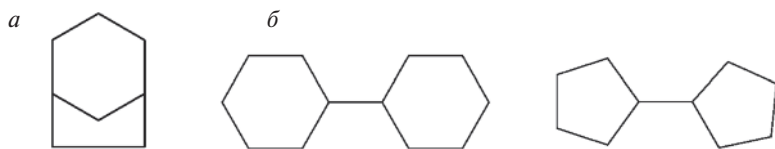
Моноциклические нафтены. Среди моноциклических нафтенных УВ выделяются циклогексановые и цикlopentanовые с длинными алифатическими цепями, в которых длина углеродного скелета больше трех атомов. Эти углеводороды образуются при частичной циклизации длинной цепи жирных кислот и эфиров восков в процессе катализа на ранних стадиях диагенеза. Наличие таких структур указывает на геохимическую молодость нефти. Среди моноциклических нафтенных больше всего распространена гомологическая се -

рия циклогексана (ЦГ): 1,1,3-триметил-2-алкилЦГ, где имеется гем-замещение (*a*) — гомологический ряд начинается с 1,1,3-триметилциклогексана (1,1,3-триМЦГ); эти УВ образуются при деструкции изопреноидной цепи β -каротина. В ряде нефтей идентифицирован ментан (*б*) — 4-изопропил-1-метилЦГ, образующийся при гидрировании терпенов — типичных УВ древесной растительности. Высшие члены моноциклических нафтенов относятся в основном к полизамещенным рядам с 2–4 боковыми цепями, из которых одна длинная прямая или разветвленная.

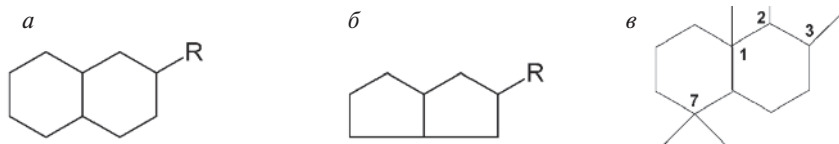


Бициклические нафтенy. Первыми из нефтей были выделены гомологи транс-декалина и цис-пенталана. В настоящее время число идентифицированных бициклических нафтенов превысило 20. Среди бициклических выделяется четыре типа строения (сочленения) циклов:

- 1) мостиковый (*a*) — эти УВ малоустойчивые, их концентрация в нефти незначительна;
- 2) сочлененного (*б*) — кольца либо ЦГ, либо ЦП связаны простой σ -связью (углерод—углерод), в нефти таких структур мало;

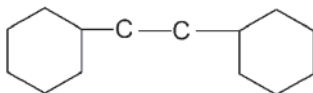


3) конденсированный — в циклах имеется два общих углеродных атома. В нефтях находятся гомологи декалина ($C_{10}H_{18}$) (*a*) (чистого декалина в нефти не обнаружено) и гомологи пенталана (*б*):



Гомологи декалина имеют транс-сочленение колец, пенталана — цис-сочленение. В нефтях чаще всего отмечается гомологическая серия декалинов, у которых метильные радикалы находятся в положении 1,2 и 3 и гем-замещение у С-7 (е). Наиболее вероятным источником их образования следует считать циклизацию сквалана с последующей деструкцией алифатической цепи;

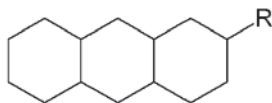
4) изолированный — соединение колец происходит через алифатическую цепь



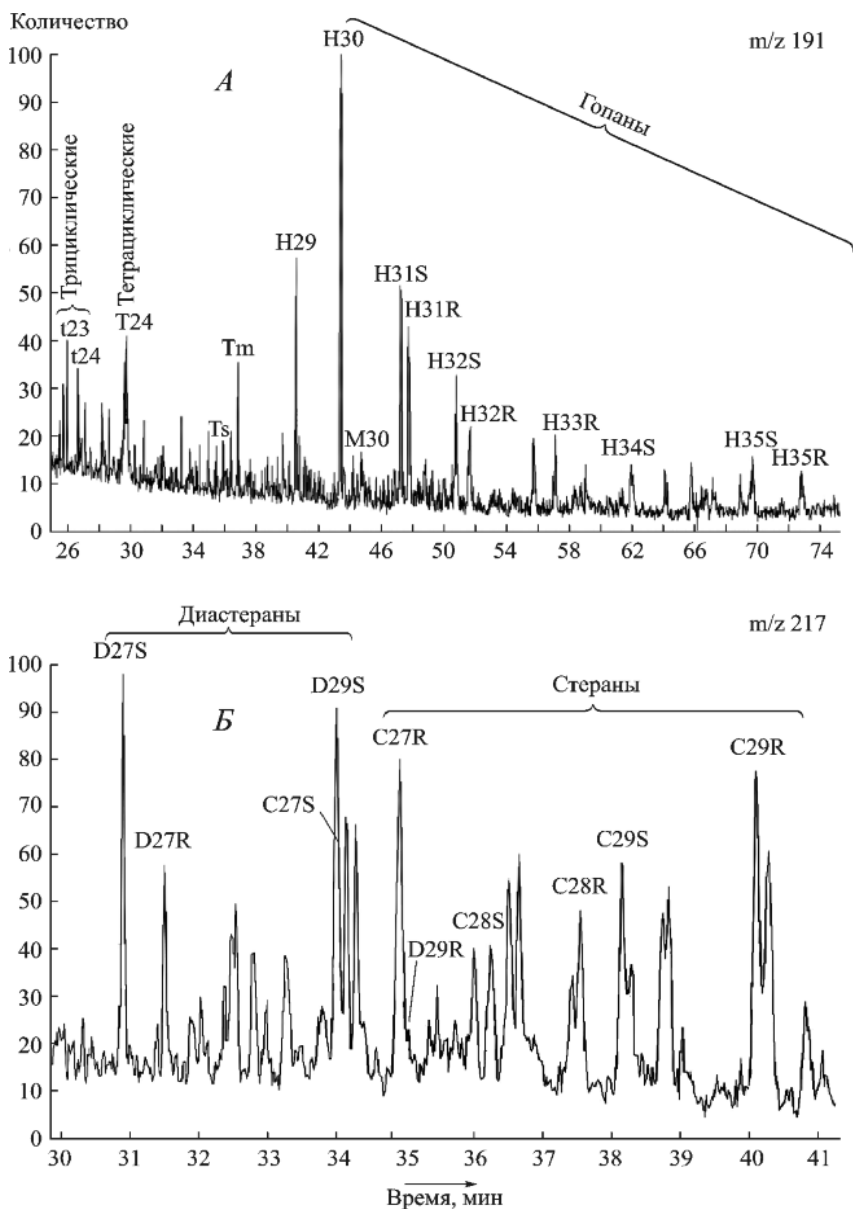
Молекулярная структура и стереохимия полициклических нафтеновых и ароматических УВ исследуется методом масс-спектрометрии или хромато-масс-спектрометрии. На масс-фрагментограммах (масс-спектрах) записывается характеристика распределения фрагментов молекулы, которые однозначно определяют строение молекулы того или другого соединения в целом. Спектры фрагментов нефтяных молекул должны во всех деталях совпадать с фрагментами спектров стандартов известного строения. Фрагменты молекул являются ионами, которые характеризуются отношением массы к заряду (m/z). Идентификация УВ различных классов производится по ионам с разной величиной этого отношения: m/z 191 — терпаны, m/z 217 — стераны, m/z 230 — триароматические стероиды, m/z 198 метилдибензотиофены и др. (рис. 6).

Трициклические нафтенны. Среди них выделяется три типа структур:

1) линейно конденсированные — пергидроантрацен. В нефтях присутствуют только его гомологи.



2) конденсированные с угловой структурой — пергидрофенантрен и его гомологи. В нефтях содержится гомологическая серия трициклических терпанов C_{19-40} (t 19–40) получивших название УВ ряда хейлантана (а). Атомы углерода у С-13 и С-14 асимметричные, конфигурации геоструктуры 13 β , 14 α , биоструктуры 13 α 14 α (буквы α и β обозначают ориентацию атома водорода в соответствующих хиральных центрах). Соединения имеют регулярную изопреноидную цепь, чем и определяется отсутствие гомологов C_{22} , C_{27} и т.д. Угле-



водороды этой гомологической серии состава C_{25} и выше, благодаря тому что атом C_{22} становится хиральным (асимметрическим), присутствуют в виде двух эпимеров 22S- и 22R-конфигураций. Веро-

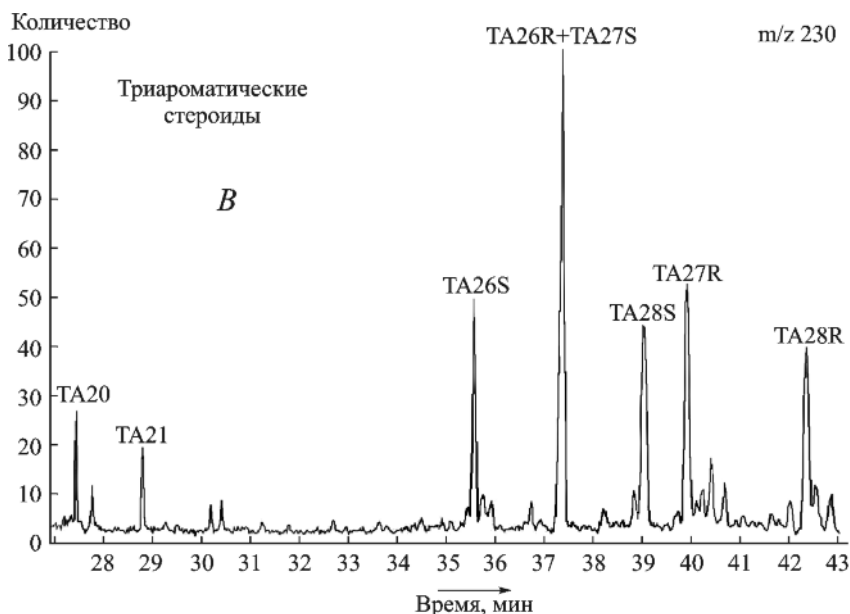
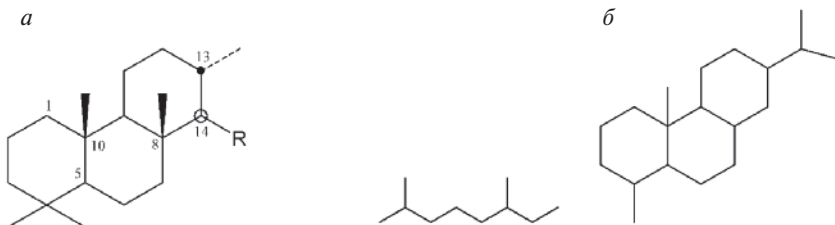


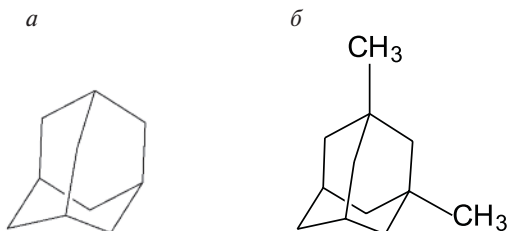
Рис. 6. Примеры масс-фрагментограмм (масс-спектров) полициклических биомаркеров нефтей по ионам: *A* — m/z 191 (терпаны), *B* — m/z 217 (стераны), *B* — m/z 230 (триароматические стероиды)

янее всего, они являются фрагментами тритерпанов липоидов ЖВ, поскольку соединение колец как в УВ нефтей, так и в тритерпанах ЖВ — транс, что доказывает их генетическую связь. В некоторых нефтях был обнаружен УВ фихтелин ($C_{19}H_{34}$, б) — продукт преобразования абиетиновой кислоты:



где $R = H$,

3) мостиковые — адамантан (*a*) и его моно-, ди- (*б*), триметильные и этильные гомологи состава C_{10-15} , кольца соединены в виде короны, структура подобна алмазу, отсюда и название УВ.



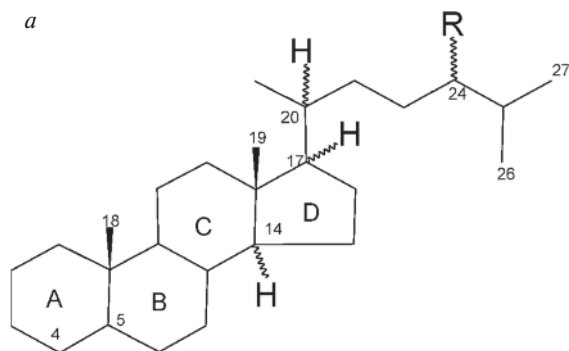
Поскольку в исходных биоорганических соединениях адамантаны отсутствуют, наличие таких УВ в нефтях свидетельствует о каталитических реакциях, требующих кислотных катализаторов, которыми могут служить алюмосиликаты (Петров, 1984). Адамантаны содержатся во фракции 200–250 °С, обычно их концентрация 0,0*n*–0, *n*% на фракцию, в нефти Русского месторождения (Западная Сибирь) — 4,07%.

Тетрациклические тритерпаны — стераны C_{27} – C_{29} . Это наиболее многочисленная и интересная серия углеводородов. Непредельные УВ (стерены) и их кислородные производные — стеролы (станолы) присутствуют в липоидах почти всех живых организмов. Стераны нефти, по сравнению с их природными предшественниками, в значительной степени стереохимически и структурно преобразованы.

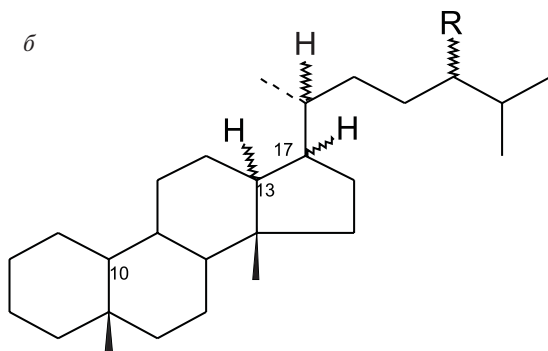
Стеран C_{27} называется α -холестаном, C_{28} — эргостаном (α -24-метилхолестан), C_{29} — ситостаном (α -24-этилхолестан). Стераны имеют несколько асимметрических атомов углерода, или так называемых хиральных центров, что способствует образованию оптических изомеров — эпимеров, которые определяют оптическую активность нефти — способность вращать плоскость плоско поляризованного света либо вправо, либо влево. В формулах буквы α и β обозначают ориентацию атома водорода в соответствующих хиральных центрах. В регулярных стеранах это С-5, С-10, С-13, С-14, С-17, С-20 и С-24 для стеранов состава C_{28} – C_{29} , 20 и 24 асимметрические атомы углерода находятся в изопреноидной цепи.

Для биостеранов характерна $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha, 20R$ -конфигурация (сокращенно $\alpha\alpha\alpha$) атомов водорода у соответствующих атомов углерода в молекуле, в них нет эпимера 20S. Биостераны называют α -стеранами. В природных структурах сочленение всех циклов трансстермодинамически нестабильно.

Для нефтей характерны изостераны (*a*) или геостераны (два эпимера) — $5\alpha, 14\beta, 17\beta, 20S$ - и $20R$ -эпимеры ($\alpha\beta\beta$), а также перегруппированные стераны, или диастераны (*б*) — $10\alpha, 13\beta, 17\alpha, 20R$ - и $20S$ -эпимеры ($\alpha\beta\alpha$):



где $R=H, -CH_3, -C_2H_5$,



где $R=H, -CH_3, -C_2H_5$.

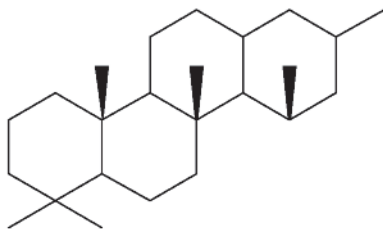
Перегруппированные стераны характерны для ОВ, накапливающегося в терригенных осадках (глинах), поскольку перегруппировка происходит лишь в углеводородах (стеренах) или их кислородных производных (стеролах), имеющих кратные связи, и в присутствии катализаторов, которыми и являются глины (алюмосиликаты). После перегруппировки непредельные стеролы (или стенолы) легко превращаются в насыщенные станолы, а ненасыщенные стерены — в стераны.

Эпимеризация биостеранов ($\alpha\alpha\alpha$) с образованием $\alpha\beta\beta$ 20R- и 20S-эпимеров термодинамически весьма выгодна, так как снимает напряжение в кольцах. Эпимеризация является мерой, по которой можно оценить степень катагенетического созревания биомолекул до нефтяного уровня. Как уже упоминалось, в стеранах асимметрический атом углерода есть и в изопреноидной цепи у C-20, который определяет образование 20R- и 20S-эпимеров. На ранних стадиях

преобразования ОВ в первую очередь идет образование эпимеров боковой цепи. Соотношение изостераны/ α -стераны ($\alpha\beta\beta 20R+20S$ / $\alpha\alpha\alpha 20R$) называется *коэффициентом созревания*. Чаше других это соотношение используется для стерана C_{29} . Распределение стеранов по молекулярной массе, соотношение между α -стеранами и изостеранами, а также относительная концентрация перегруппированных стеранов принадлежат к числу важнейших геохимических характеристик нефти. Разными исследователями предложены коэффициенты, основанные на этих УВ, которые позволяют оценить влияние геологических факторов на нефть в залежи.

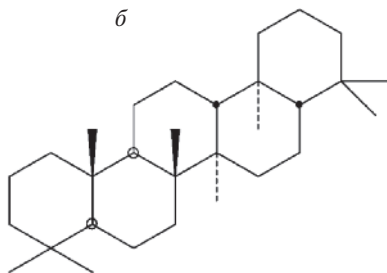
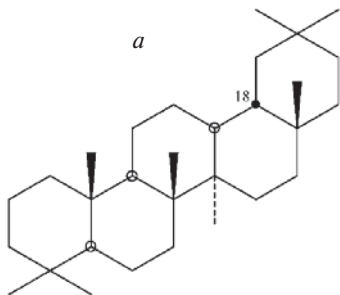
При отрыве длинной цепи у стеранов образуются тетрациклические нафтенны: $C_{21}H_{36}$ — *прегнан* и $C_{22}H_{38}$ — *гомопрегнан*, УВ с конфигурацией молекул $5\alpha, 14\beta, 17\beta$ относят к *изопреганам*. Они характерны для ОВ нефтематеринских пород, накапливавшихся в засоленных лагунах.

В нефти содержатся также тетрациклические нафтенны с четырьмя циклогексановыми кольцами, например $C_{24}H_{42}$, имеющий метильные радикалы у C-8, C-10, C-15, C-17 и гемм-замещение у C-5, его часто обозначают T24:



Пентациклические нафтенны — тритерпаны. Среди них также выделяется несколько гомологических серий.

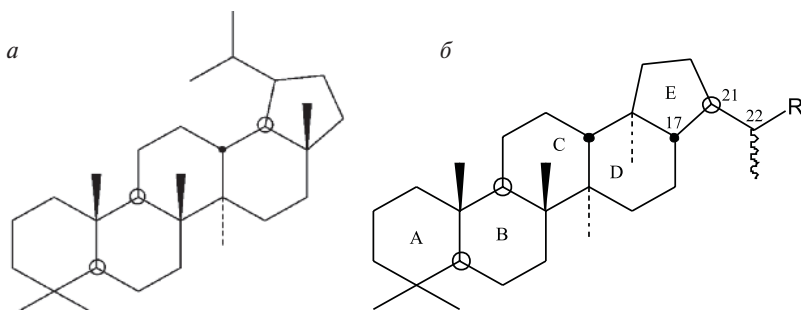
1) УВ с углеродным скелетом пергидропицена, у которых все пять колец шестичленные. Например, *олеанан* (а) и *гаммацеран* (б):



Олеанан отмечается в ОВ озерных отложений, а также в битумоидах бурых углей, так как в восках высших растений присутствует β -амирин, являющийся предшественником олеанана; гаммацеран характерен для ОВ гиперсоленых озер (его предшественник входит в состав липоидов ЖВ солоноватоводных бактерий).

2) УВ с углеродным скелетом циклопентанопергидрохризена, у которых четыре кольца шестичленные и одно пятичленное, — гопаны, лупаны.

В лупане $C_{30}H_{52}$ (а) изопропильный радикал у С-19, такие же структуры отмечаются в липоидах высшей растительности. УВ ряда гопана C_{27-35} (б). Гопаны $C_{31}-C_{35}$ называют гомогопанами.



где $R=H, (-CH_3)-(-C_6H_{13})$.

Для биогопана характерна структура $17\beta 21\beta$ ($\beta\beta$), где присутствует лишь эпимер $22R$ - конфигурации. В нефтях отмечаются следы УВ с такой структурой.

В нефтяных гопанах структура $17\alpha 21\beta$ ($\alpha\beta$). Название гопан применимо лишь к УВ состава C_{30} . Углеводороды $C_{27}H_{46}$ со структурой $17\alpha 21\beta$ часто называют Тм (17α -22,29,30-трисноргопан), $C_{27}H_{46}$ со структурой $18\alpha 21\beta$ — Тс (18α -22,29,30-триснорнеогопан или неогопан). В этих УВ отсутствует заместитель у С-21. Углеводороды состава C_{29} называют адиантан, или изоадиантан, C_{31} — гомогопан, C_{32} — бисноргомопан и т.д. В меньших концентрациях в нефтях присутствуют моретаны — $17\beta 21\alpha$ ($\beta\alpha$). Атом C_{22} в углеводородах ряда C_{31} и выше — хирален, который легко подвержен эпимеризации, поэтому нефтяные гопаны имеют $22R$ - и $22S$ -эпимеры, для биогопанов, как и для стеранов, характерна только R-конфигурация.

Нефтяные эпимеры гопанов, так же как и геостераны, более устойчивы, чем биомолекулы, поскольку конфигурация хирального центра С-17 снимает напряжение в кольце. Соотношение биогопа-

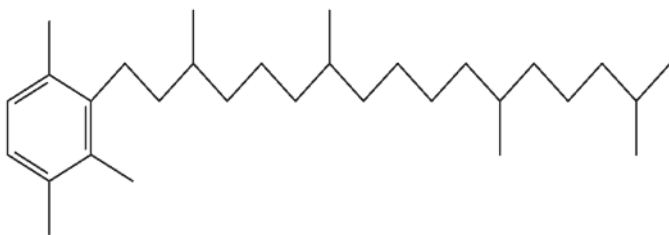
нов и нефтяных структур используется для определения степени катагенетической преобразованности нефти ($\alpha\beta/\beta\beta+\alpha\beta$). С этих же позиций рассматривается соотношение T_m / T_s .

Образуются УВ ряда гопана при микробиологической переработке природных органических соединений на ранних стадиях фоссилизации ОВ. Источником самих гопанов может быть бактериогопанотетрол — четырехосновный спирт, входящий в липоидную часть клеточных мембран бактерий.

Для сравнения нефтей часто используется соотношение содержания моно-, би-, три-, тетра- и пентациклических нафтенов (распределение по цикличности), которое называют “*нафтовым паспортом*” нефти.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УВ. В составе биомолекул липидов живого вещества нет ароматических циклов, они образуются в основном из тритерпеноидов, поэтому в данном разделе рассматриваются вторичные продукты, образовавшиеся за счет ароматизации насыщенных шестичленных циклов в процессе нефтеобразования.

Моноциклические арены представлены гомологическими сериями состава C_{11-30} , содержащими одно бензольное кольцо и алифатические цепи разной структуры, отмечаются гомологические серии, где алифатическая цепь имеет изопреноидную структуру:



Строение этих УВ, а также отсутствие гомологов C_{12} , C_{17} и т.д. не оставляет сомнения в том, что это ароматические производные каротана.

Наличие алкилбензолов с длинными цепями указывает на слабую катагенетическую “зрелость” нефти.

Первых членов гомологических рядов полициклических (би-, три-, тетра-, пентациклических) аренов в нефтях, как правило, нет.

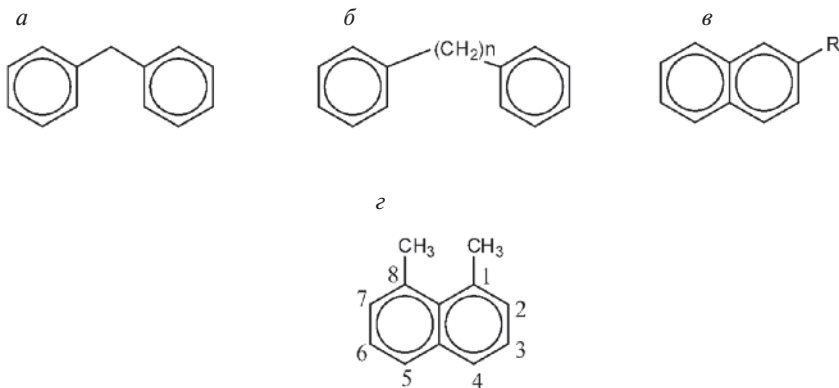
Бициклические арены. По типу сочленения колец в бициклических аренах, так же как и среди нафтенов, можно выделить несколько типов ароматических структур:

1) сочлененные, например бифенил (*a*), иногда его называют дифенил, и его гомологи. Радикал, представляющий собой бензольное кольцо без одного атома водорода, т.е. имеющее одну свободную связь, называется фенилом;

2) изолированные (*б*), у которых кольца соединены мостиком $(-\text{CH}_2)_n$;

3) с конденсированными ядрами, гомологи нафталина (*в*) в основном с короткими боковыми цепями (метил- этил-, изопропил-нафталины). Чистого нафталина в нефти не обнаружено, но отмечают нефти, имеющие запах нафталина (п-ов Тамань, месторождение Запорожское, глубина более 4000 м). Если сам нафталин (C_{10}H_8) твердое вещество, то его нефтяные гомологи жидкости. В нефти присутствуют структурные изомеры диметилнафталинов (ДМН): 1,2-ДМН, 1,3-ДМН, 1,4-ДМН, 1,5-ДМН, 1,6-ДМН, 1,7-ДМН и самый неустойчивый из них 1,8-ДМН (*з*). Соотношение этого УВ с другими гомологами либо с суммой всех диметилнафталинов используется для оценки зрелости нефтей и ОВ пород.

Концентрация УВ ряда бифенила в нефтях значительно меньше, чем нафталиновых углеводородов.

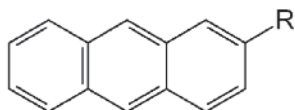


Трициклические арены. Среди них также выделяется несколько типов сочленения бензольных колец в молекуле:

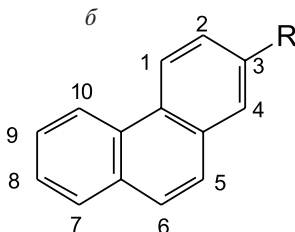
1) конденсированные с линейной структурой, это главным образом метильные гомологи антрацена (*a*);

2) конденсированные с ангулярной структурой, это в основном метильные гомологи фенантрена (*б*). В нефтях были идентифицированы моно-, ди-, триметилфенантрены, а также метилизопропилфенантрены. В монометилфенантренах метильный радикал может

а



б



находиться у С-1, С-2, С-3, С-4 и С-9, все другие позиции метильных радикалов просто повторяют эти пять изомеров. Относительно незначительный компонент в нефтях 4-метилфенантрен (4-МР) — (<1% общего количества). Термодинамически более устойчивыми являются 2- и 3-, чем 1- и 9-метилфенантрены. Это используется для определения зрелости ОВ пород и нефтей.

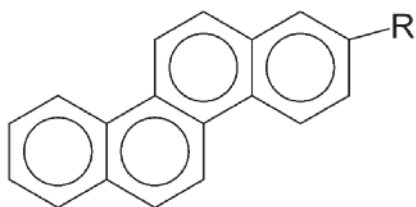
Соотношение метилфенантронов называют *метилфенантреновым индексом* (МР11 и МР12) и используют для определения степени катагенетической превращенности нефти и ОВ, где Р-фенантрен, МР-метилфенантрен:

$$\text{МР11} = 1,5(2\text{-МР}) + (3\text{-МР}) / \text{Р} + (1\text{-МР}) + (9\text{-МР}),$$

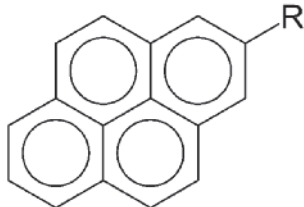
$$\text{МР12} = 3(2\text{-МР}) / \text{Р} + (1\text{-МР}) + (9\text{-МР}).$$

Тетрациклические арены. Молекулы ароматических УВ также отличаются типом сочленения колец: либо, как в полициклических нафтенах — стеранах, три кольца имеют ангулярный тип сочленения — хризен $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ (а), либо еще более конденсированно, как в пирене $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ (б)

а

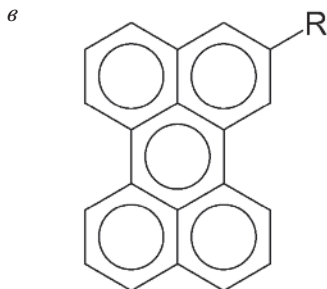


б

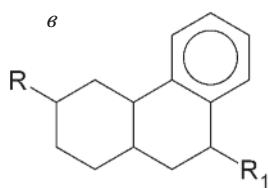
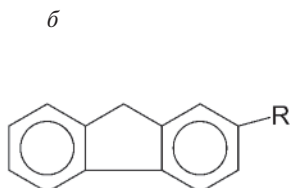
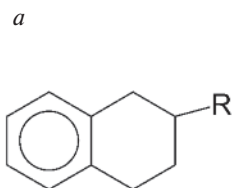


Пентациклические арены. По типу сочленения бензольных колец в нефтях присутствуют УВ, являющиеся ароматическими производными адиантана, гопана, гомогопанов, а также гомологи перилена (в) или еще более конденсированного из семи ароматических колец — гомологи коронена. С увеличением циклов в молекуле количество полициклических аренов (ПАУ) в нефти уменьшается.

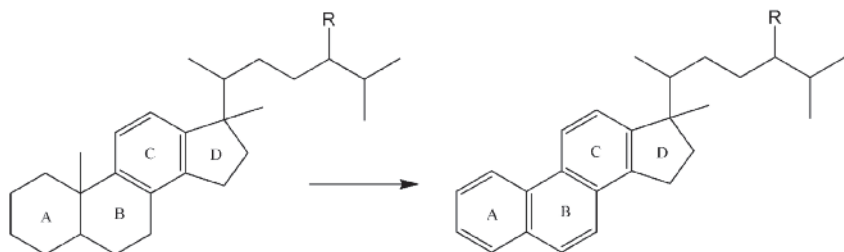
ПАУ представлены в основном метильными гомологами, высших членов с боковыми цепями длиннее 2–3 атомов углерода в нефтях очень мало. Среди ПАУ есть канцерогены, например бензпирен, поэтому они являются объектом пристального внимания экологов.



Гибридные структуры. Под этим термином, как уже упоминалось ранее, объединяют УВ, которые содержат как насыщенные (нафтеновые), так и ненасыщенные (бензольные) циклы, количество которых может варьировать, а также алифатические радикалы разной структуры. Концентрация гибридных УВ в нефти больше, чем ПАУ, они являются основными полициклическими углеводородами в высококипящих фракциях нефти. Например, тетралин (а) и его гомологи, флуорен (б) и его гомологи, трициклический УВ, имеющий одно бензольное кольцо и два циклогексановых, и его гомологи (в):



Подобные структуры образуются при неполной ароматизации полициклических нафтеннов. В нефтях идентифицированы углеводороды со структурой углеродного скелета трициклических тритерпанов, стеранов, гопанов, олеанана, но имеющие одно или несколько ароматических колец. Как правило, ароматизация ядер происходит в процессе катагенетического преобразования нефти в залежи. Доказано, что в стеранах в первую очередь ароматизируется кольцо С, образуются моноароматические стероиды (МА), в дальнейшем в стероидах происходит одновременная ароматизация колец В и А, приводящая к триароматическим стероидам (ТА):



В более преобразованных нефтях отмечаются триароматические стероиды с короткими цепями ТА20, ТА21, т.е. происходит деструкция цепи у С-17.

Эти исследования легли в основу геохимической интерпретации последовательности ароматизации колец и дальнейшей деструкции длинной цепи стероидов — степени катагенетической “зрелости” нефти.

2.2.3. Гетероатомные соединения нефти

В состав нефти входят не только УВ, но и соединения, в молекулах которых кроме углерода и водорода содержатся другие элементы. Соединения, состоящие из углерода, водорода, а также либо серы, либо кислорода, либо азота, а иногда тех и других вместе, называют *гетероатомными*, а серу, кислород и азот — *гетероэлементами*. Все остальные элементы, входящие в состав нефти, относятся к микроэлементам.

Содержание гетероатомных соединений и микроэлементов определяет качество нефти. Если рассматривать нефть как топливо, они ухудшают его. Их наличие надо учитывать при разработке залежей (сернистые соединения разъедают буровые трубы), транспортировке и использовании в промышленности. Например, повышенные концентрации ванадия и никеля ухудшают качество смазочных масел.

Содержание гетероатомных соединений в нефтях растет по мере увеличения молекулярной массы фракций, их значительная часть сосредоточена преимущественно в высших фракциях. Аналитические группы, именуемые смолами и асфальтенами, с молекулярной массой 600—1000 и более состоят главным образом из гетероатомных соединений. Вследствие такого неравномерного их распределения в нефти, как правило, легкие нефти бедны ими, а тяжелые — богаты.


Кислородные соединения

Содержание кислорода в нефти невелико и варьирует от 0,05 до 3,6%. Например, нефть месторождения Балаханы содержит кислорода 0,1%, нефть месторождения Рангун — 3,7%.

Количество кислородных соединений в нефти также незначительно и не превышает 2–2,5%, причем большая часть из них приходится на кислоты. Возможно, причина низких концентраций кислородных соединений — относительно хорошая растворимость большинства из них в воде. В процессе формирования залежи при первичной и вторичной миграции кислородные соединения могут вымываться пластовыми водами.

Большая часть кислородных соединений, как и других гетероатомных, находится в смолах и асфальтенах.

Кислородные соединения можно разделить на две большие группы: кислоты и нейтральные соединения.

Кислоты в свою очередь подразделяются по особенностям строения молекул на *карбоновые кислоты* ($-\text{COOH}$ карбоксильная группа) и *фенолы*  (гидроксильная группа $-\text{OH}$ у бензольного кольца).

Среди карбоновых кислот число выделенных и/или идентифицированных индивидуальных нефтяных кислот не превышает 50. По структурным особенностям углеродного скелета выделяются: жирные кислоты (ЖК), изопреноидные и нафтеновые. Большинство кислот одноосновные, с одной карбоксильной группой. Содержание кислот в нефтяных фракциях увеличивается от легких, в которых наблюдаются лишь следы низших ЖК, к более высококипящим, достигая максимума в керосиновых фракциях (кислоты с C_{20} – C_{23} , имеющие молекулярную массу 310–350). В масляных фракциях и гудроне концентрация кислот значительно снижается.

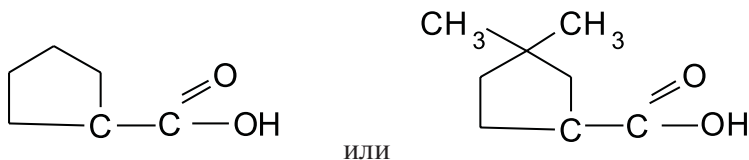
Жирные кислоты содержатся в основном в легких фракциях и представлены низкокипящими кислотами до C_6 , среди которых муравьиная кислота (HCOOH), самая сильная, уксусная (CH_3COOH), пропионовая ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$), масляная или бутановая ($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$) и другие более слабые кислоты. Три первые хорошо растворяются в воде и вымываются из нефти. Они чаще обнаруживаются в пластовых водах нефтяных месторождений, чем в нефти. Более высокомолекулярные ЖК плохо растворяются в воде, но их количество в нефти также незначительно. Большинство ЖК могут образовываться при окислении нефти или попадать в нее при биodeградации.

ции нефти из живого вещества бактерий. Все ЖК нефти предельные.

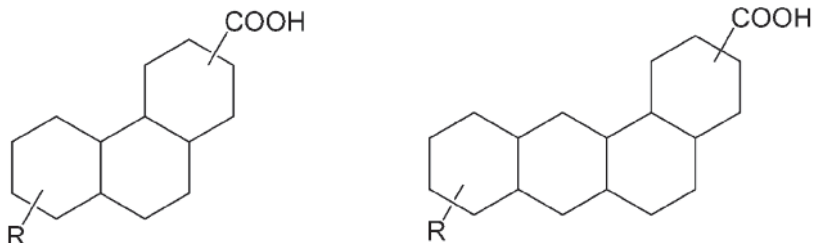
В ЖВ присутствуют как предельные жирные кислоты, так и непредельные. Исследование ископаемых мамонтов, найденных в условиях вечной мерзлоты, показало, что все кислоты его жира предельные. В состав коровьего масла, обнаруженного при археологических раскопках в древнегреческой амфоре, также входили только предельные кислоты, а в современном масле большинство кислот непредельные. Вкус и запах прогорклого масла определяется вкусом и запахом предельной масляной кислоты. По-видимому, непредельные кислоты со временем или насыщаются водородом, или конденсируются с исчезновением кратных связей.

Изопреноидные кислоты, так же как и углеводороды, состоят из изопреноидных кирпичиков. В составе нефти они находятся в керосиновых фракциях вместе с ЖК с длиной цепи $C_{20}-C_{23}$, но в значительно меньших количествах, чем циклические кислоты.

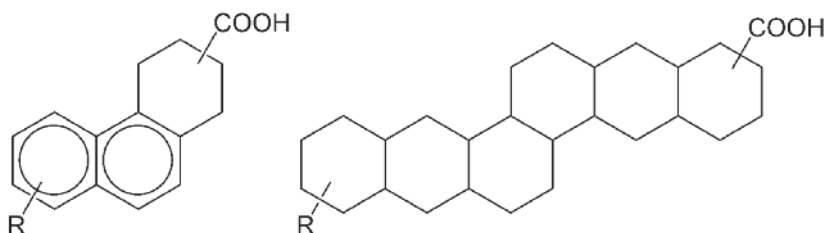
Нафтеновые кислоты — это кислоты с нафтовым радикалом. Для нефтей характерны кислоты с цикlopentanовым кольцом (реже циклогексановым):



В последнее время, используя масс-спектрометрию, в нефтях идентифицировали полициклические (би-, три-, тетра-, пента- и даже гексациклические) карбоновые кислоты, содержащие циклогексановые, цикlopentanовые и бензольные кольца, циклическая часть молекул которых похожа на полициклические УВ:



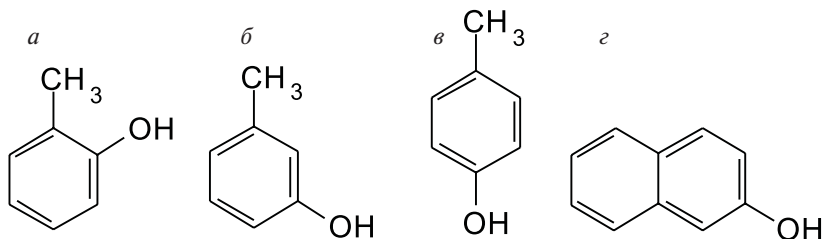
Нафтеновые кислоты найдены впервые в окисленных, тяжелых нафтовых нефтях. Они имеют неприятный запах (протух-



шей тряпки), плохо растворяются в воде, но хорошо в углеводородах.

Фенолы — гидроксилсодержащие ароматические соединения, в которых гидроксильной группой замещен водород в ядре бензола. Фенолы по химическим свойствам похожи на спирты, но отличаются от них. Наиболее важное отличие заключается в том, что фенолы обладают слабокислотными свойствами, поэтому простейший фенол C_6H_5OH и был назван карболовой кислотой, которая к тому же является сильным антисептиком.

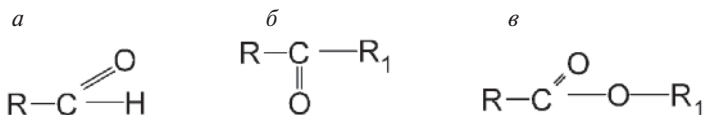
Фенолы содержатся в разных фракциях нефти (около 0,1–0,2%). Эти соединения были найдены в бензинах и в тяжелых остатках нефти. Более подробному исследованию подвергались в основном простейшие фенолы C_{6-8} , которые могут быть разделены газофазной хроматографией и легко идентифицированы с помощью ИКС. Фенол или гидроксibenзол и его гомологи — крезолы — (орто-(а), мета-(б), пара-крезолы (в)) — содержатся в нефтях в заметных количествах:



Кроме них по ИКС во многих нефтях идентифицируются нафтолы (г), а также фенолы с тремя и четырьмя ароматическими и нафтенно-ароматическими циклами.

К **нейтральным кислородным соединениям** относятся: альдегиды (а), кетоны (б), простые эфиры $R-O-R_1$, сложные эфиры (в).

В газовых конденсатах были обнаружены шесть алифатических кетонов — от C_2 до C_5 . Циклические кетоны отмечены в высококипящих фракциях нефти месторождения Вильмингтон. Один из них



содержит цикlopentanовое кольцо, а другие являются кислородными производными гомологов флуорена. Чистых альдегидов и эфиров в нефтях пока не выделено, но большинство нефтей в высококипящих остатках от перегонки и в САВ, по данным инфракрасных спектров, содержат фрагменты этих структур. Мостиковый кислород — эпоксидная связь ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) как фрагмент эфирной структуры часто отмечается на ИКС (Соколов, Бестужев, 1972). Этот кислород наименее реакционно активный, поскольку находится внутри молекулы, и лучше сохраняется в нефти.

Асфальтогеновые кислоты — соединения кислого характера, находящиеся в составе асфальтенов и выделяемые из них абсолютированным (безводным) этиловым спиртом. Изучение инфракрасных спектров (ИКС) нефтей позволило установить, что радикалы асфальтогеновых кислот принадлежат к ненасыщенному, ароматическому и полиароматическому (нафтеново-ароматическому) типам и могут быть отнесены к циклическим структурам.

Несмотря на недостаточную изученность и малые концентрации кислородных соединений в составе нефтяных флюидов, их значение для развития органической геохимии велико, поскольку именно среди них могут быть найдены вещества, наиболее близко стоящие к природным соединениям.

Сернистые соединения

Общее содержание серы в нефти колеблется от 0,02 до 7%. Например, нефть месторождения Сураханы (Азербайджан) содержит 0,04% серы, нефть месторождения Гела — 7,3%. Есть несколько месторождений, в нефти которых содержание серы достигает 10%. Считается, что если в сероорганическое соединение входит 1 атом серы, то каждый процент общего содержания серы дает 15% разнообразных сернистых соединений.

В состав общей серы почти всегда входит элементарная сера (S_8), представляющая собой четко выраженные желтые кристаллы. Их можно визуально наблюдать в мальтенах, а также при фракционной разгонке нефти на стенках холодильника. Элементарная сера и большинство сернистых соединений хорошо растворяются в углеводородах.

Многие сернистые соединения образуют ассоциаты с углеводородами. Например, тиофен и бензол имеют близкие константы (температура кипения тиофена около 80°C , как и у бензола), поэтому их трудно разделить в смеси.

Среди сернистых соединений также можно выделить несколько основных классов: 1) меркаптаны, или тиоспирты, 2) сульфиды и полисульфиды, 3) тиофены и тиофаны.

Меркаптаны, или тиоспирты, или тиолы, имеют общую формулу R-SH , вместо атома кислорода гидроксила ($-\text{OH}$) в функциональную группу тиоспиртов входит сера. Тиолы обладают более кислотными свойствами, чем спирты. Выделяют меркаптаны из нефти с помощью ртути (меркапто — ртуть), отсюда и название — меркаптаны. Низкомолекулярные меркаптаны содержатся в бензиновых фракциях нефти. В высококипящих фракциях нефти меркаптаны отсутствуют. Около 50 индивидуальных меркаптанов C_{1-8} было выделено в различных нефтях. В их числе у 17 меркаптанов прямая цепь, у 22 разветвленная, у 6 циклогексановый и у 1 цикlopентановый радикалы (Соколов, Бестужев, 1972).

Сравним свойства меркаптанов и спиртов. Метиловый спирт (CH_3OH) — жидкость со слабым запахом, ядовитая, температура кипения 65°C , в молекуле имеются водородные связи. Спирты проявляют очень слабые кислотные свойства. Метилмеркаптан (CH_3SH) — газ с сильным неприятным запахом, водородных связей нет. Меркаптаны, начиная с этилмеркаптана ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) — жидкости. Бутилмеркаптан добавляют в бытовой природный газ для запаха, но в очень малых количествах ($0,125 \cdot 10^{-6}$ частей от объема). Все меркаптаны имеют неприятный, въедливый запах, впитывающийся при работе с ними в волосы и одежду. Растворы газообразных меркаптанов в воде являются слабыми кислотами.

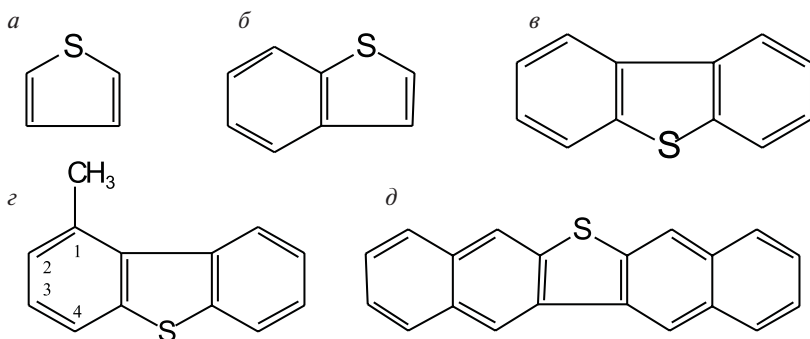
Сульфиды и полисульфиды. Сульфиды являются производными сероводорода — диалкилами сероводородной кислоты. В молекулах сульфидов сера находится между двумя углеродными атомами (R-C-S-C-R_1), например $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$. Иногда их называют тиоэфирами. Сульфиды, в которых сера входит в насыщенные пятичленные циклы, называются тиофанами. Сульфиды — это жидкости, хорошо растворимые в углеводородах, с неприятным запахом, но более слабым, чем у меркаптанов.

Сульфиды могут присутствовать во всех фракциях нефти и имеют разнообразные структуры углеводородных радикалов. Они могут быть разделены на три большие группы: сульфиды с насы-

шенным углеводородным радикалом, сульфиды с ароматическим и нафтенно- или парафино-ароматическим радикалами. В различных нефтях были идентифицированы сульфиды с алифатическими радикалами C_1-C_8 , с моноциклическими радикалами C_7-C_{14} , с бициклическими радикалами C_7-C_9 . Из трициклических был выделен только тиадамантан.

Полисульфиды содержат несколько атомов серы. Общая формула полисульфидов $R-(S)_n-R_1$. Атомы серы связаны координационной связью. Эта сера легко отделяется от молекулы даже при фракционной разгонке нефти.

Тиофены, или гетероциклические сернистые соединения, — циклические сульфиды. Их изучают хроматографически на специальных фазах. В состав ненасыщенных циклов входит сера. Восстановленные тиофены — тиофаны (см. выше). В тиофене C_4H_4S (а) сера находится в пятичленном ненасыщенном цикле. В нефтях тиофена нет, обнаружены его гомологи — моно-, ди-, триметилтиофены, этилтиофен и тиофены с длинными алкильными радикалами (например, н-октадецилтиофен $C_{22}H_{40}S$). Однако этот класс сернистых соединений присутствует далеко не во всех нефтях. Чаще в нефтях идентифицируют бензотиофен (БТ) I (б) и его гомологи — метил-, диметил-(DMBT), триметилбензотиофены, дибензотиофен DBT (в) и его метильные гомологи 1-MDBT (г), 4-MDBT, а также представителей полициклических тиофеновых рядов, например динафто-тиофен (д).



Полициклические структуры могут быть гибридного типа. Эти молекулы кроме тиофенового ядра содержат от одного до четырех ароматических и от одного до трех нафтеновых циклов. В этом случае тиофен является мостиком между циклами.

Большинство сернистых соединений, кроме меркаптанов и низкомолекулярных сульфидов, концентрируются в САВ. Все сернистые соединения нефти (особенно элементарная сера, сероводород и меркаптаны) обладают высокой коррозионной активностью.

Азотистые соединения

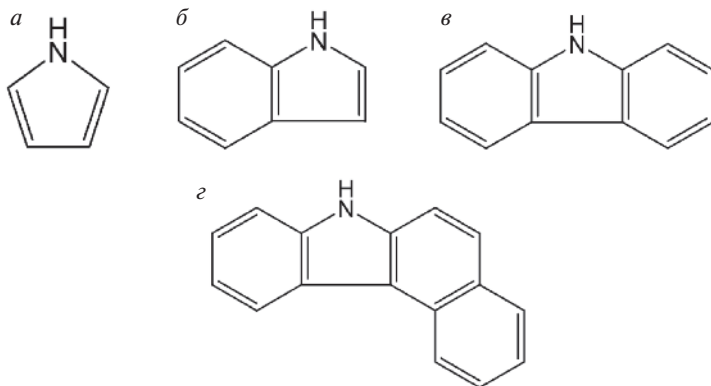
Содержание азота в нефти невелико (от 0,01 до 1,7%). Например, нефть месторождения Хейлстон (США) содержит 0,02% азота, нефть месторождения Вентура (Калифорния) — 1,7% азота, в большинстве же нефтей — десятые доли процента.

Общее содержание азотистых компонентов в нефти не превышает 10% (при содержании азота от 0,01 до 1%) и только в отдельных случаях может достигать 15%. Большая часть азотистых соединений содержится в высококипящих фракциях и остатках, в бензиновых фракциях — лишь следы.

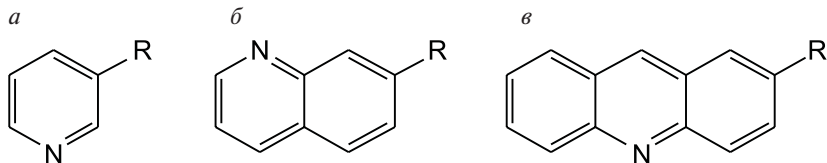
Азот входит в состав гетероциклов — гетероциклические соединения, у которых циклы либо пятичленные, либо шестичленные. Азотистые соединения, входящие в состав нефти, условно можно разделить на три группы: 1) основания, 2) нейтральные соединения, 3) порфирины.

Основания представлены первичными ($-\text{NH}_2$ аминогруппа) и вторичными ($=\text{NH}$ иминогруппа) аминами. Все соединения слабые основания, с увеличением количества циклов основные свойства ослабевают. Наиболее сильным из оснований является пиррол (*a*). Пятичленное кольцо обладает ароматическими свойствами, пиррольное кольцо плоское как у бензола. В нефти присутствуют в основном его гомологи и его производные с одним — индол (*b*) и несколькими ароматическими циклами в молекуле — карбазол (*в*), бензокарбазол (*г*), дибензокарбазол. Доля бензокарбазолов и карбазолов увеличивается в высококипящих фракциях (450–540 °С), где они являются главными азотсодержащими компонентами.

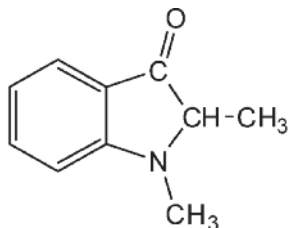
Пиридин (*a*) и его гомологи более слабые основания, чем пирролы. По физическим свойствам близок к бензолу. В калифорнийской нефти были идентифицированы десять гомологов пиридина (C_6-C_{11}) с одним, двумя и тремя метильными радикалами, а также два производных с насыщенными циклами, один из которых обладал оптической активностью (Соколов, Бестужев, 1972). Ядро пиридина входит в состав многих природных соединений



Хинолин (б) и его гомологи с числом атомов углерода C_9 – C_{15} содержатся во фракциях 230–330°C. В более высококипящих фракциях содержатся полициклические производные хинолина с метильными и циклическими радикалами. Акридин (в) и его гомологи представляют еще более слабое основание. Пиридиновые и хинолиновые структуры характерны для алкалоидов ЖВ — ядов, никотина, хинина и т.д.:



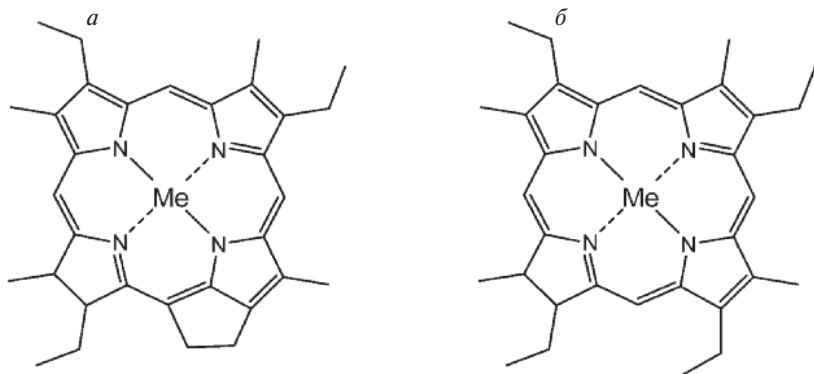
Нейтральные соединения — это, как правило, замещенные амиды ароматических кислот. Азот как бы спрятан внутри молекулы.



Таких азотистых соединений в нефти больше всего (до 80% общего количества). Иногда в биodeградированных нефтях отмечаются незначительные содержания аминокислот, которые остаются от некромы бактерий.

Порфирины были обнаружены Трейбсом в нефтях в 30-х гг. XX в.

Их структура близка к структуре порфиринового ядра хлорофиллов зеленых растений. Открытие порфиринов дало основание с большей уверенностью говорить о связи живого вещества и нефти. В отличие от ЖВ нефтяные порфирины в порфиновом ядре содержат не магний или железо, а ванадий и никель. Последние всегда вторичны и замещают магний и железо в раннем диагенезе. Исследования показали, что в процессе литогенеза идет последовательное замещение магния на медь и затем меди на никель и ванадий.



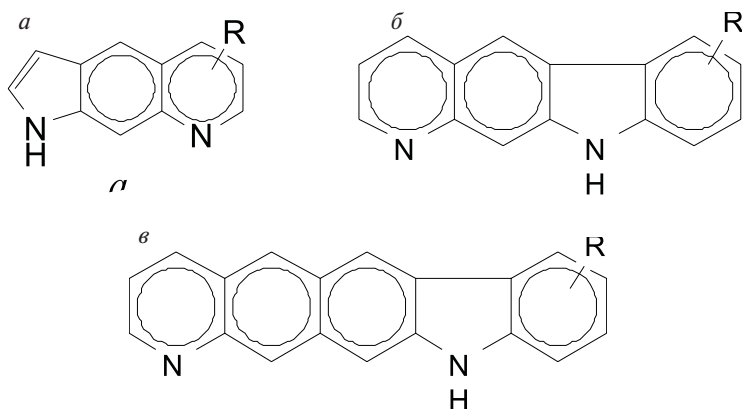
Среди порфиринов в органическом веществе и нефти преобладают металло-дезоксофиллоэритроэтиопорфирины (ДФЭП, или ДРЕП) (а) состава $C_{27}-C_{33}$, содержащие изоциклическое кольцо, и металло-этиопорфирины (Этио, или Etio) (б) с Ni^{2+} и VO^{2+} в центре порфинового ядра. Порфирины входят в состав аналитической группы асфальтенов. Содержание ванадия в нефти может достигать 0,04%, никеля — 0,01%. Обычно в сернистых нефтях больше порфиринов в виде ванадиевого комплекса, а в малосернистых и особенно богатых азотом нефтях преобладают никелевые комплексы. Количественное отношение между ванадием и никелем в высокосернистых нефтях превышает единицу и бывает выше пяти, в малосернистых это отношение меньше единицы. Богаты ванадием нефти Ульяновского Поволжья.

Гетероатомные соединения, содержащие больше одного гетероатома в молекуле

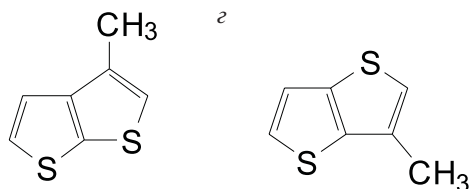
Большинство гетероатомных соединений нефти содержат в молекуле один атом либо серы, либо кислорода, либо азота, которые входят в функциональные группы (например, сера в меркаптанах)

или в циклическую часть молекулы (например, азот в пиррольный цикл или пиридиновый). Соединения с несколькими гетероатомами в молекуле содержатся в меньших концентрациях (Камьянов, Аксенов, Титов, 1983, 1988).

В нефти обнаружены соединения с двумя атомами азота в молекуле. По структуре они относятся к пиролло- (*а*), индоло- (*б*) и карбазолохинолинам (*в*), которые идентифицированы по спектральным данным. Соединения, в структуру молекул которых входят азот и кислород, относятся к группам хинолонов и пиридонов, они были изучены в нефтях Таджикистана и во фракциях 370–455°С калифорнийской нефти.



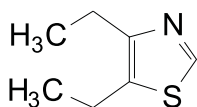
С двумя атомами серы наиболее распространены бифункциональные сернистые соединения, например изомеры метилтиенотиофенов (*з*), их количество увеличивается в высококипящих фракциях:



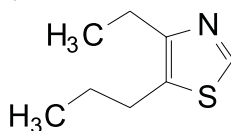
В тяжелых фракциях нефтей при температуре 455–538°С обнаружены тиазолы — соединения, содержащие в молекуле атомы серы и азота. Считается, что для них наиболее вероятно строение тиофеноиндолов (*д*, *е*) или тиофенохинолинов (*ж*, *з*).

К соединениям с серой и кислородом, с азотом и кислородом в одной молекуле относятся серосодержащие (*и*) и азотсодержащие (*к*)

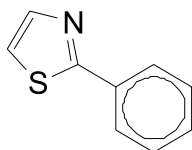
д



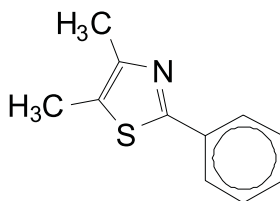
е



жс

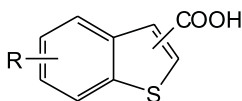


з

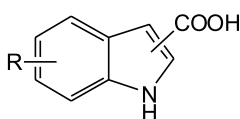


карбоновые кислоты, углеродный скелет которых построен из ароматических и нафтовых циклов. Функциональные группы чаще присоединены к ненасыщенному циклу. В высококипящих фракциях обнаружены карбоновые кислоты с кислородом в фурановом цикле (л).

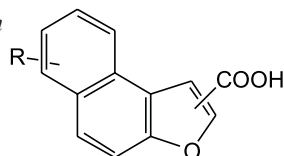
и



к



л



В очень незначительных количествах в нефтях могут присутствовать и двухосновные карбоновые кислоты.

2.2.4. Химический состав смол и асфальтенов

К смолисто-асфальтеновым веществам (САВ) относятся полициклические, в основном гетероатомные, соединения с молекулярной массой более 500–600. Молекулярная масса смолисто-асфальтеновых компонентов нефти длительное время являлась предметом дискуссий, поскольку определения, сделанные разными аналитическими методами, давали различные значения — от нескольких сотен до десятков тысяч единиц. Установлено, что расхождения результатов обусловлены высокой склонностью молекул САВ к ассоциациям посредством межмолекулярных и водородных связей. Вследствие межмолекулярной ассоциации асфальтены обычно со-

держатся в нефти в форме коллоидных частиц, а смолы — в виде соединений, растворенных в углеводородах или адсорбированных на поверхности асфальтовых мицелл. По результатам электронно-микроскопических измерений средние размеры частиц асфальтенов из различных нефтей могут меняться от 20–30 до 150–200 Å. Молекулярная масса смол колеблется от 500 до 2000 (чаще 600–1000), асфальтовых молекул от 500 до 10 000 (чаще от 1000 до 5000).

В структурном отношении смолы и асфальтены представляют собой сложные высокомолекулярные полициклические молекулы, углеродный скелет которых содержит наftenовые, ароматические, гибридные и гетероароматические циклы с алифатическими радикалами.

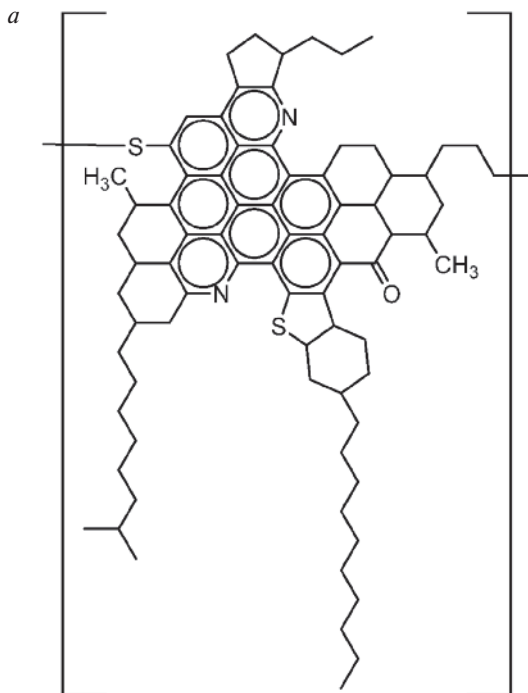
Разные исследователи неодинаково представляют себе строение смол и асфальтенов. М.А. Бестужев предлагал рассматривать их как поликонденсированные соединения, в которых группы конденсированных ароматических циклов, содержащих от 2 до 8 колец, окружены “пачками” наftenовых циклов. Боковые цепи алифатических радикалов в молекулах асфальтенов состоят в среднем из 3–4 атомов углерода. Ароматические циклы имеют в основном метильные радикалы, наftenовые циклы — наиболее длинные цепи. Общее число гетероатомов (N, S, O) в молекулах САВ невелико по сравнению с атомами углерода. На каждые 50 атомов углерода приходится максимум 2–3 атома серы, 1,5–2 атома азота и 2–3 атома кислорода. Сера обычно находится в бензотиофеновых структурах, азот — в хинолиновых структурах и замещенных амидах ароматических кислот, кислород — в эфирных связях (Соколов, Бестужев, 1972).

Другие исследователи, получившие возможность изучать вещество более тонкими методами, считают, что основной ячейкой асфальтенов являются поликонденсированные полиароматические слои, которые налагаются один на другой (приблизительно пять слоев) и соединяются посредством межмолекулярных связей, образуя межмолекулярные или внутримолекулярные ассоциации. Несколько таких ассоциаций могут образовывать агрегаты, или *мицеллы*, разных размеров (Тиссо, Вельте, 1981; Камьянов, Аксенов, Титов, 1983, 1988).

Рентгеноструктурный анализ позволил уточнить строение асфальтовых мицелл. Частицы асфальтенов имеют слоистое строение и сложены из пачек плоских полиароматических ядер, окаймленных насыщенными фрагментами как циклическими, так и алифатическими, расположенных на расстоянии 5,5–6 Å. Расчеты по рентгено-

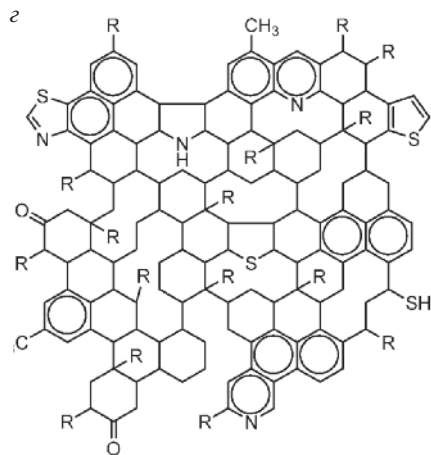
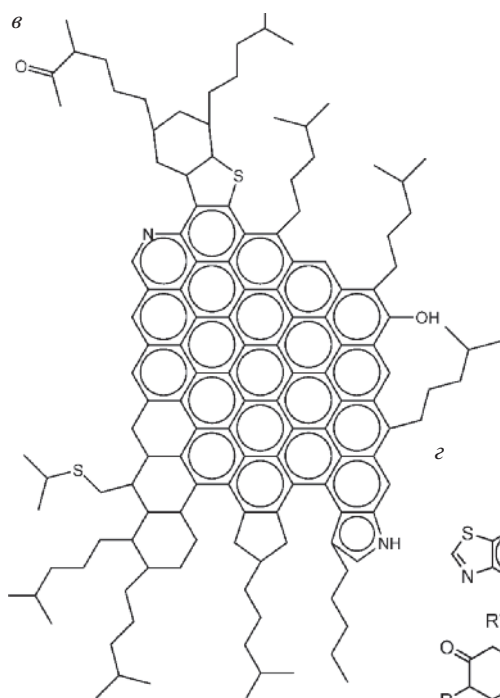
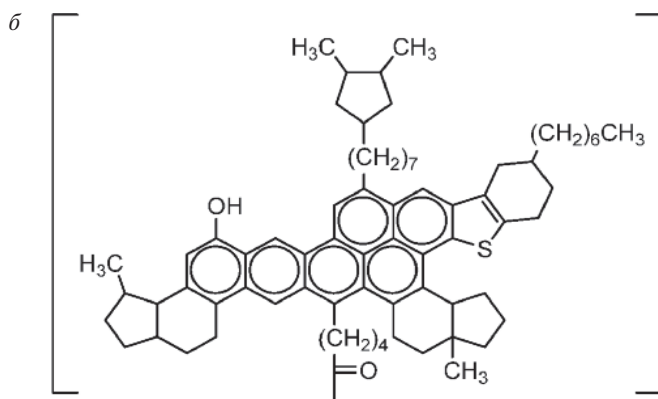
грамме асфальтенов нефти месторождения Советское (Западная Сибирь) показали, что их средняя макромолекула состоит из пяти слоев, расположенных на расстоянии $3,68 \text{ \AA}$ друг над другом.

Иные модели предлагались для асфальтенов венесуэльской нефти (а), окисленного битума (б):



Наряду со слоистой моделью выработаны гипотетические модели, основанные на предположении, что структурные фрагменты макромолекул расположены не во взаимно параллельных плоскостях, а в одном общем для них слое (Камьянов, Аксенов, Титов, 1983, 1988). Так, одна из них (в) содержит конденсированное ароматическое ядро, состоящее из 20 бензольных и нескольких циклогексановых и циклопентановых колец, а также карбоциклические кольца тиюфена, пиррола, пиридина, алифатические и сульфидные радикалы, гидроксильную и карбонильную функциональные группы. В другой (з) — больше нафтеновых колец, чем ароматических, а среди гетероатомных фрагментов находятся циклы с двумя разными гетероатомами.

Асфальтены нерастворимы в низкомолекулярных метановых УВ, что используют для их выделения из нефти.



Смолы включают небольшое количество свободных кислот и сложных эфиров. Значительная часть смол содержит молекулы, сравнимые с молекулами асфальтенов, содержащих меньше ароматических колец, что снижает возможность образования межмолекулярных связей, поэтому смолы имеют однослойную структуру. Их наиболее легкие компоненты представляют собой истинные полиароматические соединения, однако большинство смол богато гетероатомами, особенно кислородом. Смолы неустойчивые соединения и легко преобразуются в аэробных условиях в асфальтены. При нагревании в результате дисмутации и крекинга из них образуются легкие углеводороды и асфальтены (Тиссо, Вельте, 1981).

Каркас молекул асфальтенов и смол, так же как и у УВ, сложен из атомов углерода, составляющих 78–89% по массе, из которых 8,0–10,5% приходится на долю водорода. В смолисто-асфальтеновых компонентах сосредоточена большая часть присутствующих в нефти гетероэлементов и металлов, серы до 9%, кислорода до 5 и азота до 3 мас.%. Асфальтены обычно отличаются от смол одной и той же нефти повышенным содержанием углерода, гетеро- и микроэлементов и пониженной долей водорода.

Атомы азота у смол и асфальтенов встречаются в составе гетероароматических фрагментов основного (пиридин и его бензологи) или нейтрального характера (пиррол и его бензологи), структура которых аналогична азотистым соединениям, распространенных во фракциях нефтей.

Кислород входит в состав смол и асфальтенов в форме кислородных функциональных групп — гидроксильных, карбоксильных, эфирных и карбонильных. Количественное распределение этих групп в нефтях разных нефтегазовых бассейнов (НГБ) различается. Так, в западно-сибирских и таджикских нефтях главными являются сложноэфирные группы — мостиковый кислород, который выполняет в молекулах важную роль, сшивая их отдельные блоки, в других — кислород входит в состав карбонильных и гидроксильных групп.

Атомы серы могут содержаться в молекулах смол и асфальтенов в виде всех структур, находящихся в более низкомолекулярных соединениях нефти: в гетероциклических фрагментах тиюфенов и тиоцикланов, в тиольных группах и в сшивающих молекулу сульфидных и тиюфеновых мостиках.

В смолах и асфальтенах находятся все микроэлементы нефти, среди которых преобладают ванадий и никель, а также могут содержаться железо, кобальт, хром, цинк, магний, медь, ртуть, олово,

мышьяк и др. Часть металлов адсорбирована на поверхности мицелл, часть входит в нефть в форме солей органических кислот и хелатных комплексов, в которых металл размещен в центре порфинового ядра.

В смолисто-асфальтеновых веществах с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено наличие непарных свободных электронов, свободных радикалов, характеризующих полярность САВ. Подавляющая часть этих свободных радикалов связана с асфальтенами, и лишь 2% от общего количества — со смолами. При средней молекулярной массе 2000 на 100 молекул асфальтенов приходится один свободный радикал. Можно предположить, что они способствуют образованию асфальтеновых мицелл.

САВ битумоидов органического вещества материнских пород близки к соответствующим компонентам нефти, но не идентичны им. В составе смол и асфальтенов твердых битумов гипергенной линии нафтидогенеза больше содержание кислорода и меньше других гетероатомов по сравнению с нефтями.

2.2.5. Современные представления о строении молекулярных углеводородных растворов (“нефтяные системы”)

Уже давно была отмечена неаддитивность некоторых физико-химических свойств нефти от ее состава (например, вязкости). Причиной этого оказалось своеобразное строение этого сложного природного образования, которое в настоящее время получило название “*нефтяная система*”. Оказалось, что строение нефтяной системы вследствие межмолекулярного взаимодействия компонентов может быть молекулярным, ассоциативным или дисперсным. В различных термодинамических обстановках возможен переход из одного состояния в другое. *Межмолекулярное* взаимодействие определяется расстоянием между атомами углерода отдельных молекул. Если это расстояние меньше 120 нм, то резко возрастают силы отталкивания, при 120–170 нм действуют химические силы взаимодействия. Расстояние 170–280 нм называется “*запрещенной щелью*” и на расстоянии больше 280 нм возникает *зона межмолекулярного взаимодействия*. В его основе лежат электростатические силы и электродинамические взаимодействия ядер и электронов атомов, образующих молекулы (Сафиева, 1998).

Молекулярные нефтяные системы, или молекулярные нефтяные растворы, содержат смешивающиеся на молекулярном уровне ком-

поненты, способные перемещаться независимо друг от друга. При изменении фазового равновесия нефтяные системы расслаиваются на макрофазы, а при достижении критических (полученных экспериментально) значений параметров — давления, объема, температуры — способны перейти в критическое состояние, когда жидкая и газовая фазы становятся неразличимы между собой (газоконденсатное состояние).

Ассоциативное состояние обусловлено тем, что некоторые соединения ассоциируются между собой, образуя агрегаты высокой молекулярной массы (ассоциаты). Такие образования дают, например, *n*-алканы. В зависимости от температуры возникновение этих структур может происходить для УВ с разной молекулярной массой неодинаково. Так, *n*-гексан начинает ассоциировать только при температуре $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, а гексадекан — уже при $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$. С понижением температуры число молекул в ассоциате *n*-алканов возрастает за счет ослабления теплового движения молекул, хотя энергия межмолекулярного взаимодействия *n*-алканов не зависит от температуры. Для индивидуальных аренов и нафтеннов такая зависимость не прослеживается. С увеличением длины цепи у радикалов, связанных с бензольным кольцом, степень ассоциации уменьшается, у всех ксилолов она одинакова.

Среди *дисперсных нефтяных систем* выделяют несколько видов. Первые из них — *гели* — это связнодисперсные нефтяные системы типа зелей с высокой концентрацией дисперсной фазы. Они характерны для высоковязких нефтей и некоторых видов нафтидов гипергенетического ряда. Вторая разновидность дисперсных нефтяных систем — *нефтяные суспензии*, среди которых выделяют средне- и грубодисперсные. К ним относятся нефти с повышенным содержанием асфальтеновых и парафиновых частиц. Это высококонцентрированные нефтяные системы — нефтяные “пасты” (пеки, битумоминеральные компоненты). Третий вид — *твердые дисперсные нефтяные системы*, которые представляют разновидности нефтяного углерода. Рядовые и игольчатые нефтяные коксы различаются по анизотропии частиц и относятся к третьему виду. Твердые дисперсные нефтяные системы изучены пока только на искусственных образцах, но встречаются и природные образования. Существуют также твердые эмульсии, к которым относят твердые УВ — парафины и церезины (озокерит).

Элементом структуры дисперсных нефтяных систем является *сложная структурная единица* (аналогичная мицелле в коллоидной

химии — фаневая частица). В сложной структурной единице различают ядро и сольватную оболочку. Основой *ядра* могут быть либо асфальтены, либо ассоциированные твердые парафины. *Сольватную оболочку* составляют смолы и другие гетероатомные соединения, а также УВ с ароматическими структурными частями. В сольватной оболочке соединения располагаются так, что группы с гетероатомами концентрируются около ядра, а углеводородные радикалы образуют ее внешнюю часть. В асфальтеносодержащих системах сложные структурные единицы преимущественно сферические. Если ядро сложной структурной единицы парафиносодержащее — дисперсные нефтяные системы несферические.

В целом, в дисперсных нефтяных системах различают трехмерные (частицы), двумерные (нити, волокна, капилляры, поры) и одномерные (пленки) образования. При возрастании температуры дисперсионная среда, в которой существуют сложные структурные единицы, обогащается атомами водорода за счет обеднения ими сольватной оболочки, так как часть внешних соединений переходит в углеводородный раствор. В ядре содержание водорода сохраняется постоянным.

Очень важно учитывать дисперсное состояние нефти, во-первых, при добыче нефти для регулирования отдачи пласта, во-вторых, при транспортировке и перекачке по трубам, поскольку при изменении внешних условий может происходить изменение агрегатного состояния, а также при переработке и использовании нефтепродуктов, поскольку при этом могут происходить фазовые превращения с изменением агрегатного состояния и даже химического состава жидкой и газовой фаз.

ГЛАВА 3

ВТОРИЧНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НЕФТИ В ЗАЛЕЖАХ

В главной зоне нефтеобразования (ГЗН) образуется микронепть, углеводородный состав которой зависит от типа исходного ОВ, условий седиментогенеза, диагенеза и катагенеза. Микронепть мигрирует по пластам — коллекторам-проводникам до ловушки, где образуется залежь. Дальнейшая геохимическая судьба нефти в залежи зависит от направленности тектонического развития НГБ: либо участок литосферы с залежью продолжает погружаться в зону температур 200 °С и более, либо залежь воздымается и попадает в зону гипергенеза. Изменения состава и свойств нефти в том и в другом случае называются вторичными. Прежде чем описать геолого-геохимические процессы, происходящие в залежи, и их результаты, необходимо рассмотреть, от чего зависит и как формируется состав исходных “первичных” нефтей.

3.1. Состав “первичных” нефтей

Исследователи конца XIX—начала XX в. объясняли причину разнообразия нефтей различным составом исходного ОВ, т.е. участием в нефтеобразовании морфологически различных организмов (Энглера, 1897; Гефер, 1901; Мебери, 1919; Стадников, 1937; и др.). Предполагалось, что животный материал является источником главным образом алифатических УВ, а растительный — циклических.

Одной из первых гипотез образования нефти из остатков живых организмов, с химическим обоснованием, была теория Энглера (1897), основанная на образовании нефти из жирных кислот (ЖК) животного происхождения, обладающих большой устойчивостью. Он экспериментально показал, что при температуре 400 °С ЖК разлагаются на предельные УВ алканового ряда и непредельные, незначительное количество ароматических УВ и некоторых кислородных соединений. Затем полученная смесь должна подвергнуться дальнейшим изменениям — полимеризации непредельных соединений, что приведет к образованию высококипящих УВ. При этом Энглер оговаривал, что нельзя отрицать участия растений в образовании нефти, но они играют подчиненную роль.

В тесном контакте с Е. Энглером работал геолог Г. Гефер (1901), который считал, что: «Нефть образовалась из жиров погибших животных после того, как остальные органические вещества их тел разложились под влиянием брожения и гниения; при этом в образовании нефти могли принимать участие воски и смолы растительного происхождения, но они играли подчиненную роль. Точно так же, как изменения внешних условий перегонки одного жира под давлением приводят к образованию дистиллятов различного состава, так и различие нефтей главным образом обусловлено различными условиями образования и только в меньшей степени различным происхождением жиров, смол и восков». Теория Энглера–Гефера удовлетворительно объясняет образование метановых нефтей, но не может объяснить происхождение нафтеновых и нафтенно-ароматических, так как она не отвечает на вопрос, откуда и как образуются циклические УВ. Энглер никогда не претендовал на универсальность своей гипотезы, а в публикациях часто оговаривал, что большое разнообразие нефтей едва ли может найти единственное объяснение своего происхождения.

С.Р. Зубер (1933) придерживался гипотезы происхождения нефти из растительного материала, предполагая, что при большом содержании лигнина образуется асфальтовая нефть, а при его отсутствии — метановая.

Мебери (1919) в противоположность теории Энглера–Гефера считал, что нефти, богатые азотистыми и сернистыми соединениями (каковыми обычно являются нафтеновые и нафтенно-ароматические), образовались из остатков животных организмов, а метановые с невысоким содержанием этих соединений — из растительных. Свои выводы он основывал на том, что растительный материал содержит мало азотистых и сернистых соединений, а в ОВ животных таких соединений больше.

В середине 30-х гг. Г.Л. Стадников подверг критике теории Энглера–Гефера, Мебери и других ученых и выдвинул свою теорию. Он стал сторонником теории происхождения нефти из растительных организмов (лигниново-жировая теория), включив фито- и зоопланктон в число растительных организмов. Основными процессами преобразования исходного органического вещества в нефть он считал биохимическое декарбоксилирование анаэробами кислот растительных остатков и дальнейшую деструктивную гидрогенизацию водородом или водяным паром. Восстановительные процессы под влиянием бактерий приводили к декарбоксилированию лиг-

нина. Затем эти продукты растворялись в смеси восков, смол и жирных кислот. Таким образом образовывалась “первичная” нефть, которая существовала не в виде сплошной густой вязкой жидкости, а в виде эмульсии, связанной с минеральными веществами. Эта эмульсия обладала высокой плотностью и не всплывала на поверхность воды. Процесс преобразования органического материала протекал не до конца, т.е. до образования легкой подвижной нефти, в противном случае не было бы никаких ее скоплений. Первичная нефть продолжала изменяться в сторону декарбоксилирования органических кислот, пока ее не покрывал мощный слой осадков. Образование асфальтенов и нефти из этой первичной нефти могло произойти лишь в том случае, когда процессы восстановления шли в направлении обескислороживания и превращения составных частей в более легкоплавкие соединения путем расщепления сложных молекул на простые. Образование нефтей разного типа он объяснял преобладанием в скоплении ОВ сапропелевого материала, состоящего главным образом из предельных и непредельных жирных кислот, или гумусового материала, а вместе с ним смол и восков. Нафтенновые нефти образовывались в том случае, когда в скоплении растительного материала (сапропелевого) преобладали непредельные ЖК с малой примесью гумусового вещества. Г.Л. Стадников ставил в один генетический ряд угли, горючие сланцы, асфальты и нефти и тем самым признавал, что асфальты не являются продуктами окисления нефтей.

Исследователи более позднего времени — Глаушек (1937), Хиберл (1951), Хант (1953), Коломбо (1970) — объясняют разнообразие нефтей фациально-литологическими условиями образования осадков, что в итоге сводится к разнообразию исходного ОВ различных фациально-литологических зон. Так, Глаушек считал, что уменьшение плотности нефти (метанизация) вниз по разрезу объясняется регрессивным характером разрезов подавляющего большинства нефтяных месторождений: в более глубоководных фациях в качестве нефтеобразующего материала выступают остатки планктона, дающие алифатические соединения — легкие метановые нефти, а в более мелководных фациях возрастает роль лигнино-гумусового материала, образующего циклические соединения — тяжелые нафтенновые нефти.

Хиберл и Коломбо, признавая определяющее значение степени развития нефти (“созревания”), соглашались с тем, что разные условия осадконакопления могут привести к различному составу нефтей.

С позиций современных исследований можно более определенно говорить о составе исходного ОВ горючих ископаемых. Ведущую роль в образовании нефти, горючих сланцев и сапропелитов играют продукты преобразования (в осадке, а затем в породе) липидов, липоидов и родственных им веществ (панлипоидинов) некромы организмов как растительного, так и животного происхождения. В последнее время установлено, что нефть представляет собой продукт термоллиза и/или термокатализа ОВ преимущественно липидо-липоидной природы. Эти соединения являются обязательной составной частью клеток всех организмов. Панлипоидины локализованы в различных частях живых организмов: природные жиры, эфирные масла, растительные воски и смолы и т.д. Липиды и липоиды представляют собой основные вещества сапропелевой природы, фоссилизирующиеся в породе. Их устойчивость в осадке определяется как биохимической стойкостью биомолекул (устойчивостью к микробиальному разрушению в осадке), так и химической стойкостью биомолекул (устойчивостью к различным химическим процессам в осадке). Таким образом, в настоящее время для каустобиолитов принимается единое исходное вещество, так как важно рассмотреть не то, что попало в осадок, а что осталось после химических и биохимических окислительных процессов.

Подобной точки зрения придерживались И.М. Губкин (1932) и А.Ф. Добрянский (1948), который писал: "...в живом веществе нет ни метановых, ни нафтенных углеводородов, а содержатся лишь вещества, образующие эти углеводороды. Нефть образовалась не из животных, не из растений, не из высших или низших форм организмов, а из смеси всех этих форм".

Вопрос о генезисе разнообразных нефтей часто сводится к выделению "первичной" нефти и преобразованию ее в условиях катагенеза под действием температуры и в меньшей степени давления и гипергенеза окислительными факторами (свободным и растворенным в пластовых водах кислородом, микроорганизмами).

Одна группа исследователей принимает метановый (алкановый) тип нефти как наиболее древний в геохимическом смысле, в который постепенно преобразуется большинство нефтей вследствие метанизации в процессе катагенеза. С этой точки зрения нафтенным тяжелым нефтям приписывается наиболее молодой геохимический возраст. Впервые такое мнение высказал Д. Бартон (1934) при изучении изменения нефтей Мексиканского залива — "закон глубины". Эта концепция о равнозначности тяжелой нефти и незрелой

безоговорочно принималась и еще принимается многими геологами: Д. Бартоном (1934), А.С. Великовским (1936), Глаушеком (1937), Г.Л. Стадниковым (1937), А.Ф. Добрянским (1948, 1956, 1961), Бруксом (1948), Мак Небом (1952), П.Ф. Андреевым (1958) и др. Отечественным основоположником теории “первичности” тяжелых мальтоподобных нефтеновых нефтей является А.Ф. Добрянский. Начало процесса нефтеобразования из вязких мальтоподобных компонентов в какой-то мере перекликается со взглядами Г.Л. Стадникова. Одним из основных фактов, подтверждающих “первичность” нефтеновых нефтей, А.Ф. Добрянский считал их наибольшую распространенность. Так, в 40-е — начале 50-х гг., когда глубины скважин не превышали 2000 м, нефтеновый тип нефти был самым распространенным. В настоящее время наблюдается преобладание метановых и нефтено-метановых нефтей. По мнению А.Ф. Добрянского, в природе могло существовать единственно возможное направление процесса превращения нефти — от гетероатомных соединений и первичных смолистых веществ до метановых УВ и природного газа. “Тип нефти есть алгебраическая сумма результатов влияния отдельных факторов, которые могут сказаться в одном случае на коротком отрезке времени, в другом — в течение миллионов лет. Одно месторождение могло сохранить “первичную” нефть неизменной, другое могло быстро пройти все эти этапы своего развития, а третье — в течение геологических промежутков времени. Отсюда проистекает разнообразие нефтей” (Добрянский, 1948). Причиной этих превращений является перераспределение свободных энергий молекул углеводородов. Продолжением и подтверждением этих воззрений явились работы П.Ф. Андреева (1958), который при рассмотрении термодинамики низкотемпературных превращений УВ пришел к выводу, что нефтеновые и ароматические углеводороды стремятся к энергетически выгодному преобразованию в метановые УВ, а далее в метан и графит. Однако А.Ф. Добрянский (1962) поставил много вопросов там, где ранее все объяснялось просто. К этому времени было проведено много экспериментов, которые не подтвердили ранее высказанные идеи. Так, не удалось синтезировать парафин конденсацией осколков высших УВ с целью удвоить величину молекулы до средних размеров молекулы парафина нефти. Не удалось получить парафин из различных нефтяных фракций термолизом при температуре выше 300 °С. В связи с этим А.Ф. Добрянский приходит к выводу, что преемственная связь между циклическими и метановыми нефтями вовсе не так очевидна.

Нет возможности придерживаться схемы, согласно которой всякая начально циклическая нефть в подходящих условиях превратится в метановую, а это находится в противоречии со взглядами на единый состав “первичной” нефти.

Сторонники А.Ф. Добрянского рассматривают процессы катагенетического преобразования (термолиз и термокатализ) как единственные факторы, формирующие нефти разнообразного состава.

Критикуя подобные односторонние взгляды, Н.Б. Вассоевич еще в 1953 г. оценил влияние факторов катагенеза и гипергенеза на состав и свойства нефтей, показав стадийность развития нефти в разных геохимических зонах. Он установил, что ведущим фактором в образовании нефти из рассеянного ОВ является катагенез, но изменение самой нефти в залежи идет как под влиянием катагенетических, так и гипергенетических факторов.

Основная масса нефти, заключенная в осадочной оболочке многочисленных нефтегазоносных бассейнов (НГБ), образовалась в условиях ГЗН, для которой характерны термокаталитические процессы, однако не исключена принципиальная возможность возникновения так называемых “незрелых” нефтей и до вступления пород в ГЗН. Так, в частности, нефтеновые безалкановые нефти апт-сеноманского комплекса северной области Западно-Сибирского НГБ рассматриваются рядом исследователей как геохимически молодые, образовавшиеся до ГЗН (Нестеров, Потеряева, 1977; Конторович, Стасова, 1977; Соболева, 1979). А.Э. Конторович считает, что подобные нефти образуются на стадии позднего диагенеза и протокатагенеза. В доказательство этого он отмечает, что в составе УВ как в диагенезе, так и протокатагенезе отсутствуют легкие углеводороды, которые образуются в условиях ГЗН. Небольшую концентрацию н-алканов в этих нефтях он объясняет низкой миграционной способностью этих УВ при относительно низких температурах. Е.В. Соболева связывает отсутствие н-алканов в нефтях апт-сеноманских залежей биodeградацией. О.К. Баженова (1991) выделила две группы незрелых нефтеновых нефтей, первая из которых связана с биогенными силицитами, содержащими бактериально-фитогенное органическое вещество (Камчатка, Сахалин), вторая — связана с нефтематеринскими толщами, содержащими ОВ, обогащенное резинитом и экзинитом. И в первой, и во второй группе в исходном ОВ отмечаются повышенные содержания серы и асфальтенов.

Многие исследователи, среди которых ведущие геохимики А.А. Карцев, Ал.А. Петров, Н.Б. Вассоевич, В.А. Успенский, Дж. Фи-

липпи и другие, придерживаются мнения, что “первичная” нефть имеет метановый и нафтенно-метановый состав, а циклические нафтеновые и ароматико-нафтеновые нефти образуются в зоне гипергенеза в результате химического и биохимического окисления и физических процессов “сгущения” нефти. Подробнее процессы вторичного преобразования нефти в зоне гипергенеза будут рассмотрены ниже.

В настоящее время большинство геохимиков рассматривают многие тяжелые вязкие нефти как продукты изменения метановых нефтей, которые подвергались вымыванию водой, сгущению и разрушению под действием микроорганизмов. В то же время они не отвергают возможности метанизации нефти с глубиной в результате термоллиза и/или термокатализа ее ингредиентов.

Нафтеновые нефти обнаружены во всем стратиграфическом диапазоне пород от верхнепротерозойских до неогеновых включительно. Больше всего залежей нафтеновых нефтей отмечается в меловых, палеогеновых и неогеновых отложениях до глубины 1500 м, которые в основном относятся к зоне гипергенеза, но есть и исключения — подобные нефти обнаружены и на глубинах 3–4 км. Можно предположить, что они находятся в зоне палеогипергенеза и не изменились под действием современных температур. Не случайно А.А. Карцев (1991) назвал нафтеновые нефти “кайнотипными”, а алкановые, тяготеющие к отложениям палеозоя, “палеотипными”. Он выделяет еще “мезотипные” нефти промежуточного состава, чаще всего встречающиеся в отложениях мезозоя. С увеличением числа открываемых месторождений подобная закономерность нивелируется. О.А. Радченко (1965) считала, что скопления нафтеновых нефтей в более древних системах полностью разрушены.

Таким образом, в настоящее время существуют две гипотезы генерации нафтеновых нефтей, обусловленные одним и тем же установленным фактом: с глубиной состав нефти изменяется в сторону метанизации, т.е. повышения концентрации алкановых УВ, но по-разному трактующие направленность процессов изменения нефтей. А.Ф. Добрянский полагал, что основным фактором, определяющим образования того или иного типа нефтей, является не состав исходного ОВ, а геохимические (термокаталитические) условия его преобразования в нефть. При этом первично генерированные нафтеновые нефти путем термокаталитических реакций в недрах по мере погружения залежей постепенно переходят в метановые нефти.

Согласно второй гипотезе, основоположником которой можно считать В.А. Успенского, первично генерируемыми из рассеянного ОБ в зоне катагенеза являются метановые нефти, которые под влиянием гипергенетических окислительных процессов преобразуются в нафтоновые нефти.

В настоящее время химически не разработан вопрос о возможности возникновения “первичных” высокоциклических нефтей, не содержащих реликтовых алкановых УВ. Возникают теоретические трудности и в объяснении повышения содержания н-алканов в результате катагенеза нефтей, что также отмечал А.Ф. Добрянский. Допущение “первичной” генерации нафтоновых нефтей явно противоречит тому факту, что вся осадочная толща от протерозойских до четвертичных пород буквально “пропитана” реликтовыми алкановыми УВ, и трудно себе представить какой-то механизм эмиграции, который способствовал бы миграции циклических соединений и не затрагивал алифатических. Процессом биodeградации, т.е. последовательного включения УВ, начиная с н-алканов, далее изопреноидов, алкилзамещенных нафтонов и аренов, в процесс метаболизма бактерий можно объяснить некоторые особенности состава нафтоновых нефтей. Например, увеличение степени разветвленности алкильных радикалов в циклоалкановых УВ в нафтоновых нефтях по сравнению с метановыми нефтями, что можно объяснить относительным накоплением соответствующих цикланов за счет селективного окисления бактериями УВ, имеющих неразветвленные алкильные цепи.

Принимая во внимание достижения последних лет в области геохимии нефти и тот факт, что осадочные породы содержат значительное количество реликтовых алкановых УВ, можно утверждать, что нефти изначально должны содержать алкановые УВ, а их отсутствие или уменьшение содержания в нефтях верхних залежей большинства многопластовых месторождений связывать с процессами биodeградации.

Следует отметить, что термин “первичная”, примененный здесь, используется для описания состава аккумулязированной нефти в залежи до того, как она подверглась вторичным процессам изменения либо в гипергенезе, либо в катагенезе. В действительности “первичная” нефть — понятие несколько иллюзорное, поскольку генерация и миграция нефтяных флюидов длительно происходящий процесс, который предполагает поступление в залежь различных углеводородных компонентов в разное время.

3.2. Изменение нефтей в зоне гипергенеза

Термин *гипергенез* как геохимическое понятие ввел в геологию А.Е. Ферсман (1922). В его работах гипергенез имеет двойное толкование:

1) очень широкое, в основном соответствующее понятию экзогенных процессов (как противопоставление эндогенным) и включающее стадии (типы): собственно гипергенез, педогенез, сингенез, диагенез, катагенез, гидрогенез, биогенез и техногенез; 2) узкое понятие — собственно гипергенез, включающий в себя только “гипергенные изменения кристаллических пород” (1934). Наличие двух толкований термина обусловило различия в понимании объема этого термина у разных исследователей.

В последнем издании трудов А.Е. Ферсмана (1953) гипергенез определяется как поверхностные изменения пород и минералов в коре выветривания и биосфере.

Н.М. Страхов называл гипергенез регрессивным этапом литогенеза. Развивая это понятие, Н.Б. Вассоевич (1953, 1957) подразделил гипергенные процессы на два этапа: 1) *криптогипергенез* — вторичные процессы, протекающие в анаэробной обстановке; 2) *идиогипергенез* — совокупность вторичных процессов, протекающих в поверхностной зоне литосферы в условиях доступа свободного воздуха и преобладания аэробного окисления.

Зона гипергенеза подразделяется соответственно на две подзоны: скрытого гипергенеза — криптогипергенеза, протекающего в анаэробной обстановке, и собственного гипергенеза — идиогипергенеза, связанного с аэробными условиями.

Н.Б. Вассоевич (1962) считал гипергенез важной стадией литогенеза. Одновременно он предлагал различать три зоны (этапа, стадии): поверхностную — апогипергенеза (или субгипергенеза) и две нижележащие, соответственно мезо- и протогипергенеза.

Изменение нефтей в зоне гипергенеза происходит под влиянием следующих агентов: атмосферного воздуха, воды и микроорганизмов. Эти же агенты участвуют в выветривании горных пород, поэтому эти процессы можно назвать “выветриванием” нефти. Изменение нефти происходит как на поверхности Земли, так и в более глубоких горизонтах, доступных действию этих агентов. По преобладающему действию того или иного агента различают следующие виды “выветривания” нефти: 1) физическое: а) процессы дегазации, т.е. выделения из нефти растворенных в ней газов; б) испарение легких

фракций и низкокипящих масел (в иностранной литературе эти процессы называются “сгущением” нефти); в) вымывание нефти водой; 2) химическое, заключающееся в окислении УВ в смолы кислородом воздуха и кислородом, растворенным в пластовых водах, и в дальнейшем конденсации смол в асфальтены, что приводит к уменьшению углеводородной части и увеличению асфальтено-смолистой; 3) микробиальное, являющееся частным случаем химического, которые часто называют биохимическим или биodeградацией. Оно состоит в окислении и изменении нефти в результате жизнедеятельности аэробных и анаэробных, чаще углеводородоокисляющих и сульфатредуцирующих бактерий, а также некоторых видов дрожжей и грибов.

Любой из типов выветривания не встречается в природе в чистом виде, а всегда в сочетании, но на определенном этапе преобладает один из них. Считается, что биохимические процессы являются инициаторами многих химических.

Физическое выветривание

К физическим процессам относятся *дегазация* и *испарение легких фракций* в результате диффузии или третичной миграции, или ремиграции. При этом меняется фракционный и групповой состав, увеличивается плотность и вязкость нефти. В составе нефти повышается содержание циклических УВ и гетероатомных соединений за счет относительного накопления плохо растворимых в воде соединений.

Микробиальное окисление нефти часто сопровождается процессами *вымывания водой*, т.е. удалением водорастворимых компонентов. Как правило, происходит в залежах, расположенных в районах, где происходит проникновение инфильтрационных вод в законтурные пластовые воды и их движение. Недонасыщенные углеводородами пластовые воды, движущиеся вдоль раздела нефть—вода (ВНК), вероятно селективно извлекают водорастворимые УВ и таким образом изменяют индивидуальный и групповой состав нефти. Лучше других жидких УВ растворяются моноароматические (особенно бензол), хуже — алканы. Повышение минерализации пластовых вод уменьшает растворимость УВ.

Растворимость углеводородов различных классов в воде очень низкая и неодинаковая: 1) для каждого ряда гомологов УВ растворимость уменьшается с увеличением числа атомов углерода; 2) для УВ с одинаковым числом атомов углерода наличие кольца увеличивает

растворимость; 3) наличие боковых цепей (радикалов) увеличивает растворимость у алканов, но не у нафтенос и аренов; 4) ненасыщенность углеводородов увеличивает растворимость.

Экспериментально показано, что с увеличением пластовой температуры выше 125°C растворимость УВ, особенно алканов, увеличивается.

Таким образом, вымывание водой должно в конечном счете изменять состав нефти следующим образом: уменьшать содержание УВ бензиновых фракций; уменьшать количество нафтенос относительно алканов; уменьшать содержание аренов; относительно увеличивать количество тяжелых компонентов (например, асфальтенов) в результате уменьшения содержания легких компонентов; увеличивать плотность нефти.

Однако вымывание водой не считается количественно значимым, роль его увеличивается в районах активной гидродинамики пластовых вод.

Химическое окисление

Под химическим окислением подразумевается абиогенное окисление, которое приводит к преобразованию нефти в более тяжелый и смолистый продукт. А.А. Карцев и М.А. Бестужев придерживаются мнения, что “истинное” окисление состоит либо в непосредственном окислении насыщенных алифатических УВ (алканов) с образованием углекислого газа и воды, либо в превращении алифатических в алициклические насыщенные УВ (нафтенос) и далее в ненасыщенные ароматические УВ путем циклизации и дегидрогенизации. Окисленные полициклические УВ конденсируются и превращаются в смолы, а затем — в асфальтены. Другие исследователи сомневаются, что насыщенные УВ могут быть окислены, и предполагают, что окислению подвергаются полярные и полициклические компоненты (смолы и низкомолекулярные асфальтены). В итоге абиогенные окислительные реакции тем или иным путем приводят к образованию нефтей, обогащенных полициклическими соединениями и обедненных алифатическими, иными словами — нефтей смолистых и тяжелых. Эти процессы происходят в зоне аэрации, где образуются мальты, асфальты, окси- и гуминокериты.

Глубже зоны аэрации кислород находится либо в растворенном состоянии в пластовых водах, либо в связанном в составе различных солей, также растворенных в пластовых водах. Например, в составе

сульфат-иона, который может непосредственно реагировать с соединениями нефти во время сульфатредукции законтурных вод.

Биохимическое окисление

В настоящее время возникла наука, называемая “нефтяной микробиологией”, которая занимается изучением проблем, связанных с преобразованием состава нефтей микроорганизмами (МО) и использованием последних в биотехнологиях борьбы с загрязнением окружающей среды нефтью и нефтепродуктами (Корженевская, Запольнова, Гусев, Соколов, 2002). Развитию нефтяной микробиологии положили начало работы Гинсбург-Карагичевой и Бастина, обнаруживших в 1926 г. сульфатредуцирующих бактерий в нефтяных пластах. В 70-х гг. XX в. появились специальные работы, посвященные механизму воздействия микроорганизмов на УВ нефти. Важное значение в них придается изучению МО, уничтожающих нефтепродукты, загрязняющие моря и океаны, реки, почву и др.

На ранних этапах исследований величайшая проблема при оценке предполагаемого подземного разрушения нефти микроорганизмами заключалась в невозможности получения образцов, для которых было бы гарантировано загрязнение вод и пород микроорганизмами в любое время с момента их первого соприкосновения с коронкой бура или попадание их с глинистым раствором. Возможность нахождения МО в продуктивном пласте подтвердил Андриевский (1956), который взял пробу нефти непосредственно из пласта на Ярегской шахте (Тимано-Печорский НГБ).

Популяции МО обладают легкой приспособляемостью и могут изменять метаболические процессы в зависимости от наличия УВ как источника питания. Микроорганизмы могут относительно быстро уничтожать нефтяные флюиды из естественных выходов. Были случаи, когда нефтепродукты попадали в систему водопровода, вода очищалась с помощью МО. Микроорганизмы разрушают асфальтовые покрытия дорог, загрязняют бензин и авиационное топливо. Известны также случаи катастроф военных самолетов в результате загрязнения топливных систем продуктами метаболизма МО.

Жизнедеятельность бактерий, в результате которой они деградируют нефть, как уже упоминалось в первом разделе, возможна лишь в присутствии воды, либо на разделе нефть—вода, либо в эмульсии нефти с водой. Такая вероятность существует на ВНК, где в относительно молодых залежах находится эмульсия нефти с водой. Распре-

деление микрофлоры между водой и нефтью зависит от физиологических особенностей бактерий. Опытным путем определили, как происходит процесс метаболизма бактерий. Один вид бактерий в препарате, состоящем из минеральной среды, воды и капелек нефти, распределяется на границе нефтяной капли, окисление идет с поверхности. Другой вид бактерий проникает в нефть, но бактерии окружены водной пленкой.

Как уже говорилось, при изучении микрофлоры МО выделяют из пластовой воды, хотя жизнеспособная углеводородокисляющая (УВ-окисляющая) микрофлора обнаружена и в нефти, там ее количество намного больше, чем в воде.

Способность к росту микроорганизмов связана с особенностями их метаболизма. Развитие УВ-окисляющих бактерий происходит при прямом контакте с каплями нефти. Окисляющая способность МО связана с их способностью включать в метаболизм гидрофобный субстрат, так как УВ окисляются внутри клетки бактерий. Углеводородный субстрат проникает в клетку путем пассивной диффузии, постепенно пропитывая клеточную стенку и достигая ферментов, располагающихся на мембранах. Возможно также проникновение УВ в клетку через ультрамикроскопические поры. Этот путь известен у некоторых дрожжей и бактерий. Другие бактерии выделяют в среду *биоэмульгаторы*, представленные пептидогликолипидом, в состав которого входят нормальные ЖК, среди них много оксикислот, углеводов раноза и аминокислоты. Внеклеточный биоэмульгатор, преобразуя УВ в мелкодисперсную эмульсию, облегчает контакт клеток с субстратом и в итоге субстрат (нефть) проникает в клетку. Бактерии имеют липофильную наружную мембрану и гидрофильную клеточную стенку, через которую гидрофобное соединение пройти не может. Для преодоления этой преграды гидрофобность УВ должна быть снижена, что, по-видимому, достигается с помощью биоэмульгаторов.

Основные группы микроорганизмов и их трофические связи в нефтяных биоценозах

Анаэробные бактерии в качестве окислителя УВ используют разные неорганические соединения (сульфаты, окислы железа, марганца, нитраты, углекислоту) и имеют соответствующие названия: сульфатредуцирующие, железо- и марганцевосстанавливающие, денитрофицирующие и т.д.

Бродильные и обладающие анаэробным дыханием бактерии способны к использованию разных УВ и их кислородных производных. Обязательным компонентом нефтяных анаэробных биоценозов являются сульфатредуцирующие и метаногенерирующие бактерии.

В разрабатываемых залежах анаэробные бактерии, участвующие в деградации некоторых УВ, используют также продукты аэробной трансформации нефти УВ-окисляющими бактериями, вступая с ними в синтрофные связи в процессе аэробно-анаэробного преобразования нефти. В этом случае происходит *последовательное участие* главных групп МО в биодеградации нефти в залежи: УВ-окисляющих, бродильных, сульфатредуцирующих, метаногенерирующих. Рассмотрим метаболизм некоторых видов этих микроорганизмов.

Метаболизм *УВ-окисляющих бактерий* является первым звеном в цепи процессов, приводящих к биодеградации нефти. Анаэробные УВ-окисляющие бактерии окисляют метан (метаноокисляющие) и жидкие УВ нефти до спиртов и жирных кислот, которые потребляются вместе с нафтенами и аренами анаэробной микрофлорой в синтрофной связи с бродильными и другими анаэробами, включая сульфатредуцирующие и метаногенерирующие бактерии. Последние и сами могут разрушать углеводороды. Существует более 30 родов и 100 видов бактерий, грибов и дрожжей, разрушающих один или несколько видов УВ. Из нефтяных пластов и пластовых вод выделены МО, принадлежащие в основном к родам *Pseudomonas*, *Bacillus* и *Mycobacterium* и др. Углеводороды окисляются через серию каталитических ферментативных реакций с образованием окисленных производных: спиртов, жирных кислот, кетонов, фенолов и др., которые затем окисляются до двуоксида углерода. В дальнейшем эти кислородные соединения используются в метаболизме других анаэробных бактерий.

Бродильные бактерии широко распространены в нефтяных пластах. Они были обнаружены в месторождениях с температурой от 20 до 92 °С на глубине до 2100 м. По мнению некоторых исследователей, бродильные бактерии чаще встречаются в заводняемых нефтяных пластах и, очевидно, являются аллохтонной микрофлорой, а по мнению других — относятся к аборигенным микроорганизмам. Бродильные бактерии — это обобщающий термин, включающий в себя несколько групп прокариот, объединенных способом получения энергии. Брожение считается наиболее примитивным способом получения энергии, в процессе которого, как правило, происходит

расщепление углеродного скелета молекулы субстрата. Считается, что бродильные бактерии были первыми формами жизни на Земле. Растут они анаэробно, потребляя органические соединения углерода без использования внешних акцепторов электронов, таких, как молекулярный кислород, нитраты, сульфаты и др. Бродильные бактерии используют различные органические субстраты, образуя в процессе жизнедеятельности более простые органические вещества — органические кислоты, спирты, ацетон, водород и диоксид углерода.

Поскольку бродильные бактерии в нефтяных пластах живут в сообществе с другими микроорганизмами, они часто в качестве субстрата используют органические вещества, являющиеся продуктами метаболизма УВ-окисляющих бактерий, в свою очередь многие продукты брожения являются источниками углерода и энергии для других анаэробных бактерий, включая разные виды бродильных, сульфатредуцирующих и метанобразующих бактерий.

По современным представлениям, продукты аэробной биodeградации нефти не всегда могут быть непосредственно использованы сульфатредуцирующими и метанобразующими бактериями. Например, в результате неполной аэробной биodeградации длинноцепочечных алканов получаются жирные кислоты, которые могут быть подвергнуты брожению до конечных продуктов, таких, как лактат, ацетат, водород и диоксид углерода, обычных субстратов для сульфатредуцирующих и метанобразующих бактерий. Более того, в определенных условиях некоторые сульфатредуцирующие бактерии могут также функционировать и как бродильные бактерии.

Установлено, что анаэробные бродильные бактерии широко распространены в составе биоценозов нефтяных пластов, участвуют в анаэробной деградации УВ нефти и входят в состав синтрофных ассоциаций с другими аэробами и анаэробами.

Анаэробные *ацетогенные бактерии* также встречаются в нефтяных пластах. Предполагается их участие, с одной стороны, при аэробно-анаэробном разложении нефти и в дальнейшей биodeградации продуктов остаточной нефти, образовавшихся на предыдущей стадии аэробного окисления УВ путем превращения их в ацетат, водород и диоксид углерода. При этом они способны к использованию широкого спектра соединений. С другой стороны, эту группу анаэробов отличает способность переключаться с расщепления С—С-связей на их образование из фрагментов молекул. Эта физиологическая особенность выделяет данную группу организмов и определяет ее осо-

бую роль в регуляции активности функционирования всего анаэробного сообщества.

Сульфатредуцирующие бактерии — одна из наиболее часто встречающихся физиологических групп МО в нефтяных месторождениях. Сульфатредукция за счет окисления УВ нефти в нефтяных залежах — сложный процесс, в котором принимают участие не только сульфатвосстанавливающие, но и УВ-окисляющие, и бродильные бактерии, входящие в микробное сообщество пластовых вод нефтяных залежей. До сих пор неясно, какой из факторов экологической обстановки в толще осадочных отложений определяет приуроченность сульфатвосстанавливающих бактерий именно к нефтяным пластам. Эти бактерии ответственны за анаэробную коррозию металлического оборудования, используемого при добыче нефти, так как участвуют в процессах потребления водорода и деполяризации металла. Кроме того, они обнаружены в технологическом оборудовании системы сбора, подготовки и транспорта нефти, где осуществляют сульфатредукцию.

Помимо этого, при воздействии бактерий на нефтяные пласты-коллекторы происходит выпадение вторичного кальцита, образующегося в результате восстановления сульфатов в среде в присутствии нефти, что приводит к образованию вторичного цемента и ухудшает коллекторские свойства пород, снижаются дебиты.

Решающая роль сульфатвосстанавливающих бактерий в образовании сероводорода в природных условиях в настоящее время не подлежит сомнению. В температурных условиях, не превышающих 100°C, абиогенного восстановления сульфатов в природе практически нет. Присутствие даже следовых количеств сульфатов в воде способствует распространению сульфатвосстанавливающих бактерий. В целом среди сульфатредукторов преобладают мезофилы. Повышенная температура не препятствует распространению микроорганизмов, сульфатвосстанавливающие бактерии были обнаружены в пластах с температурой, приближающейся к 70°C, а также в нефтяном месторождении на Аляске при температуре 110°C на глубине около 3000 м. Сульфатвосстанавливающие бактерии были обнаружены в карбонатных и песчаных нефтяных коллекторах с pH от 6,0 до 8,6, общей минерализацией среды от 7 до 117 г/л и содержанием сероводорода, достигающим 605 мг/л.

Сульфатредуцирующие бактерии могут использовать, по крайней мере, четыре соединения в качестве источника углерода: 1) органические продукты аэробной биodeградации нефти, так как

большинство сульфатвосстанавливающих бактерий не может расти на соединениях нефти без предварительного окисления их до таких соединений, как органические кислоты и спирты; 2) органические вещества, продукты жизнедеятельности бродильных бактерий, которые разлагают органические вещества до более мелких органических молекул, включая органические кислоты или спирты; 3) диоксид углерода, который может использоваться некоторыми сульфатредуцирующими бактериями как единственный источник углерода; 4) только некоторые штаммы сульфатвосстанавливающих бактерий, способные, в отличие от каких-либо других анаэробных микроорганизмов, непосредственно окислять парафиновые и ароматические УВ. Эти штаммы были выделены недавно из нефти и воды нефтяного месторождения — умеренно термофильный штамм в чистой культуре использовал *n*-алканы нефти при восстановлении сульфата до сульфида. Мезофильные виды использовали ароматические углеводороды.

Развитие сульфатредукции в нефтяных залежах может приводить к осернению нефти за счет последующего окисления серными бактериями (род *Tiobacillus*) сероводорода до элементарной серы, которая хорошо растворяется в УВ нефти. Кислород попадает в залежь либо с инфильтрационными, либо с закачиваемыми поверхностными водами.

Метаногенирующие бактерии завершают анаэробное брожение органических веществ. В большинстве исследованных проб из нефтяных пластов были обнаружены также сульфатвосстанавливающие бактерии и бродильные МО, являющиеся потенциальными поставщиками водорода, углекислого газа и ацетата — субстратов, использующихся метанобразующими бактериями.

Они широко распространены в анаэробных экосистемах, таких, как иловые отложения рек, озер, прудов, в осадках морей и океанов, в болотах и заболоченной почве. Кроме того, эти микроорганизмы — важные компоненты желудка жвачных, содержатся в пищеварительном тракте и других животных, а иногда и человека.

Экологической нишей, перспективной в отношении распространения процессов метанообразования, являются нефтяные пласты. Преобразование УВ с выделением метана отличается от метаногенного распада других органических субстратов тем, что первая ступень должна быть аэробной.

Метанобразующие бактерии относятся к архебактериям (архи). Они отличаются от большинства бактерий по составу и структуре

липидов, составу РНК, строению ДНК, наличию особых коферментов и переносчиков электронов, химическому составу клеточной стенки и ряду других признаков. Все метанообразующие бактерии строгие анаэробы. Большинство из них мезофилы с оптимальными температурами для роста 30–40°C, но есть и термофилы. Для роста большинства метаногенов оптимальное значение pH 6,5–7,5. Среди них встречаются галофилы. Метаногены часто используют восстановленные соединения серы. Источником азота обычно служит аммоний. Большинство метаногенов способны получать энергию в результате окисления молекулярного водорода, используя в качестве акцептора электронов диоксид углерода. В результате этого углекислота восстанавливается с образованием метана. Некоторые виды метаногенов могут использовать диметилсульфид, вторичные и циклические спирты. Почти все виды родов *Methanobacterium* и *Methanococcus* и некоторые другие являются автотрофами. Гетеротрофные метаногены чаще всего используют в качестве источника углерода ацетат. Известны два пути микробиологического получения метана — в результате восстановления CO₂ и разложения ацетата до метана и CO₂.

Метанообразующие бактерии обнаружены в водоносных пластах с различными экологическими условиями: минерализация вод от 4 до 84 г/л, содержание сульфатов от 0 до 2,5 г/л и сероводорода до 300 мг/л, в интервале температур от 18 до 60°C и pH 6,0–8,0.

Микроорганизмы в нефтяных залежах живут в сообществах с конкурентными или комплементарными метаболическими потребностями. Конечным продуктом совместной деградации в трофических цепях могут быть водород, метан, углекислый газ и сероводород. Метан образуется в результате действия анаэробов бродильщиков и метаногенов. Метаболизм сульфатредуцирующих бактерий приводит к образованию сероводорода, сульфидов металлов и элементарной серы, а в качестве побочного продукта — кальцита.

В пластовых водах многих месторождений обнаружена разнообразная микрофлора, как аэробная, так и анаэробная. Так, в призабойной зоне нагнетательных скважин Талинского месторождения Западной Сибири обнаружены аэробные сапрофитные бактерии (105 кл/мл), гексадеканооксиляющие (десятки клеток на 1 мл), метанооксиляющие (102 кл/мл), анаэробы: бродильные (103 кл/мл), сульфатредуцирующие (103 кл/мл), метаногены (102 кл/мл).

В результате аэробной биодеградации в нефтяных залежах уменьшается содержание углеводородных газов C₂₊ и даже метана,

жидких алканов, ароматических УВ, уменьшаются газовые шапки, увеличивается содержание серы (если она присутствовала в исходной нефти), азота, ванадия, никеля: нефть становится тяжелой и вязкой.

В конце 60-х гг. XX в. было изучено разложение МО насыщенных и ароматических УВ нефти (Розанова, 1967). С развитием аналитических методов исследования индивидуального состава УВ нефти (газожидкостная хроматография, масс-спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия) процессы биodeградации уже рассматриваются на молекулярном уровне.

В 1973 г. канадские ученые Н. Бейли, А. Джобсон, М. Роджерс поставили следующий эксперимент. Нефть 21 день подвергалась разложению четырьмя видами мезофильных бактерий, выделенных из загрязненной нефтью почвы. Эксперимент контролировался по изменениям химического состава нефтяной фракции, выкипающей при температуре выше 270 °С. Через три дня в составе алканов было установлено существенное уменьшение содержания *n*-алканов до C_{34} , хотя бактериальная атака ограничивалась *n*- C_{25} , что объясняется видами бактерий. Через пять дней остались *n*-алканы выше C_{25} , через 14 — только изопреноиды. Пристан и фитан подвергались метаболизму после *n*-алканов. Через 21 день пиков алканов на хроматограмме не отмечалось (рис. 7). Они также установили, что более низкомолекулярные нафтенy и арены подвергались воздействию бактерий одновременно с более легкими нормальными алканами и раньше более тяжелых. Моноциклические нафтенy подвергались бактериальному разрушению, полициклические лишались боковых цепей. Более конденсированные циклические структуры оставались нетронутыми. В результате метаболизма происходило относительное накопление гетероатомных соединений, входящих в асфальтены. Плотность нефти увеличилась.

Сравнивая экспериментальное изменение нефтей и изменение нефтей в вертикальном разрезе многопластовых месторождений разных НГБ мира, многие исследователи отмечают, что в залежах снизу вверх по разрезу наблюдается последовательное изменение состава алканов нефтей, соответствующее последовательности экспериментальной биodeградации.

Так, на многопластовом Новопортовском месторождении (Ямальная нефтегазоносная область Западно-Сибирского НГБ) в нефти юрской залежи *n*-алканы преобладают над изопреноидами, в нижней части новопортовской толщи (пласты $НП_{9-10}$) картина распределе-

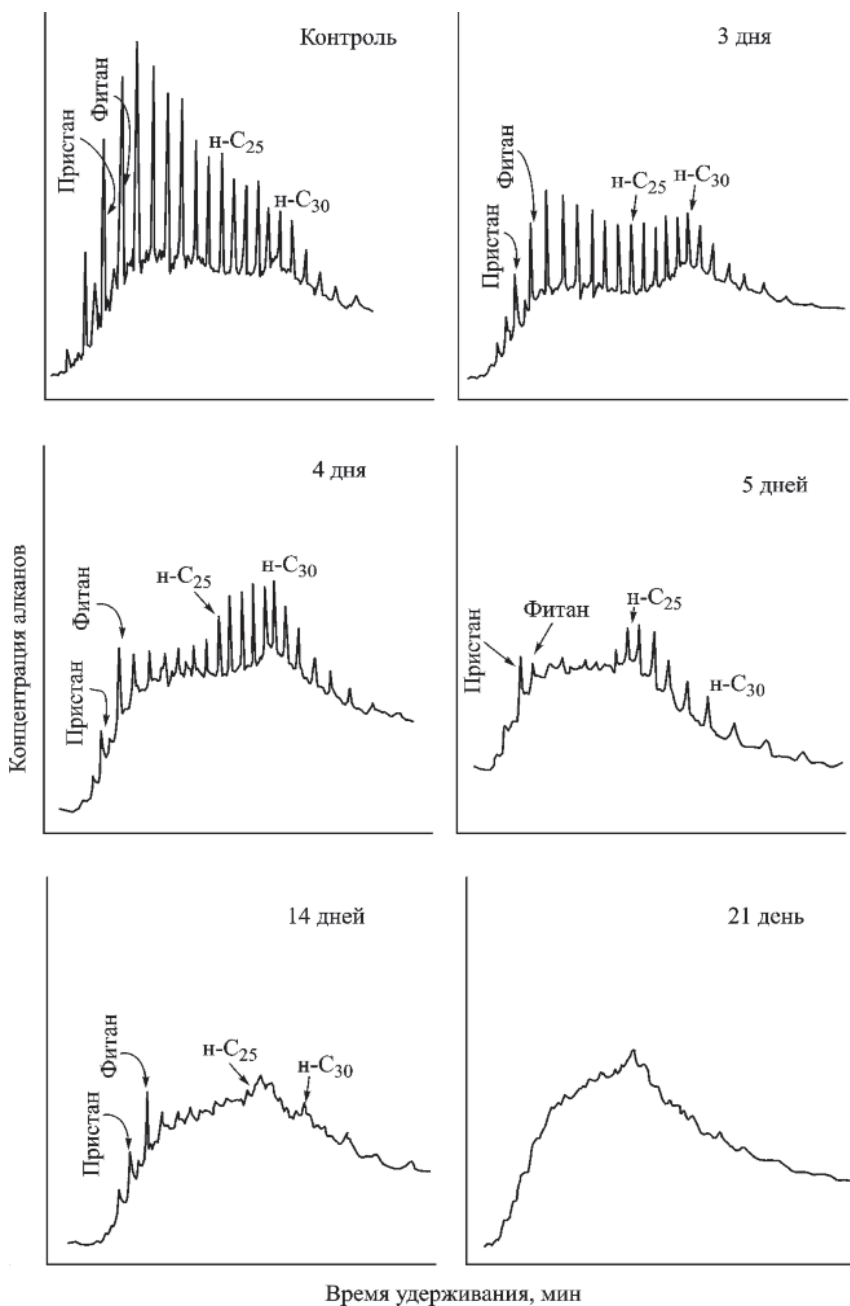


Рис. 7. Опыты по биодegradации нефти смешанной мезофильной культурой аэробных бактерий в течение 21 дня на образцах нефти месторождения Норт-Кэнтэл, показывающие последовательность уничтожения УВ (Бейли, 1973)

ния сохраняется, а в пластах НП₂₋₃, НП₁ отмечается уменьшение концентрации н-алканов C₁₂—C₂₀ и относительное увеличение изопренонов. В самой верхней залежи (пласт ТП₁) на хроматограммах отсутствуют пики как н-алканов, так и изопреноидных УВ (рис. 8).

Микроорганизмы используют углеводороды разной длины цепи и структуры. Игрет роль расположение метильных радикалов в молекуле. Увеличение метильных групп уменьшает доступность н-алканов к биodeградации. Моноциклические нафтенy и арены разлагаются одновременно с н-алканами C₁₁—C₂₀, но раньше, чем н-алканы C₂₁—C₃₄. В настоящее время процесс биodeградации очень хорошо изучен, выстроена последовательность уничтожения бактериями углеводородов, т.е. можно определить, на какой стадии биodeградации находится та или другая биodeградирующая нефть. Более подробно это будет рассмотрено в гл. 4.

3.3. Изменение нефтей в зоне катагенеза

В зоне мезокатагенеза (градации МК₁—МК₃), в главной зоне нефтеобразования, происходит генерация микронепфти из керогена, основными факторами катагенеза являются температура и в меньшей степени давление. В этой же зоне идет процесс первичной миграции — первый этап аккумуляции нефтяных флюидов. После образования залежи нефти и/или газа на флюиды в скоплении продолжают действовать те же геологические факторы зоны катагенеза, кроме того в залежи часто поступают новые порции жидких и газовых флюидов, изменяя свойства и состав нефти. Рассмотрим процессы, которые могут трансформировать нефти в залежах в зоне катагенеза.

“Созревание” нефти. Первым и наиболее важным из этих процессов является термическое изменение, или “созревание” нефти. Созревание “первичной” нефти и природного газа обычно характеризует изменения состава, происходящие непосредственно в результате увеличения температуры и ее продолжительного воздействия. Обычно употребляются термины “термическое созревание”, или “термическое изменение”, или “термический крекинг”. В процессе геологического времени вместе с температурой, которая повышается с увеличением глубины залегания залежей, параллельно возрастает давление. Для иллюстрации концепции “созревания” часто используют показатели изменения свойств и состава нефти с глубиной. По мере увеличения глубины залегания нефти в залежах

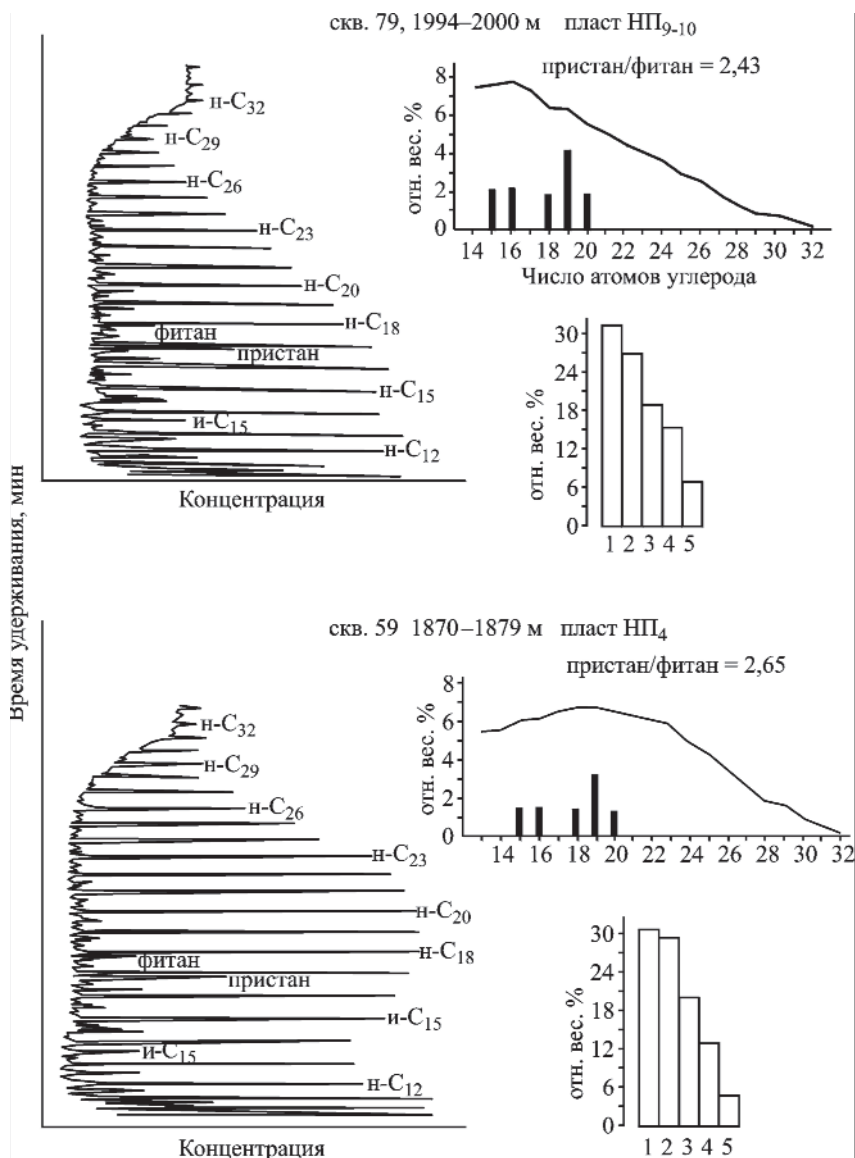
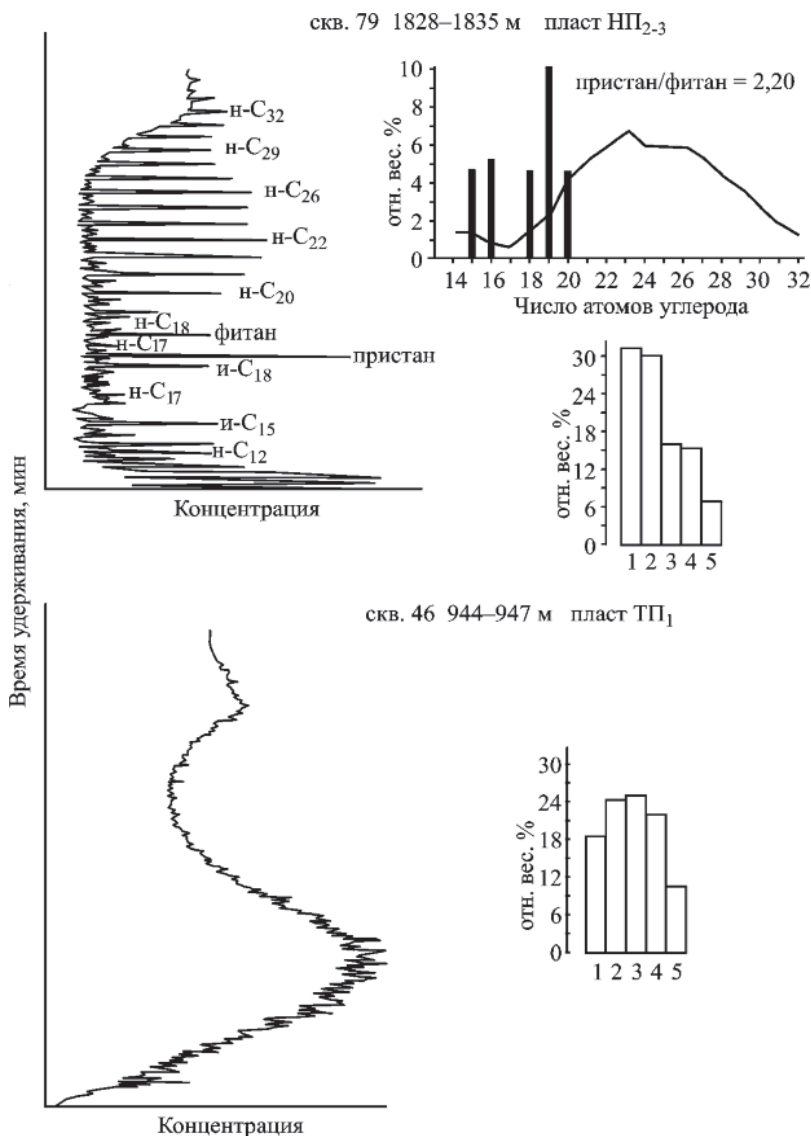


Рис. 8. Изменение молекулярного состава нефтей в процессе биodeградации в залежах многопластового Новопортовского месторождения (Западная Сибирь).

уменьшается плотность нефти, что связано с увеличением содержания легких бензиновых фракций, увеличивается содержание твердых парафинов, уменьшается содержание асфальто-смолистых



Гистограммы распределения нафтенов по цикличности: 1 — моноциклические, 2 — бициклические, 3 — трициклические, 4 — тетрациклические, 5 — пентациклические (Соболева, 1979)

компонентов, серы и других гетероатомов. Тенденцию уменьшения плотности с глубиной отмечали исследователи нефтей НГБ Мексиканского залива, верхнемеловых залежей группы Колорадо, де-

вонских отложений провинции Альберта, нефтей Азербайджана и других НГБ мира (Бартон, 1934; Вассоевич, Амосов, 1953; Хант, 1953; Ивэнс, 1971; Гаджи-Касумов, 1975; Карцев, 1975, и др.). Подобное изменение физико-химических параметров нефти отмечается в НГБ, где нет активных процессов миграции УВ, как вторичной, так и третичной (дисмиграции). Так, на многих месторождениях северной области Западно-Сибирского НГБ (Бованенковском, Арктическом, Заполярном и др.) в нижних юрских залежах отмечаются нефти с началом кипения более 100°C и большей плотностью, чем в верхних залежах. Тенденция увеличения количества твердых парафинов с глубиной характерна почти для всех северных районов Западной Сибири, что может быть связано либо с перераспределением водорода в процессе метанизации нефти, либо с дополнительными притоками *n*-алкановых УВ из вмещающих отложений, содержащих гумусовое органическое вещество (Соболева, 1979, 2005).

Большинство геохимиков сходятся во мнении, что термический “крекинг” (повышенные температуры) является доминирующим процессом при созревании нефти. Каталитический “крекинг”, катализаторами которого служат глинистые минералы, больше характерен для процессов генерации углеводородов в материнской толще, где органическое вещество находится в глинистой породе и возможен непосредственный контакт ОВ и алюмосиликатов. Дополнительным аргументом, который позволяет рассматривать каталитический “крекинг” как сравнительно маловажный фактор в постдиагенетических процессах, является отсутствие увеличения изоалканов с возрастанием степени зрелости нефти.

Давление — незначительный фактор в процессе созревания, хотя оно может оказывать воздействие на состав нефти, влияя на растворимость газов и других УВ на больших глубинах. Филиппи (1965) указывал, что повышение температуры оказывает большее влияние на увеличение скорости химических реакций, чем изменение давления. Многие исследователи (Вассоевич, Лопатин, 1971; Тиссо, 1971, 1974 и др.) геологическое время рассматривают как важный фактор в процессах генерации и вторичных преобразованиях УВ, поскольку дополнительно при этом необходимо учитывать историю и скорость захоронения органического вещества, историю изменения геотермического градиента в НГБ, тип исходного ОВ и литологический состав материнской породы. Как известно, нижним порогом генерации жидких углеводородных компонентов является температура 60°C (начало главной фазы нефтеобразования), а верх-

ним температурным пределом диапазона генерации нефти — 175–200°C, который называют также порогом фазового превращения нефти, при котором жидкие УВ превращаются в газ и в высококонденсированные ароматические компоненты. Таким образом, в рамках геологического времени нефть может быстро как генерироваться, так и разрушаться при температуре 175–200°C.

Химическая эволюция нефти во время созревания в основном состоит в образовании легких углеводородных молекул из более высокомолекулярных путем термического “крекинга” в процессе диспропорционирования водорода, при котором происходит одновременное образование низкомолекулярных, обогащенных водородом (насыщенных) структур и все более конденсированных, обедненных водородом ароматических (ненасыщенных) структур. Поскольку многие исходные “материнские” биомолекулы содержат нафтеновые структуры, диспропорционирование может привести к превращению нафтеновых углеводородов в ароматические и парафиновые. Олефины (ненасыщенные алифатические УВ) редко встречаются в нефтях, несмотря на то, что они должны являться частью продуктов диспропорционирования насыщенных алифатических УВ. Причина состоит в неустойчивости алкенов, которая позволяет УВ легко гидрироваться (до алканов) или вступать в реакции полимеризации, приводящие к образованию ароматических структур с высоким молекулярным весом. Гидрогенезация в природе часто выдвигается многими исследователями как возможный химический процесс, происходящий в зоне катагенеза. Обсуждаются возможные источники водорода для этих реакций. Так, Хоукс (1972) предположил, что продолжающийся распад керогена в условиях повышенных температур может поставлять необходимые количества водорода для гидрогенезации УВ, аккумулированных в залежи, либо в условиях больших глубин вода может диссоциировать в присутствии двухвалентного железа. Резников (1971) предполагал радиоактивный распад молекул воды.

На поздних стадиях созревания все более конденсированные ароматические молекулы обедняются водородом до такой степени, что процесс их расщепления прекращается, они находятся в твердой фазе и часто обнаруживаются в порах коллекторов в виде твердых битумов.

С увеличением зрелости в нефти обычно уменьшается количество гетероатомных компонентов из-за термического разложения соединений азота, серы и кислорода, преобразуется структура порфиринов.

Увеличение температуры оказывает влияние на распределение индивидуальных УВ в гомологических рядах: например, преобладание нечетных *n*-алканов в ОВ современных осадков, отмеченное Бреем и Ивэнсом (1961), и в геохимически молодых нефтях нивелируется в более зрелых нефтях.

В последнее время увеличивается количество идентифицированных биомаркеров (хемофоссилий), определяющих оптическую активность нефти, чувствительных к увеличению температуры в залежи, это в основном полициклические нафтеновые УВ — хейлантаны, стераны, гопаны, олеананы. Для определения зрелости в составе нефти сравнивается содержание биоструктур (биостераны, биогопаны) с геоструктурами (изостераны, нефтяные гопаны). Как известно, полициклические нафтенны имеют асимметрические атомы углерода, или хиральные центры, поэтому они могут иметь оптические изомеры, или эписмеры. Расположение атомов водорода в пространстве в хиральных центрах определяет термодинамическую устойчивость органических молекул: для биомолекул свойственны менее устойчивые конфигурации, а для нефтяных эписмеров — более устойчивые, поэтому в процессе “созревания” происходит увеличение последних, т.е. идет процесс эписмеризации нафтеновых УВ. Подробнее о коэффициентах, основанных на биомаркерах, и их использовании в геохимической интерпретации будет рассказано в гл. 4.

В процессе изменения температуры, начиная с раннего диagenеза, происходит ароматизация циклогексановых колец. Например, в нефтях содержатся как моноароматические стероиды, так и триароматические, с увеличением зрелости количество последних возрастает. Параллельно идут процессы деструкции алифатических цепей в полициклических УВ — количество короткоцепочечных увеличивается в том же направлении.

Время образования залежей нефти и/или газа в разных НГБ различно: в кайнозойских толщах залежи более молодые по времени формирования, в палеозойских, естественно, более старые. После того как в ловушке образуется залежь, начинается гравитационное перераспределение компонентов нефти: в зоне водонефтяного контакта обычно плотность нефти выше, чем в сводовой части залежи. Подобные закономерности наблюдаются в большинстве залежей, где нет резких изменений температуры и давления, не происходит значительных подтоков новообразованных флюидов и других изменений в залежи. Плотность — величина аддитивная, на значение которой оказывают влияние состав входящих в нефть компонентов:

высокомолекулярные соединения (смолы и асфальтены) увеличивают плотность, а легкие низкомолекулярные УВ уменьшают. Гравитационное перераспределение компонентов внутри залежи также можно рассматривать как вторичные изменения, где кроме законов гравитации основным фактором является геологическое время.

Деасфальтизация нефти. В зоне повышенных температур и давлений свойства нефти могут изменяться также под действием физических процессов. Деасфальтизация представляет собой осаждение асфальтенов из нефти в пласте-коллекторе (в залежи) за счет увеличения содержания растворенного попутного газа или легких жидких УВ. Процесс аналогичен аналитическому выделению асфальтенов в лаборатории — в нефть добавляют 40-кратный объем легкого петролейного эфира или *n*-гексана. Газ может образовываться либо внутри залежи в процессе созревания нефти, либо дополнительно поставляться из газоматеринских пород. Ивэнс и др. (1971) отмечали, что концепция “созревания” нефти требует обогащения ее водородом. Это означает, что материальный баланс не выполнялся бы, если бы “крекинг” был единственным механизмом, участвующим в процессе изменения состава нефти, поскольку должно происходить либо добавление в залежь компонентов с высоким атомарным отношением С/Н, либо удаление компонентов с низким атомарным отношением С/Н (асфальтенов), либо то и другое. Деасфальтизация в этом отношении является именно таким процессом, так как она не только удаляет компоненты с низким отношением Н/С из системы углеводородного раствора (нефти), но может также добавлять компоненты с высоким отношением Н/С в тех случаях, когда в залежь поступают углеводородные газы из газоматеринских пород. В составе асфальтенов нефти находятся структуры с разной длиной алифатических радикалов: с короткими цепями и с более длинными. Первые находятся в нефти в виде коллоидной суспензии и, следовательно, должны осаждаться из углеводородного раствора первыми. Таким образом, не только уменьшается общее количество асфальтенов, но остающиеся асфальтены имеют более длинные радикалы. Асфальтены, выпавшие из нефти в процессе деасфальтизации, часто закупоривают поры коллекторов, особенно в карбонатных породах. Так, в залежи месторождения Тенгиз, представляющей собой рифовый массив, в отдельных участках отмечаются твердые битумы, которые снижают емкостно-фильтрационные свойства карбонатного коллектора. Хотя генезис этих битумов может быть двояким: либо деасфальтизация при дополни-

тельном поступлении в залежь легких УВ, либо остатки разрушенной залежи, накопившиеся в процессе гипергенного разрушения во время преадатинской эрозии.

Изменение нефтей в процессе дисмиграции. Изменение нефтей в процессе переформирования залежей называется дисмиграцией, ремиграцией или третичной миграцией. При нарушении покрышки в результате тектонических движений или увеличения высоты залежи (эффект прорыва покрышки) начинается фильтрация углеводородных флюидов либо в собственной фазе, либо в газовом растворе. Первыми мигрируют газы и легкие фракции нефти. Если на пути мигрирующего флюида встретится ловушка, то может образоваться залежь фильтрата, который представляет собой легкую нефть, состоящую почти полностью из УВ, по фракционному составу — это фракция, выкипающая до температуры 300–350°C, количество смол и асфальтенов незначительное. Третичная миграция может происходить не только по дизъюнктивным нарушениям, но и по зонам трещиноватости и не приводит к расформированию залежей, а влияет только на состав нефтей, особенно их бензиновых фракций как верхних (куда они мигрируют), так и нижних (откуда мигрируют) залежей многопластовых месторождений. Этот процесс отражается на соотношении УВ разных классов. Так, изоалканы лучше мигрируют, чем н-алканы, поэтому их количество при третичной миграции вверх по разрезу, как правило, увеличивается по сравнению с н-алканами. Это отражается на значениях коэффициентов зрелости легких углеводородов: с увеличением зрелости, с глубиной они должны возрастать, но там, где идут процессы миграции, часто наблюдается обратная картина. Миграция всех фракций нефти может привести к изменениям состава нефти в результате естественной хроматографической дифференциации на глинистых природных сорбентах, например к потере полярных тяжелых соединений за счет хроматографической адсорбции, в результате чего должно происходить увеличение парафинистости нефти в направлении миграции, т.е. к результату, прямо противоположному созреванию.

Формирование в природных условиях газоконденсатов может происходить различными путями. Конденсаты, которые сформировались в результате термобарических превращений газонефтяной системы, называют вторичными в отличие от первичных газоконденсатов, образовавшихся за счет генерации газа и микронепти из ОВ пород в зоне газоконденсатобразования, находящейся в нижней части главной зоны нефтеобразования. Для первичных газоконден-

сатов характерно отсутствие в залежи нефтяной оторочки, размещены они обычно глубже нефтяных залежей в более жестких термобарических условиях, на больших глубинах, соответствующих нижней части зоны мезокатагенеза (МК₄). Первичные газоконденсаты отличаются низкими значениями конденсатных факторов, преобладанием в жидкой фазе ароматических УВ (20–45% на фракцию НК — 200°С), а в газовой фазе — метана и углекислого газа. Бензиновые фракции первичных газоконденсатов отличаются повышенной концентрацией бензола, толуола, циклогексана и метилциклогексана, пониженной — алканов, а среди них *n*-алканов.

Вторичные газоконденсаты образуются в результате преобразований нефти в залежи в условиях повышенных пластовых давлений и температур и высокой газонасыщенности разреза. Для залежей вторичных газоконденсатов характерно присутствие нефтяной оторочки, высокий газовый фактор (от 120 до 1000 см³/м³). Нефть нефтяной оторочки имеет несколько повышенную для этих глубин плотность, содержание смол и асфальтенов также повышенное, в бензинах преобладают алканы. В газах доля гомологов метана составляет 15–20%. Обычно залежи вторичных газоконденсатов располагаются на меньших глубинах, чем первичных (Чахмахчев, 1983).

Озокериты и керы также являются продуктами вторичных преобразований нефти в залежи путем кристаллизационной дифференциации. Условия формирования этих нафтидов подробнее рассмотрены в 3.4.

В заключение следует еще раз подчеркнуть роль природных газов как углеводородных, так и неуглеводородных в изменении нефти в залежи. Природные газы составляют столь же большую часть общего спектра УВ, как и жидкие компоненты, однако поведение газов в подземных условиях во многом независимо от поведения жидкостей и включает ряд характерных аспектов. Газы не только могут быть одним из конечных продуктов преобразования нефти в зоне катагенеза, но также могут вызывать физические и химические изменения в нефтях. Так, на величину плотности оказывает влияние растворенный в нефти газ, метан и его гомологи могут вызывать осаждение асфальтенов из нефти (деасфальтизация), а сероводород косвенно способствовать осернению нефти. Природный газ образуется практически из всех типов ОВ и на всех стадиях литогенеза, т.е. газообразование предшествует, сопутствует и завершает процесс нефтеобразования. Газы являются высокомолекулярными компонентами и способны мигрировать несколькими способами: в свободной

фазе — благодаря низкой плотности, в растворенном виде вместе с движущимися пластовыми водами — благодаря относительно высокой растворимости в воде путем диффузии через неподвижные пластовые воды в порах и трещинах пород-коллекторов. Одни исследователи считают, что большая часть метана образуется в процессе жизнедеятельности метаногенерирующих бактерий, т.е. биохимическим путем, другие — путем термического и термокаталитического крекинга, причем большая часть газа глубоких горизонтов образуется из ранее существовавшей нефти. В силу высокой мобильности газы могут растворяться в жидкой нефти и дегазировать из нее, тем самым изменяя как ее физические свойства, так и состав. Без достаточного количества газа невозможно образование твердых углеводородных растворов (газогидратов) и газовых растворов (газоконденсатов).

3.4. Нафтиды и нафтоиды

Нефть и ее производные, образовавшиеся в результате природных преобразований нефти, называются **нафтидами**. Все нафтиды генетически связаны с нефтью (битумы нефтяного ряда). Нефть изменяется в залежи в результате воздействия на нее различных геолого-геохимических факторов в зоне гипергенеза (гипергенетический ряд) и катагенеза (катагенетический ряд). В зоне катагенеза — это термокаталитические процессы, в зоне гипергенеза — окислительные. Большинство нафтидов формируется в зоне гипергенеза.

По степени окисленности нафтиды можно выстроить в ряд: нефти тяжелые, вязкие нефти, мальты, асфальты, окискериты, гуминокериты. Если процесс окисления завершился на стадии асфальта, который затем подвергался воздействию высоких температур, то из него могли образоваться асфальтиты, далее кериты и антраксолиты. *Озокериты* и *киры* представляют собой самостоятельную ветвь нафтидов, формирующуюся в процессе физической кристаллизационной дифференциации нефтей. Фильтраты и конденсаты образуются также при физической дифференциации нефтей (Муратов, 1970).

В процессе преобразования нефти меняется ее фракционный, элементный, групповой и углеводородный состав. Классификация нафтидов, разработанная В.А. Успенским (1955), основана на элементном и групповом составе (табл. 13).

Рассмотрим *нафтиды гипергенетического ряда*. К *мальтам* относятся тяжелые, вязкие нефтяные флюиды, почти потерявшие подвижность. По элементному составу они близки к нефтям, в них лишь незначительно уменьшается содержание водорода и повышается количество гетероатомов (N, S, O). В групповом составе, по сравнению с нефтями, в них меньше масел, больше смол и асфальтенов, среди смолисто-асфальтеновых компонентов преобладают смолы. Плотность мальт изменяется от 0,95 до 1,05 г/см³.

Следующими по преобразованности окислительными факторами стоят *асфальты*. Приобретая твердую консистенцию, мальта постепенно превращается в асфальт. В элементном составе увеличивается на несколько процентов содержание гетероатомов. Количество масел уменьшается, смолы конденсируются в асфальтены (до 40%). Плотность асфальтов изменяется от 1,05 до 1,10 г/см³. На Земле известно несколько асфальтовых озер, в нижних частях которых находится мальта, на поверхности — асфальт (о. Сахалин, Тринидатское и Бермудетское озера в Венесуэле). Мальты и асфальты чаще образуются в порах коллекторских пород на месте бывших залежей нефти, тогда эти породы называют асфальтовыми.

При дальнейшем субаэральном выветривании уже на земной поверхности в нафтидах образуются оксигуминовые кислоты, количество которых постепенно возрастает. Процесс осмоления сменяется процессом гумификации. Вначале формируются *оксикериты*, которые уже не растворяются в органических растворителях, а затем полностью гумифицированные разности — *гуминокериты*, которые растворяются в щелочах. В оксикеритах содержание асфальтенов повышается до 60–80% за счет конденсации смол. Появляется новая аналитическая группа — карбоиды, не растворяющиеся в органических растворителях. В оксикеритах их содержится до 40%, в гуминокеритах — от 40 до 100%. Плотность нафтида возрастает до 1,50 г/см³.

Если участок литосферы, содержащий залежи гипергенноизмененных нафтидов, погружается, последние подвергаются действию повышающихся температур и давления. В этих условиях формируется вторая ветвь — *катагенноизмененные нафтиды*. Первыми членами этого ряда считаются *асфальтиты*. Для них характерны жильные формы залегания. Формирование мощных жил асфальтитов было возможно при постепенном раскрытии трещины и постоянном подтоке в нее нефти, которая теряла легкие фракции, окислялась и постепенно проходила все стадии гипергенного изменения до асфальта, после чего наступил катагенный этап преобразования. По

Таблица 13

Состав нефтидов

(Успенский, 1955, с дополнениями)

Нафтиды	Консистенция	Элементный состав, %			Групповой состав, %				Плотность, г/см ³
		С	Н	NSO	масла	смолы	асфальтены	карбоиды	
Нефти	жидкая	84–86	12,5–14,5	0,5–4	65–100	0–30	0–5	нет	0,78–0,90
Мальты	вязкая	80–87	10,5–11,7	3–7	45–65	30–40	5–15	нет	0,95–1,05
Асфальты	твердая	78–87	9–11	5–10	25–45	30–50	15–40	нет	1,05–1,10
Оксикериты	твердая	75–80	6,5–7,5	10–20	1–5	1–5	60–80	10–40	1,15–1,25
Гуминокериты	твердая	65–75	4,5–7,5	20–30	0–2	0–0,2	0–60	40–60	1,25–1,50
Асфальтиты	твердая	76–86	7,5–10,5	5–10	5–25	5–50	30–90	0–10	1,05–1,20
Кериты	твердая	80–90	4–9	5–10	1–20	5–20	1–50	10–95	1,10–1,30
Антраксолиты	твердая	90–99	5–10	0,5–5				95–100	1,30–2,0
Озокериты	твердая	84,5–86,1	13,7–15,3	0,05–4	95–100	следы	следы	нет	0,91–0,97

элементному составу асфальтиты не отличаются от асфальтов, в групповом составе в них больше асфальтенов (до 90%) за счет уплотнения и конденсации молекул смол. Образуются также карбоиды, количество которых достигает 10%.

Следующими членами ряда являются *кериты*, по степени преобразованности среди них различают *альбертиты* и *импсониты*. Форма залегания керитов — жилы различной (иногда значительной) мощности и зернистые включения в горных породах. Кериты внешне похожи на каменный уголь и ранее нередко их описывали как “жильный уголь”. В альбертитах еще заметно содержание смол и даже масел, отмечается преобладание асфальтенов над карбоидами, в импсонитах масла и смолы играют ничтожную роль, карбоиды преобладают над асфальтенами. В элементном составе содержание углерода повышается до 90%, уменьшается содержание водорода до 4–9%. Идет процесс карбонизации нафтидов. Плотность керитов 1,10–1,30 г/см³.

Завершают катагенетический ряд *антраксолиты*. По совокупности свойств они близки к антрацитам. В элементном составе больше всего углерода (92–97%). В групповом составе масла и смолы практически отсутствуют, асфальтены еще играют незначительную роль, содержание карбоидов достигает (95–100%). Растворимость даже в самых сильных органических растворителях близка к нулю. Плотность увеличивается до 1,30–1,70 г/см³.

Продукты физической дифференциации нефти. Физическая дифференциация нефти состоит в разделении ее на те или иные группы компонентов, при этом не происходит существенных химических изменений молекулярного состава исходной нефти. К этой группе нафтидов относятся фильтраты, конденсаты, озокериты и керы.

Фильтраты формируются при миграции нефти из залежи либо за счет образования трещин и зон трещиноватости, либо при плохом качестве покрышки. Как правило, в том и другом случае мигрируют легкие компоненты нефти, смолы и асфальтены в силу своей полярности прочнее сорбируются в коллекторе. Мигрирующая нефть как бы фильтруется, освобождаясь от смол и асфальтенов, нефть осветляется, приобретает соломенно-желтый цвет, иногда становится совершенно бесцветной. В компонентном составе остаются лишь легкие фракции, часть легкокипящих масел и следы смолисто-асфальтеновых веществ. В фильтратах содержание легких фракций приближается к 100%, плотность менее 0,80 г/см³. Эти образования довольно редки и промышленных залежей не образуют. Чаше

всего фильтраты приурочены к верхним залежам многопластовых месторождений (Сураханское месторождение в Азербайджане).

При погружении участка литосферы, содержащего нефтяные залежи, в последних возрастает давление. На значительной глубине оно достигает критической величины, при которой в двухфазной системе нефть—газ происходит растворение жидкой фазы в газе, начиная с низкокипящих фракций. Чем выше давление, тем шире диапазон растворяющихся в газе нефтяных фракций. В залежи создается однофазная газовая система, такие залежи называются газоконденсатными, а флюид — *газоконденсатом*. Если здесь произойдет разгрузка давления, то растворившиеся фракции нефти снова перейдут в жидкую фазу. Это явление называется *ретроградной конденсацией*. Состав газоконденсатов сходен с составом фильтратов, в них также преобладают легкие фракции и практически отсутствуют смолы и асфальтены. В отличие от фильтратов газоконденсаты часто образуют очень крупные залежи (Варандейское месторождение, Тимано-Печорский НГБ).

Озокериты формируются в результате кристаллизационной дифференциации при раскрытии залежей парафинистых нефтей, сильно насыщенных газом. Если залежь нарушается тектоническими трещинами, то в них устремляется нефть с газом. Резкое снижение давления вызывает охлаждение системы нефть—газ, вследствие чего высокомолекулярные наименее растворимые твердые углеводороды кристаллизуются, осаждаясь на стенках трещин и в порах породы. Обычно твердые УВ удерживают на своей поверхности небольшое количество масел, смол и асфальтенов. В результате образуется воскообразный нафтид существенно парафинистого состава — *озокерит*. В зависимости от содержания масел, смол и асфальтенов консистенция озокерита может быть от полумягкой до твердой, от этого также зависит его цвет. Так, в Бориславском (Карпаты) месторождении имеются белые и почти черные разности озокерита. Остаточная часть нефти поднимается по трещинам, изливается на поверхность или пропитывает вышележащие породы, образуя над залежью так называемую “кировую шляпу” (Муратов, 1970).

В особую генетическую ветвь природных битумов, не связанных с нефтью, обособляются нефтеподобные образования — *нафтоиды*, которые представляют собой продукт термической деструкции органического вещества в условиях контактового метаморфизма. По внешним признакам нафтоиды похожи на битумы нефтяного ряда. Размеры скоплений нафтоидов небольшие, распространенность ло-

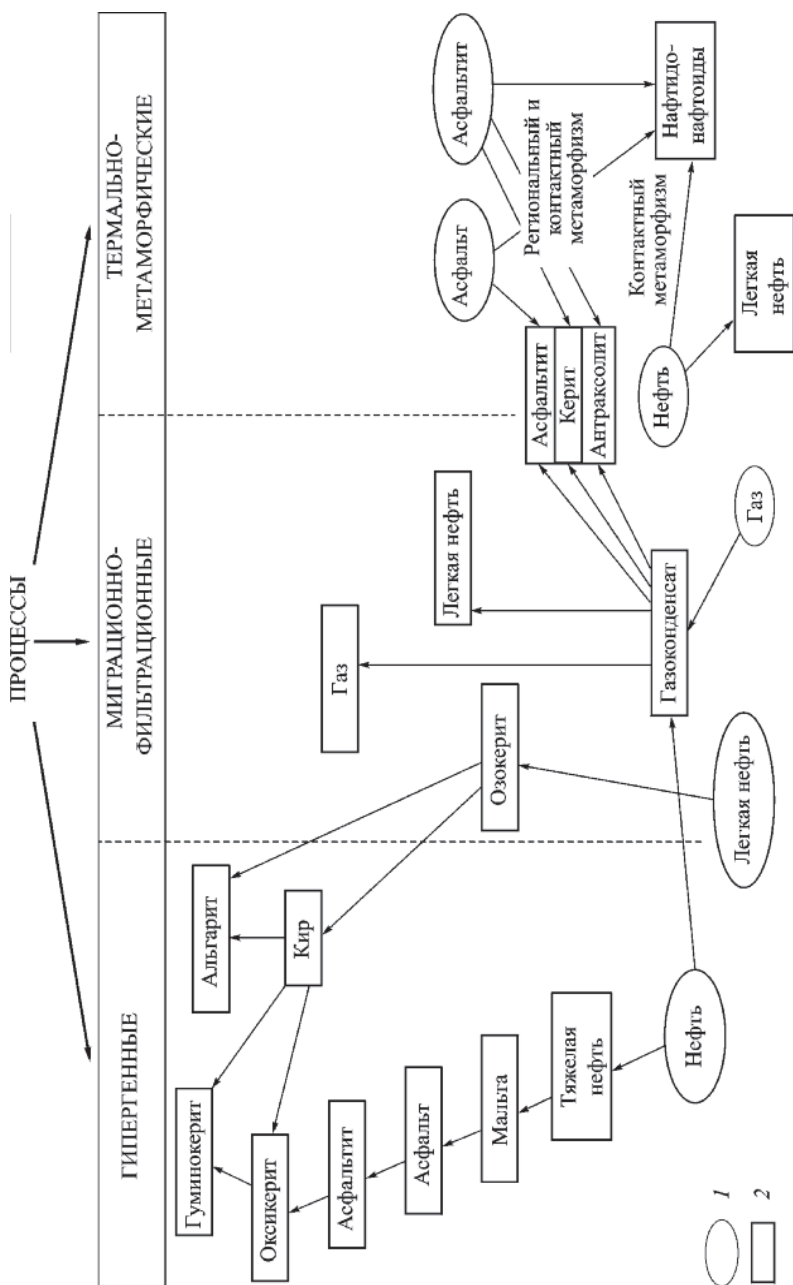


Рис. 9. Схема образования нафтидов и нафтоидов основных генетических линий битумогенеза:
1 — первичный продукт, 2 — новообразованный продукт (Баженова и др., 2004)

кальная. Они подразделяются на недифференцированные (α -нафтоиды) и рафинированные (в основном углеводородного состава) β - и γ -нафтоиды. Первые аналогичны битумам нефтяного ряда — от вязких малът до антраксолитов типа шунгита. *Шунгит* является промежуточным продуктом между аморфным углеродом и графитом, содержит кристаллическую фазу в виде тонкодисперсного графита, в его составе обнаружена одна из аллотропных модификаций углерода — фуллерен, черный с сильным полуметаллическим блеском, содержащий 93–98% углерода и до 3–4% водорода и гетероатомов. В его золе отмечаются следы ванадия, никеля, молибдена, вольфрама, цезия и мышьяка. β -Нафтоиды включают: 1) *парафиниты*, состоящие в основном из алкановых структур, аналогичные озокеритам, гатчетитам; 2) *олефиниты*, являющиеся полимеризатами непредельных УВ; 3) *элалериты* — продукты гипергенного преобразования парафинитов и олефинитов, аналогичные элалеритам нефтяного ряда. γ -Нафтоиды — *кертизитиды* — обладают полициклической ароматической структурой, все находки связаны с ртутными месторождениями, аналогов среди нафтидов не имеют.

Исследования последних лет позволили несколько изменить классификацию и выделить линию битумогенеза, связанную с дифференциацией вещества и с фазовыми переходами при миграционных процессах (Гольдберг, 1975; Баженова и др., 1979). С учетом этих данных предложена типизация нафтидов и нафтоидов, в которой с позиций формирования состава и свойств нафтидов (и/или нафтоидов) выделяются три основных генетических линии битумогенеза, отвечающие трем группам процессов: 1) гипергенных; 2) термально-метаморфических; 3) фильтрационно-миграционных (рис. 9). Соответственно этим линиям (и/или группам процессов) выделяются две генетические линии в природе: 1) первичный продукт, 2) новообразованный продукт. Генетические группы, в свою очередь, подразделяются по химическому составу на классы, причем представители разных генетических групп по химическому составу могут соответствовать одному классу (например, асфальтиты и кериты). Ряд нафтидов, объединяющий асфальтиты, кериты, антраксолиты, получил название *асфальтенитового*. Эта генетическая линия твердых нафтидов-асфальтенистов отражает многофазный процесс миграции и формирования залежей. Нафтиды этой подгруппы широко распространены в Тимано-Печорском бассейне (Усинское месторождение), в Восточной Сибири (нефтепроявления в рифейских, вендских и нижнепалеозойских отложениях).

ГЛАВА 4

ХЕМОФОССИЛИИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ГЕОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЙ

В настоящее время в нефти и органическом веществе осадков и пород идентифицировано более 1000 различных углеводородов и гетероатомных соединений, из них около 300 сохранили явную структурную связь с исходными биомолекулами живого вещества. Этот достаточно обширный химический материал позволяет объективно проанализировать геолого-геохимическую историю значительной части молекул нефти и других горючих ископаемых.

Соединения в составе современных осадков, пород и горючих ископаемых, для которых в строении молекул или их частей имеются аналоги в живом веществе, называют “biochemical fossils” (Fox, 1944) или чаще “chemical fossils” (Eglinton, Calvin, 1967), “реликтовыми” (Петров, 1968, 1974), “биологическими метками” (Петров, 1968, 1971, 1974; Эгlington, 1974), “биомаркерами”, соединениями с унаследованной структурой.

Термин “chemical fossils” переведен на русский язык как “химические реликты”, или “хемофоссилии”. Из всех перечисленных терминов “хемофоссилии” наиболее удачно отражает существо понятия в генетико-историко-геологическом смысле. *Хемофоссилии* — это ископаемые биомолекулы и их опознаваемые фрагменты, находящиеся в осадочных породах и горючих ископаемых. Хемофоссилии включают две группы соединений: углеводороды и гетероатомные соединения.

Углеводородные хемофоссилии представлены соединениями трех основных классов: алканами, циклоалканами и аренами. Важнейшей закономерностью распределения реликтовых УВ нефти является их гомологичность, т.е. эти углеводороды присутствуют в виде рядов и серий гомологов, имеющих в основе общую структурную группу. Другая важная особенность хемофоссилий — их относительно высокая концентрация в нефти, обычно значительно превышающая равновесные концентрации близких по строению изомеров.

Наиболее широко распространенными представителями второй группы хемофоссилий являются порфирины, некоторые кислород-, азот- и серосодержащие соединения, однако они пока неполно из-

учены. Кислоты с разветвленной и неразветвленной цепями, кетоны и стероидные кислоты были идентифицированы в немногих образцах осадков и нефтей. Азотсодержащие соединения (пиридины, хинолины, карбазолы) часто входят как фрагменты в состав асфальтенов и, вероятно, представляют собой структурные фрагменты алкалоидов растений. Бензотиофены и дибензотиофены, которые не имеют близких аналогов своей структуры в составе ЖВ, могут образовываться на ранних стадиях диагенеза в процессе осернения неопределенных соединений, входящих в состав липидов и липоидов (панлипоидинов) живого вещества.

Хемофоссилии находятся в составе почти всех фракций нефти, как легких и средних, так и тяжелых. В предыдущих главах приведено много структурных формул основных хемофоссилий и их предшественников в живом веществе.

4.1. Классификация хемофоссилий по степени сохранности биомолекул

Ал.А. Петров (1984) подразделяет углеводороды нефти на преобразованные, утратившие свойственные биомолекулам черты, и реликтовые. По его мнению, к реликтовым следует относить все УВ, сохранившие характерные черты строения исходных биомолекул независимо от того, присутствовали эти УВ в исходной биомассе или образовались позже из других соединений. Многие иностранные ученые особо выделяют среди хемофоссилий “биомаркеры” и относят к ним только три- (хейлантаны), тетра- (стераны) и пентациклические (гопаны, моретаны, олеанан, гаммацеран) циклоалкановые углеводороды, отводя им особое место в интерпретациях (Peters, Moldowan, 1993; Killips, Killips, 1993).

По степени сохранности структуры биомолекул среди хемофоссилий в составе нефти и ОВ можно выделить четыре генетические группы (Вассоевич, Гусева, Лейфман, 1976) (табл. 14).

Первую группу составляют неизмененные биомолекулы, представляющие собой истинные реликты. Ко второй группе относятся соединения, сохранившие без изменения углеродный скелет биомолекул, в нее входят большинство хемофоссилий. К третьей группе можно отнести соединения, представляющие собой продукты деструкции углеродного скелета биомолекул. Четвертая группа объединяет молекулы, образовавшиеся в результате синтеза нефтяных УВ из фрагментов биомолекул в процессе нефтеобразования.

Таблица 14

Классификация хемофоссилий по степени сохранности биомолекул

Генетическая группа	Характер углеродного скелета хемофоссилий	Примеры хемофоссилий
1. Неизмененные биомолекулы	Углеродный скелет сохранился без изменений	УВ — н-алканы длинноцепочечные и изопrenoидные. Кислоты — жирные, изопrenoидные
2. Соединения, унаследовавшие без изменения углеродный скелет биомолекул	Углеродный скелет сохранился без изменений, кроме отщепленных карбоксильных и метильных групп исходных биомолекул	УВ — алканы длинноцепочечные и изопrenoидные, циклоалканы (стераны и тритерпаны), арены Кислоты — изопrenoидные, стероидные Порфирины
3. Соединения — продукты деструкции углеродного скелета биомолекул и их диагенетических дериватов	Углеродный скелет является фрагментом углеродного скелета биомолекул	УВ — алканы нормальные и изопrenoидные, циклоалканы (стераны, тритерпаны и др.), арены, гибридные — нафтенно-ароматические. Кислоты. Гетероциклические азотсодержащие соединения
4. Соединения — продукты синтеза при нефтеобразовании	Углеродный скелет построен из фрагментов углеродного скелета биомолекул. Углеродный скелет включает как фрагмент деталь углеродного скелета биомолекул	Высшие н-алканы УВ — циклоалканы, арены, гибридные, содержащие: боковые цепи нормального и изопrenoидного строения; системы сочленения циклов пергидрофенантрена, циклопентанопергидрофенантрена, 1,2-циклопентанопергидрохризена, пергидропицена и продуктов их деструкции. Некоторые компоненты асфальтенов

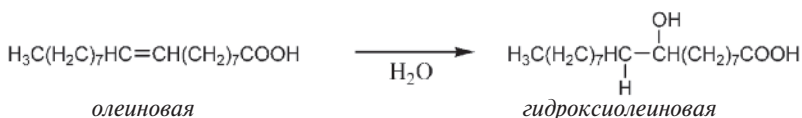
В бензиновых фракциях находятся в основном хемофоссилии третьей группы и некоторые из второй. Средние фракции включают главным образом молекулы второй, первой и четвертой групп.

Истинные реликты переходят в нефть из живого вещества, хемофоссилии остальных групп формируются из предшественников на разных стадиях литогенеза, начиная с седименто- и диагенеза, далее катагенеза и гипергенеза.

Особенности геохимической среды начальной стадии литогенеза (*седименто- и диагенеза*) заключаются в обилии воды, с которой связаны основные химические процессы преобразования биосоединений, в характерной особенности термодинамических условий — низких температурах (4–25°C). Принципиальной чертой химических процессов на начальных этапах литогенеза является сохранение углеродного скелета исходных биомолекул (исключая случаи декарбоксилирования и потери метильных ($-\text{CH}_3$) радикалов, например при образовании ароматических колец). Для этих стадий характерны в основном следующие реакции:

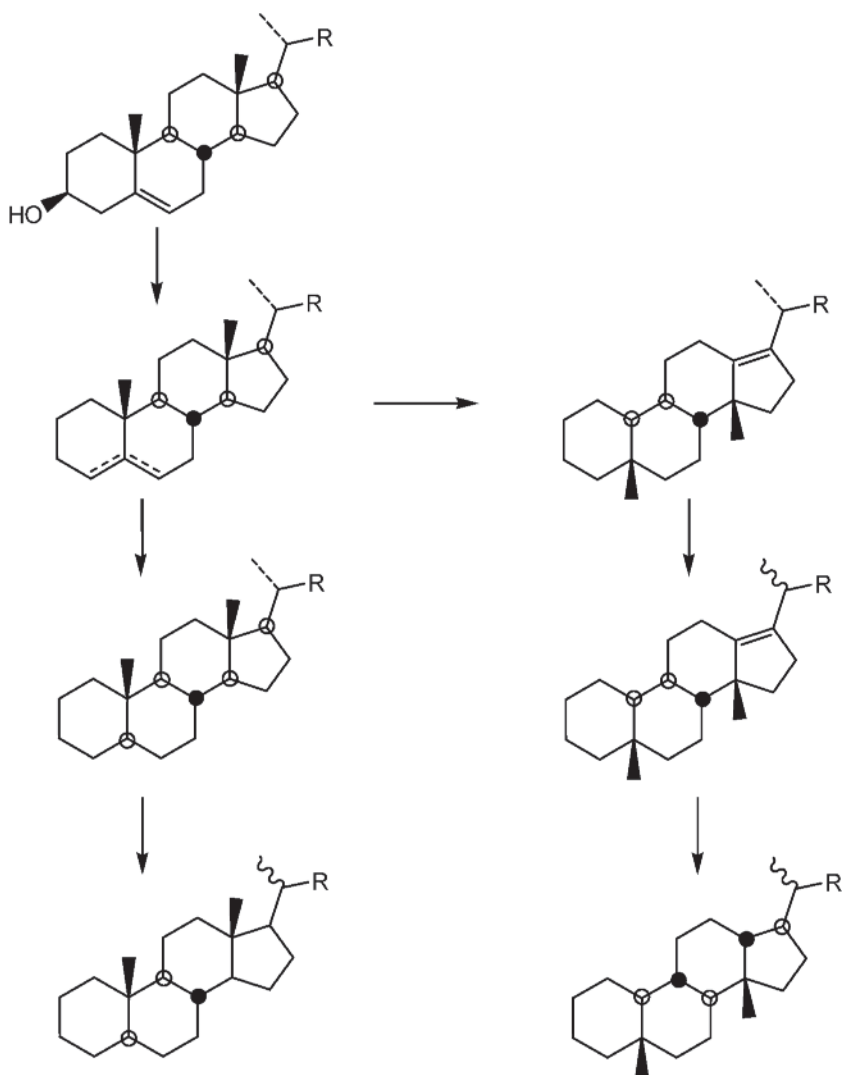
1. *Гидролиз* биомолекул, в том числе биополимеров, по сложноэфирной связи (триглицеридов кислот), гликозидной связи (углеводов) или пептидной связи (белков). В результате происходит распад биосоединений на более низкомолекулярные компоненты — свободные жирные кислоты, глюкозу или другой сахар, аминокислоты.

2. *Гидратация* биосоединений, в основном непредельных, с образованием более устойчивых к условиям осадка оксипроизводных, например оксикислот из непредельных кислот, широко представленных в природных жирах и растительных маслах:



3. *Диспропорционирование водорода* с образованием из непредельных соединений более устойчивых соединений, часто УВ, например циклоалканов и аренов из циклических терпеноидов; перегруппированных стеранов из непредельных стеренов или их кислородных производных (стеролов) в присутствии катализаторов (алюмосиликатов) (см. формулы на с. 189).

4. *Полимеризация и поликонденсация* (связанная с дегидратацией) с образованием из непредельных и гетероатомных соединений продуктов высокой молекулярной массы — геополимеров, входящих в состав керогена осадка (породы). В настоящее время в целом такие образования называются агрегатами.



На этапах *катагенеза* главными факторами среды становятся повышенные температуры ($>50^{\circ}\text{C}$) и каталитическое действие некоторых минералов в составе пород (например, алюмосиликатов), способствующее преобразованию органических соединений. Основные изменения органических соединений идут в процессе *термолиза* и *термокатализа*. Строго говоря, только на данном этапе начинается истинное нефтеобразование:

1) *деполимеризация (деструкция)* геополимеров с высвобождением кислородных производных, главным образом различных кислот;

2) *термокаталитический синтез УВ* из кислородных соединений, сохранившихся с начальных этапов фоссилизации и высвободившихся из геополимеров;

3) *деструкция и диспропорционирование водорода*, приводящее к образованию низкомолекулярных УВ при деструкции и превращении нафтенных циклов в ароматические;

4) *синтез* — “сшивание” фрагментов различных углеродных структур, продуктов деструкции, с образованием относительно высокомолекулярных соединений, в том числе смолисто-асфальтовых компонентов, а иногда просто ассоциатов, связанных друг с другом соединений без образования химических связей, как бы “слипание”.

Принципиальной особенностью химических процессов на стадии катагенеза является появление соединений с качественно новым типом (по сравнению с ЖВ) углеродного скелета, как, например, циклопентановых производных, УВ ряда адамантана и мостиковых структур, короткоцепочечных соединений, моноциклических нафтенных и аренов — компонентов бензиновых фракций, а также преобразование биостеранов и биогепанов и других биополициклических УВ в их геозаимеры.

Для стадии *гипергенеза* характерны окислительные процессы — биодеградация и химическое окисление.

При рассмотрении состава и строения углеводородов нефти ранее обращалось внимание на биологических предшественников тех или иных нефтяных УВ и гетероатомных соединений, которые уже были охарактеризованы в составе живого вещества.

4.2. Использование хемофоссилий для геолого-геохимической интерпретации

Нефть (жидкая гидрофобная фаза горных пород) представляет собой сложный многокомпонентный углеводородный раствор (“нефтяную систему”), в котором концентрации и соотношения отдельных компонентов обусловлены действием следующих факторов:

1) спецификой состава исходного ОВ;

2) условиями и способами его превращения в УВ и неуглеводородные соединения нефти;

3) формированием и концентрацией углеводородного раствора с образованием нефтяного и/или нефтегазового скопления;

4) последующими процессами воздействия на залежь различных факторов геологического и геохимического плана.

В геолого-геохимической истории нефти можно выделить два крупных этапа. Первый — дозалежный, который часто называют *предысторией нефти*. Второй — это изменения, происходящие в залежи, — соответствует *собственно геохимической истории нефти*. В последнем особо выделяются вторичные изменения, которые происходят при переформировании скоплений, изменении фазового состояния, катагенном “созревании” и гипергенном разрушении нефтяных флюидов. Реконструкция этих этапов геохимической истории основывается на информации о составе нефти на разных аналитических уровнях и в большей мере на молекулярном составе УВ и гетероатомных соединений, количество и многообразие которых, идентифицируемых в составе нефти, повышается с каждым днем благодаря развитию аналитической техники.

Закономерности качественного и количественного распределения хемофоссилий используются в прикладной геохимии для реконструкции истории формирования молекулярного состава горючих ископаемых в процессе их генерации, аккумуляции и консервации (Гусева, Лейфман, Вассоевич, 1976; Гусева, Соболева, 2003, 2004; Петров, Арефьев, 1990; Peters, Moldowan, 1993, 1994; Killops, Killops, 1993; Баженова, Арефьев, 1998; Бушнев, 1999; и др.).

Как уже отмечалось, в нефти и органическом веществе обнаружено и идентифицировано более 300 хемофоссилий, из которых около 1/3 широко используется для всевозможных геохимических интерпретаций. Ниже перечислены направления прикладной геохимии, основанные на тех или иных реликтовых УВ:

1) *корреляция*:

в системах нефть—нефть, нефть—ОВ нефтематеринских пород;

2) *реконструкция*:

типа исходного для данной нефти ОВ и условий его накопления (морские, континентальные, прибрежно-лагунные, озерные и т.п.); фациальной обстановки в седиментогенезе: накопление ОВ в карбонатных или терригенных породах, степень солености вод в данном бассейне; окислительно-восстановительной среды седиментогенеза и раннего диагенеза;

3) *определение*:

интенсивности микробиологической трансформации ОВ в диагенезе; генерации этим путем специфичных УВ; стадии катагенного

преобразования ОВ пород; степени созревания нефти; эволюции ОВ в конкретных нефтегазоносных бассейнах; степени и масштабов биодеградаци — микробиологического изменения нефти в залежах; путей и интенсивности процессов вторичной и третичной миграции нефти; геологического возраста ОВ нефтематеринских пород — “геологического возраста” нефти.

Как видно из этого перечня, биомаркеры используются во всех основных направлениях геологии и геохимии нефти и газа. Отсюда вытекает важность их изучения и использования.

4.2.1. Корреляции в системе нефть—нефть, нефть—органическое вещество нефтематеринских пород

Сопоставление по составу нефтей в пределах различных областей нефтегеологического районирования ставит целью, с одной стороны, выявить генетическое единство или, наоборот, различие нефтей разных залежей и, с другой — установить направленность изменения параметров, позволяющую реконструировать этапы геохимической истории. Сопоставление нефтей и ОВ пород необходимо для выявления нефтематеринских пород. Однако в этом случае корреляция может быть неоднозначной, поскольку в нефти имеется то, что мигрировало из пород, а в предполагаемых нефтематеринских породах — то, что осталось.

В основе упомянутых корреляций лежит выявление закономерностей в распределении биологических маркеров в природных геологических объектах, что может рассматриваться как выявление характерных для них “отпечатков пальцев”.

Сопоставление этих закономерностей обычно не представляет особых затруднений. Необходимо только учитывать возможности исчезновения некоторых биомаркеров при биодеградаци, а также на путях вторичной и третичной миграции. Кроме того, следует иметь в виду, что некоторые «биологические метки», используемые для геохимических заключений, могут изменяться под влиянием различных геологических факторов, например таких, как термическое “созревание”. Поэтому необходимо пользоваться максимально полным набором биомаркерных значений, не делая скороспелых выводов по единичным определениям.

Для указанных корреляционных построений на практике широко используются данные по распределению нормальных и изо-

алканов, особенно соединений с изопреноидной структурой, а также ациклических изопреноидов, поскольку данные УВ тесно связаны с их биологическими предшественниками в составе панлипоидинов живого вещества.

По распределению нормальных и изопреноидных алканов в нефтях, генетически связанных с нефтематеринскими породами различного возраста, можно выделить нефти, исходное органическое вещество которых образовано остатками “специфических” биопродуцентов.

Так выделены “ордовикские” нефти, в которых преобладают $C_{11}-C_{19}$ *n*-алканы и среди них “нечетные” гомологи, дополнительным диагностическим признаком является пониженная концентрация изопреноидных алканов. Вероятно, такое распределение алканов является “отпечатками пальцев” ордовикского ОБ, в котором преобладала некрома цианобактерий *Gloeticapsomorphaprisca*, характерных для ордовика (Reed et al., 1986; Foster et al., 1989; Fowler, 1992; Hoffman et al., 1987). Такие нефти впервые были изучены в ордовикских залежах, но впоследствии нефти с такими же особенностями обнаружены и в других нижнепалеозойских залежах. В Тимано-Печорском нефтегазоносном бассейне (НГБ) выделяются возрастные типы нефтей, характерные для определенных нефтегазоносных комплексов (Кирюхина, 1984, 1999; Бушнев, 1998). В Западно-Сибирском НГБ делалась попытка аналогичной типизации нефтей, но она не увенчалась успехом, поскольку состав ЖВ меловых и юрских биопродуцентов был очень близок, и к тому же в большинстве залежей существовал и, возможно, существует до сих пор подток новообразованных УВ, который нивелирует все первоначальные особенности. Картину распределения алканов в нефтях Западной Сибири в большей степени определяют вторичные факторы — миграция и биodeградация. Не удалось также по распределению алканов выделить для всего бассейна тип сингенетичной “баженовской” нефти.

Кроме часто используемых нормальных и изопреноидных алканов регулярного строения, представляют интерес и другие разветвленные алканы: метилзамещенные, нерегулярные и псевдoreгулярные изопреноиды, изопреноиды Т-образного строения и др. Наиболее информативными являются так называемые “фирменные” биомаркеры — углеводороды особого строения, характерные лишь для данного нефтегазоносного бассейна или даже для определенного стратиграфического подразделения, по которым можно

четко провести вышеуказанные корреляции. По “фирменным” биомаркерам некоторые исследователи предлагают даже определять относительный геологический возраст нефти, вернее нефтематеринских пород.

В докембрийских нефтях ряда месторождений Восточной Сибири, Южного Омана, а также в некоторых образцах ОВ пород и нефтей верхнего рифея Русской плиты (Баженова, Арефьев, 1998) обнаружены гомологические серии 12-метил- (C_{24} – C_{30}) и 13-метилалканов (C_{26} – C_{30}). Их часто называют “отпечатками пальцев” протерозойских цианобактерий. Предполагается, что источником этих УВ послужила 12,13-метилентетракозановая кислота липидов цианобактерий.

В нефтях некоторых районов Индонезии отмечается *боттриококкан* ($C_{34}H_{70}$) — изопреноидный УВ, содержащий геминальную метилэтильную группу у C-10, и его гомологи. Предшественником этих УВ является неопредельный углеводород боттриококкен, входящий в состав липоидов пресноводных бурых водорослей вида *Botryococcus*.

К числу характерных биометок относятся также *T-образные изопреноидные алканы* в ряде конденсатов Туркмении: 2,6,10-триметил-7[3-метилбутил]додекан ($C_{20}H_{42}$), 2,6,10,14-тетраметил-7[3-метилпентил]пентадекан ($C_{25}H_{52}$), 2,6,10,14,18-пентаметил-7[3-метилпентил]нонадекан ($C_{30}H_{62}$) (Воробьева и др., 1986). Предполагают, что данные УВ образовались из ненасыщенных алифатических изопреноидов того же строения, содержащихся в липоидах некоторых видов диатомовых водорослей вида *Pleurosigma* (Belt et al, 2000).

В нефтях Северо-Толькинского месторождения Западной Сибири обнаружена гомологическая серия нерегулярных изопренанов состава C_{29} – C_{39} с фрагментами “голова к голове”. Вероятно, образование этих УВ происходило путем бактериального купелирования радикалов пристана и различных регулярных изопреноидов состава C_{10} – C_{20} . Можно предположить, что это фрагменты молекул фитанильных эфиров мембран архебактерий, поскольку нефти Северо-Толькинского месторождения биodeградируемые (полное отсутствие n-алканов) и некрома бактерий могла оставить “отпечатки пальцев”.

Среди циклоалкановых хемофоссилий можно выделить характерные реликтовые УВ: 18- α (H)-олеанан, образующийся из β -амирина восков высшей растительности в нефтях Нигерии, Габона, КНР; биснорметилгопаны (состава C_{28}) в нефтях Пермского Предуралья и Калифорнии; 25-норметилгопаны в нефтях Северного

моря; гаммацеран в нефтях Китая и Припятской области, по которым также производят вышеупомянутые корреляции.

Особенно важны в этом аспекте стераны и гопаны, их относительное содержание и распределение в соответствии с числом атомов углерода в молекуле. Так, соотношение стеранов $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ в нефтях залежей каменноугольных отложений Волго-Уральского НГБ близко (Пермское Прикамье — 31:18:51; Бузулукская впадина — 27:17:56; Волгоградская обл. — 32:18:50), в то время как в неогеновых залежах Сахалина — 33:33:34.

К. Петерс и Дж. Молдован (1993) считают, что весьма надежным геохимическим инструментом для корреляции нефтей и ОВ пород является сопоставление содержания C_{27} , C_{28} , C_{29} моноароматических стероидов (рис. 10). Ароматизация терпеноидов начинается на ранних стадиях диагенеза, когда и образуются моноароматические стероиды. Их наличие предполагает, что нефти не подвергались воздействию высоких температур, иначе они трансформировались бы в триароматические УВ. Одновременное использование при корреляции нефтей треугольных диаграмм, отражающих распределение насыщенных стеранов и моноароматических стероидов, позволяет делать более обоснованные геохимические выводы.

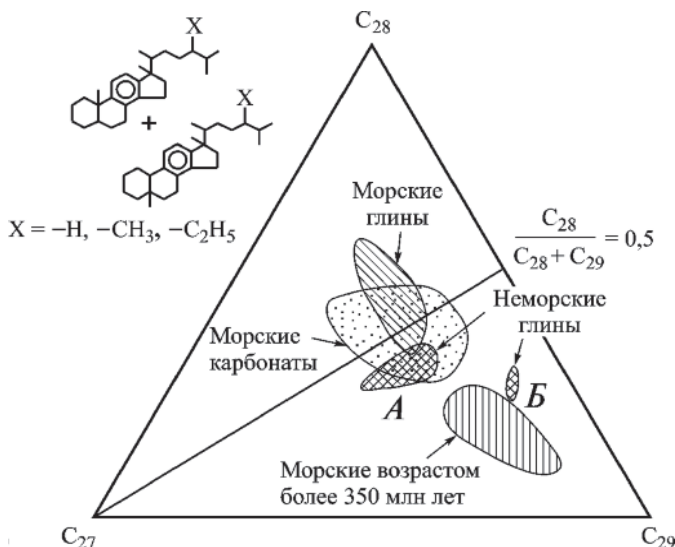


Рис. 10. Соотношения моноароматических стероидов (C_{27} – C_{29}) в нефтях, дающее информацию об ОВ нефтематеринских пород. Исходное ОВ:

А — континентальное сапропелевое, Б — континентальное гумусовое (Peters, Moldowan, 1993)

При корреляции нефтей и газоконденсатов для выявления либо генетического родства нефтей, либо влияния вторичных факторов на нефть в залежи, а также влияния миграционных процессов можно использовать данные индивидуального состава УВ бензиновых фракций. И. Эрдман и Д. Моррис предложили проводить корреляцию нефтей, используя соотношения между концентрациями пар углеводородов, близких по химической структуре и температурам кипения (Хант, 1982). Для корреляции предложено 16 пар, включая газовые гомологи метана и углеводороды с 9 и 10 атомами углерода в углеродном скелете. По данным хроматографии фракции НК–130°С можно практически использовать 10 пар, поскольку пробы нефтей перед анализом, как правило, дегазируют, а при анализе углеводороды C_9 , C_{10} полностью не идентифицируются:

изопентан / н-пентан; циклопентан / 2,3-диметилбутан; 2-метилпентан / 3-метилпентан; н-гексан / (метилциклопентан + 2,2-диметилпентан); 2-метилгексан / 2,3-диметилпентан; 3-метилгексан / 3-метилпентан; транс-1,3-диметилциклопентан / транс-1,2-диметилциклопентан; н-гептан / (1,1,3-триметилциклопентан + метилциклогексан); 2,2-диметилгексан / 2-метилгептан; (4-метилгептан + 3,4-диметилгексан) / 3-метилгептан.

Далее проводится расчет по формуле: $R = (CA_a/CA_b) / (CB_a/CB_b)$, где в числителе дано отношение концентраций углеводородов *a* и *b* для нефти А, а в знаменателе — отношение этих же углеводородов для нефти В. Если две нефти совпадают по составу, то $R=1$. При сравнении нескольких нефтей разных залежей одного месторождения или нефтей разных месторождений используется графический метод: одну нефть принимают за базовую (эталонную) и все нефти сравнивают с ней. На графике по оси ординат располагаются отношения пар УВ (1–10), а по оси абсцисс — значения этих отношений в логарифмическом масштабе. Для базовой нефти все отношения равны единице, на графике — это прямая линия, совпадающая с осью ординат, для остальных нефтей — это кривые, в разной степени отклоняющиеся от прямой (рис. 11). Для нефтей многопластовых месторождений изменение состава флюидов чаще всего происходит под влиянием процессов дисмиграции.

Сравнивать легкие нефти и газоконденсаты можно также по групповому углеводородному составу с использованием гистограмм или треугольной диаграммы, где по сторонам треугольника располагаются УВ трех основных классов (алканы, циклоалканы и арены).

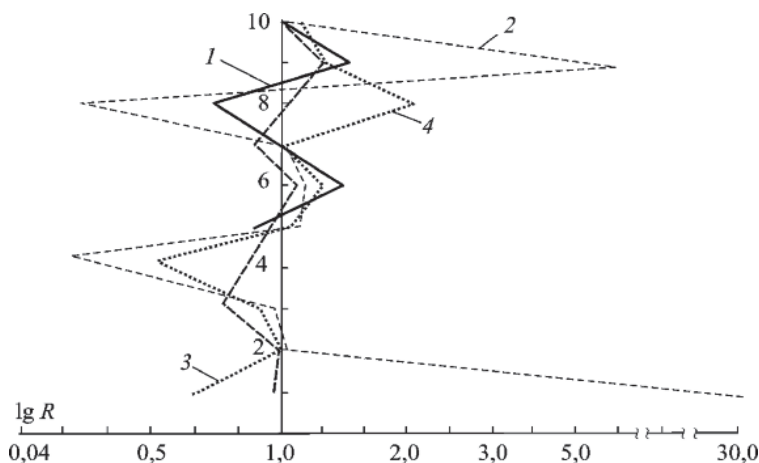


Рис. 11. Корреляция нефтей разных пластов Северо-Губкинского месторождения (Западная Сибирь) по составу индивидуальных углеводородов — C_5 — C_8 . Базовая нефть (скв. 66), пласт BC_{11} , интервал 2430—2440 м (коэффициенты указаны в тексте). 1 — скв. 57, пласт BC_{10} ; 2 — скв. 66, пласт BC_9 ; 3 — скв. 73, пласт BC_7 ; 4 — скв. 73, пласт BC_5

4.2.2. Реконструкция состава исходного для нефти органического вещества и условий его накопления

Следуя осадочно-миграционной теории образования нефти, полагаем, что основные нефтематеринские породы накапливались в субаквальных условиях либо в морских бассейнах (морья, океаны, лагуны), либо в континентальных (озера).

Часто пишут о “морском” или “континентальном” типе ОВ и соответственно “морских” и “континентальных” нефтях, хотя нужно иметь в виду преимущественное участие ОВ высших или низших растений, так как иногда в отложениях морского генезиса отмечаются остатки гумусового ОВ и, наоборот, в континентальных озерных отложениях — значительная примесь сапропелевой составляющей. Существуют критерии в молекулярном составе ОВ и нефтяных флюидов, по которым реконструируются условия седиментогенеза и типы биопродуцентов, некрома которых попадает в осадки и является предшественницей компонентов нефти.

Различие углеводородного состава нефтей, образовавшихся из “морского” и “континентального” органического вещества, связывают также и с особенностями окислительно-восстановительной обстановки на начальной стадии фоссилизации ОВ (ранний диагенез): восстановительной в первом случае и окислительной во втором.

Особенности состава липидолипоидов высших растений, фитопланктона и бактерий отражаются на составе ОВ и УВ нефтей. При геохимической интерпретации часто используется распределение н-алканов в средних фракциях ($C_{12}-C_{32}$). В зависимости от типа исходного ОВ могут преобладать либо “нечетные” УВ C_{15} ; C_{17} (остатки фитопланктона), либо “нечетные” $C_{29}-C_{31}$ (высшая растительность и/или бактерии). Максимальные концентрации н-алканов C_{29} , C_{31} связывают с составом восков высшей растительности, где содержатся как сложные эфиры высокомолекулярных спиртов и жирных кислот, так и свободные “нечетные” высокомолекулярные н-алканы. Высокая концентрация н-алканов $C_{23}-C_{31}$, а также преобладание в них “нечетных” — признак участия в исходном для нефтей ОВ остатков высших растений, т.е. признак ОВ континентального генезиса. Такое толкование не всегда однозначно, поскольку высокомолекулярные алканы и жирные кислоты характерны также для липидов ЖВ бактерий с длиной цепи $C_{10}-C_{30}$. Бактерии могут преобразовывать ОВ в седиментогенезе и на ранних стадиях фоссилизации и при этом включать в баланс ОВ осадков собственную некрому. Так, в современных хемотрофных бактериях и дрожжах УВ с длиной цепи больше C_{20} составляют 50% и выше от концентрации насыщенных УВ в липидной фракции.

Характерным признаком нефтей, образованных из ОВ морского генезиса, является преобладание н-алканов $C_{10}-C_{20}$, в то время как концентрация н-алканов $C_{21}-C_{30}$ заметно меньше. Концентрация “нечетных” алканов C_{15} и C_{17} (синтезированных водорослями или, возможно, образованных в результате декарбоксилирования C_{16} и C_{18} жирных кислот) и четных C_{22} и C_{24} выше концентрации их гомологов. В “морских” нефтях обычно также высока концентрация изопреноидных алканов $C_{15}-C_{20}$ (за исключением C_{17}) и циклоалканов, в легких фракциях характерным является значительное количество циклопентановых УВ и этилбензола.

Для определения условий седиментации и типа исходного для нефти или газоконденсата ОВ предложены треугольные диаграммы, где используются УВ бензиновых фракций ($HK-150^{\circ}C$): для одного треугольника — Σ ДМЦП, толуол, МЦГ, 2-МГ, 3-МГ, для другого — н- C_7 , Σ ДМЦП, МЦГ (рис. 12).

Существует много других способов, позволяющих оценивать тип исходного ОВ для конкретных нефтей по различным коэффициентам, базирующихся на соотношениях концентраций индивидуальных УВ как бензиновых фракций C_5-C_{10} , так и средних $C_{12}-C_{32}$ (табл. 15).

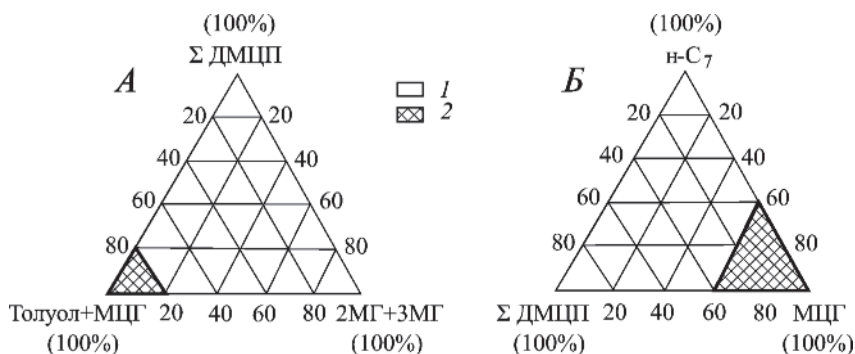


Рис. 12. Треугольные диаграммы, отражающие влияние фациально-генетических типов исходного ОВ на распределение УВ легких фракций (А — ДМЦП, толуол+ МЦГ, 2-МГ+3-МГ; Б — н-С7, ДМЦП, МЦГ):

1 — морское (сапропелевое), 2 — континентальное (гумусовое)
(Чахмахчев, Виноградова, 2002)

Эти коэффициенты были предложены исследователями нефтей разных нефтегазоносных бассейнов с разновозрастным осадочным чехлом, где нефти вероятно, имели свою, отличную от других бассейнов, геохимическую историю, поэтому для конкретных нефтей вариации изменений коэффициентов могут несколько отличаться от предложенных. По этой таблице можно проследить тенденцию изменения коэффициентов и применить ее к конкретным геолого-геохимическим условиям.

Таблица 15

Определение типа исходного для нефти органического вещества по соотношению некоторых индивидуальных УВ

Коэффициенты	Тип исходного органического вещества	
	“морской”	“континентальный”
Σаканов / Σнафтен (C6 , C7, C8)	≤ 1	> 1,5
Σциклопентанов / Σциклогексанов (C7–C8)	0,7–1,0	≤ 0,2–0,5
Этилбензол / Σксилолов	≥ 0,3	≤ 0,1
Пристан / фитан	0,5–1,5	3–15
Изо-(C19+C20) / н-(C17+C18)	0,2–1,0	0,1–0,2
Σн-(C13–C15) / Σ н-(C23–C25)	≥ 2,0	≤ 1,0
н-(C15- + C17) / 2(н-C16)	≥ 1,2	—

Дж. Кеннен и А.М. Кессоу предложили график для определения типа исходного ОВ (рис. 13). По ординате откладывается отношение $i\text{-}C_{19}/n\text{-}C_{17}$, по абсциссе — $i\text{-}C_{20}/n\text{-}C_{18}$ в логарифмическом масштабе. Квадрат по диагонали разделен пополам на две области: 1) ОВ морского генезиса, где накапливается преимущественно сапропелевое ОВ, 2) континентального, где большая доля гумусового ОВ. Внутри этих областей имеется дробное деление на типы по условиям осадконакопления. Так, морское ОВ подразделяется на мелководное морское и глубоководное, а в континентальном выделяются наземный, озерно-болотный, прибрежный и лагунный типы ОВ. Два последних типа сложены смешанным ОВ. На графике учитывается также степень зрелости нефти и/или ОВ, которая возрастает

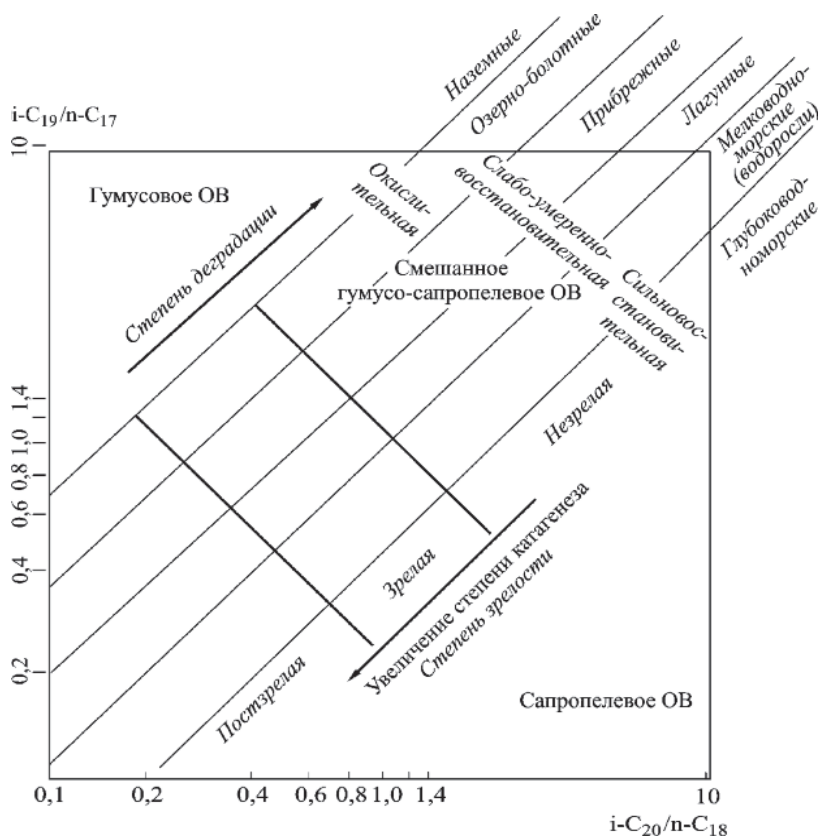


Рис. 13. Определение фациальных условий седиментогенеза и окислительно-восстановительных условий начальной стадии фоссилизации ОВ по соотношению УВ нефти и ОВ пород (график Кеннона и Кессоу)

тает к началу координат, и биodeградации, которая увеличивается в противоположном направлении.

Полициклические циклоалкановые УВ (три-, тетра- и пентациклические) также используются для определения типа исходного ОВ. Предполагается, что три-(хейлантаны) и тетрациклические (отличные от стеранов) терпаны продуцируются бактериями наряду с гопанами, однако не исключено, что они связаны и с другими источниками (Waples, Machihara, 1991). Присутствие высоких концентраций хейлантанов в тасманитах, где исходным ОВ является некрома солончатых морских водорослей *Tasmania*, может указывать на их морское происхождение (Peters, Moldowan, 1991). Следовательно, хейлантаны должны быть характерны для органического вещества морского генезиса.

Наиболее ярким признаком нефтей, образованных из морского ОВ (фитопланктон играет основную роль, зоопланктон встречается в подчиненном количестве, иногда значительная доля приходится на бентосные водоросли), является присутствие стеранов состава C_{27} , C_{28} , C_{30} (4-метил-, 24-этил- и 24-пропилхолестанов); особенно важно большое количество стеранов C_{27} и C_{30} , образующихся из непредельных стеролов динофлагеллат. Стераны C_{29} указывают на континентальный тип исходного ОВ, хотя существуют явные отклонения от этого правила. Так, в некоторых протерозойских (Пермское Прикамье) нефтях отмечается высокое (более 80%) относительное содержание 24-этилхолестана (C_{29}), источником которых не может быть высшая растительность. Кампастерол (C_{28}) отмечается в высших растениях, а брассикастерол (C_{28}) — в диатомеях, стигмастерол (C_{29}) и ситостерол (C_{29}) характерны для высшей растительности, а фукостерол (C_{29}) — для бурых водорослей. В легких фракция среди *n*-алканов доминирует *n*-гептан, среди изоалканов — 3-, 2-метилгексаны, также преобладают изомеры циклопентана (ЦП), особенно диметилциклопентаны (ДМЦП), не высокое содержание аренов, среди которых в основном алкилзамещенные изомеры бензола, реже бициклические углеводороды.

Для определения вида биопродуцентов (фитопланктон, зоопланктон, высшие растения) и условий седиментогенеза (континент, открытое море, лагуна, эстуарий) в осадочном бассейне по соотношению стеролов C_{27} — C_{29} предложена треугольная диаграмма (рис. 14).

Повышенные концентрации трициклических терпанов t_{26} относительно t_{25} свидетельствуют о накоплении исходного для нефтей ОВ озерного генезиса.

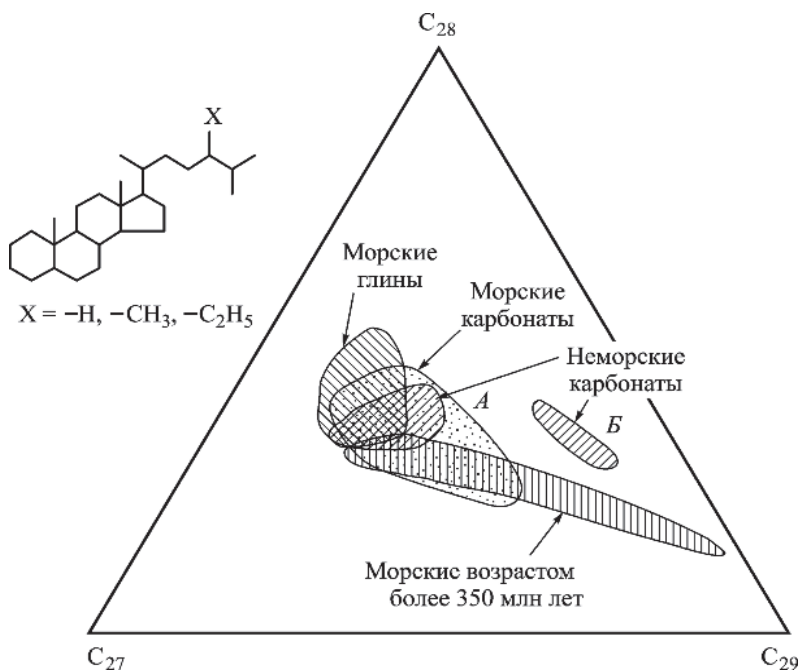


Рис. 14. Соотношение регулярных стеранов C_{27} – C_{29} в различных нефтематеринских породах:

A — глины с сапропелевым ОВ, *Б* — глины с гумусовым ОВ (Peters, Moldowan, 1993)

В то время как повышенные концентрации трициклических терпанов t_{24} относительно t_{23} связывают с глубоководными морскими условиями осадконакопления, высокие концентрации трициклических терпанов t_{28} – t_{29} по отношению к трисноргану C_{27} (T_s) свидетельствуют об участии некромы морских водорослей в накоплении органического вещества.

Углеводороды гопанового ряда в “континентальных” нефтях присутствуют, но в значительно меньших концентрациях, чем в “морских”.

В “континентальных” нефтях находится ряд характерных лишь для этого исходного ОВ биомаркеров: это прежде всего такие тритерпаны, как $18\alpha(H)$ -олеанан, дикадинан, лупан, а также дитерпеноиды кауран, бейеран, филлокладан, абиетан, пимаран и их частично деметилированные и ароматизированные аналоги. Ретен и его метильные гомологи (2-метилретен) предложены как новые биомаркеры высшей растительности (Bastow et al., 2000).

Гопаноиды, в частности бактериогопанотетрол, входят в состав мембран клеток бактерий, поэтому повышенные концентрации го-

панов C_{27} — C_{35} по отношению к стеранам указывают на существенную долю бактериальной некромы в составе исходного ОВ (McEvoy, Giger, 1985). Значения отношения Σ стеранов/ Σ гопанов отражает вклад в исходное ОВ некромы бактерий и/или фитопланктона.

Биома озерных (лакустриновых) фаций несет черты сходства как с морским ОВ, так и с континентальным. Среди характерных соединений присутствуют β -каротан, 4-метилстераны, стераны C_{28} , изопреноиды C_{20} , C_{25} , сквалан и ликопан.

В континентальном ОВ и нефтях, образовавшихся из гумусово-сапропелевого ОВ, отмечаются относительно повышенные концентрации в бензинах МЦГ и толуола. Содержание ароматических УВ (2-метилфенантрен и Σ (мета+пара)-ксилолов) в гумусовом ОВ так же повышенное. Некоторые исследователи оценивают высокое содержание алкилпроизводных нафталина как показатель гумусового органического вещества, эти соединения могут в 10 раз превышать количество фенантронов.

Органическому веществу пресноводных прибрежных лагун свойственны высокие концентрации n -алканов с преобладанием “нечетных” над “четными”, большее количество пристана, чем фитана, и гопанов, чем стеранов. Там отмечаются гомологи ботриоканана — изопреноидов со специфическим скелетом состава C_{30-34} . Никель- и ванадийсодержащие порфирины в этих отложениях полностью отсутствуют в отличие от морских бассейнов. Это наглядный пример того, что отсутствие некоторых биомаркеров может быть столь же информативно, сколь и присутствие некоторых других (Killops, Killops, 1993).

По составу хемофоссилий нефти и ОВ можно определить не только, в каких бассейнах (морских или континентальных) накапливалось исходное ОВ, но и фациальную обстановку седиментогенеза. Остановимся на “отпечатках пальцев” органических веществ морских карбонатных, кремнистых и глинистых фаций и фаций гиперсоленых лагун и озер.

Наиболее важным признаком формирования нефти из ОВ карбонатных отложений является отсутствие в ней так называемых перегруппированных стеранов (10α , 13β , 17α , $20S$ и $20R$), в то время, как в нефти, образованной из ОВ терригенных пород, присутствуют как перегруппированные ($\beta\alpha\alpha$ — диастераны), так и регулярные стераны ($\alpha\beta\beta$ — изостераны). Диастераны образуются главным образом на ранних стадиях диагенеза, а изостераны — постоянно по мере катагенетического созревания керогена. Это связано с тем, что

перегруппировка протекает лишь в ненасыщенных соединениях, имеющих кратные связи (только в стеренах или стеролах), в присутствии катализаторов, которыми являются глины (алюмосиликаты). Подобная эимеризация хиральных центров C-14 и C-20 может протекать и в насыщенных молекулах.

Как правило, для нефтей, образованных из ОВ карбонатных пород, среди изопренанов превалирует фитан над пристаном ($Pt/Ph < 1$), а среди n-алканов выше концентрации “четных” гомологов, повышенные концентрации моноароматических стероидов C_{29} , бензогопанов, гомогопанов C_{30} .

Отмечается связь ОВ карбонатных фаций с повышенным содержанием гомогопанов C_{31-35} . Для оценки фаций и обстановок диагенеза используется индекс нечетности гомогопанов $[C_{31} + (6C_{33}) + C_{35}]/(4C_{32}) + (4C_{34})$. Обычно для морских карбонатов со слабостановительными условиями раннего диагенеза индекс нечетности гомогопанов составляет 1,0; с восстановительными — повышается от 1,1 до 2,0

Кроме того, в карбонатах образуется много сераорганических соединений, по строению углеродного скелета схожих с углеводородными хемофоссилиями нефтей, которые также можно считать биомаркерами. В этих нефтях отмечается значительное преобладание бензотиофена над дибензотиофеном и равное количество метил-, диметил- и триметилдибензотиофенов (Huges, 1984). А.В. Чахмахчев, Н. Сузуки (1995) предложили выделять нефти из карбонатных нефтематеринских пород по коэффициенту 4-MDBT/фенантрен равному 4,2–8,3; из кремнистых — 0,3–1,8; из глинистых — не более 0,38.

Характерной чертой нефтей из ОВ терригенных пород является очень низкая концентрация соединений гомологического ряда бензотиофена (BT), а среди дибензотиофенов преобладают пики дибензотиофена (DBT) и его монометилзамещенных (MDBT) гомологов, а среди них — 4-MDBT.

Гиперсолёные условия очень интересны тем, что лишь немногие организмы терпимы к такой экстремальной обстановке, в связи с чем там обычно живут немногочисленные сообщества. В этих условиях могут процветать цианобактерии, поскольку их колонии (“маты”) не уничтожаются бентосными и нектонными организмами. Гиперсолёные условия благоприятны для одной из групп археобактерий — галофилов. Следовательно, вклад бактерий в осадки гиперсолёных озёр, обогащенных ОВ, может быть значительным. Некрома упомянутых бактерий меньше изменяется в подобных

условиях, чем в других седиментационных средах, так как микробиальная деятельность, включая сульфатредукцию, подавляется гиперсолесностью, поэтому отложения гиперсолесных водоемов часто имеют высокие концентрации ОВ.

Можно назвать следующие “отпечатки пальцев” ОВ гиперсолесных бассейнов: относительно высокие концентрации УВ — фитана, изопреноидов Т-образного строения, β -каротана, гопанов C_{34} , C_{35} , стеранов C_{28} , бензогопанов C_{32-35} , изопреноидных тиофенов и гаммацерана. Н-алкан C_{22} также часто имеет повышенное содержание (ten Haven et al., 1985). Считается, что гаммацеран, найденный в протерозойских отложениях, является диагенетическим продуктом тетрахиманола — тритерпеноидного спирта, который также широко распространен в современных морских осадках и, очевидно, происходит от некоторых жгутиковых или реснитчатых (простейших) организмов (ten Haven et al., 1989). Тем не менее, тетрахиманол чаще мог содержаться в липидах микроорганизмов древних отложений, возможно, выполняя ту же функцию, что и гопаноиды (мембраны клетки).

Повышенные концентрации фитана объясняются тем, что он образуется, вероятно, при деструкции фитанильных эфиров, которые входят в состав мембран клетки археобактерий — галофилов.

β -каротан найден только в древних лагунных отложениях, на основе чего предполагается, что он являлся побочным продуктом метаногенеза (Repeta et al., 1982, 1989). Трансформация каротиноидов до предельных УВ в современных осадках не происходит, так как сульфатредукция приводит к разрушению каротиноидов. Для того, чтобы до их разрушения присутствовали потенциальные предшественники β -каротана, необходимо отсутствие или ограничение сульфатредукции. Самым вероятным предшественником β -каротана является β -каротен. Исключительно высокая концентрация β -каротана в осадках соленых озер отражает изобилие вышеупомянутых подходящих предшественников в составе основных биопродуцентов и существование условий, необходимых для их сохранности в диагенезе (например, присутствие метаногенов и фактическое отсутствие сульфатредуцентов).

В противоположность ранее изложенному, наличие других каротиноидов (арилкаротиноидов) — изорениератена и его производных — является хорошим показателем сероводородных обстановок (аноксии) седиментации, поскольку подобные соединения входят в состав зеленых серных бактерий рода *Chlorobiaceae*,

живущих в условиях сероводородного заражения (Repeta, 1993, Бушнев, 1999).

Основываясь на критериях оценки палеогеографических и литофациальных обстановок формирования ОБ по составу биомаркеров, предложен графический метод реконструкции условий седиментогенеза и раннего диагенеза (рис. 15). В основу положены два соотношения: первый — дибензотиофена к фенантрону (DBT/P) и второй — пристана к фитану (Pr/Ph). Высокие значения (1–8) первого при низких (менее 1,0) второго характерны для морского карбонатообразования и восстановительных обстановок начальной стадии фоссилизации ОБ (раннего диагенеза). Низкие значения DBT/P < 1,0 при относительно повышенных значениях Pr/Ph = 1–6 типичны для морских и континентальных терригенных фаций.

По специфическим хемофоссилиям можно также дифференцировать ОБ, микробиологически интенсивно трансформированное в условиях диагенеза (чаще всего это относится к морскому ОБ). Процесс метаболизма в условиях диагенеза в отличие от биodeградации нефти в залежи не только разрушает, но и создает новые молекулы

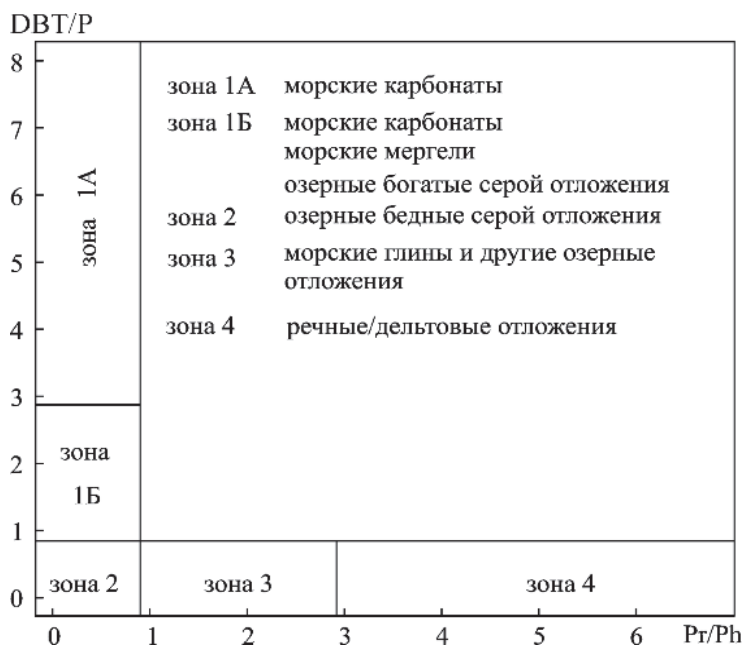


Рис. 15. График зависимости соотношений дибензотиофена/фенантрона (DBT/P) и пристана/фитана (Pr/Ph) — показателей фациальной и окислительно-восстановительной обстановки накопления ОБ (Чахмахчев, Виноградова, 2002)

углеводородов. Одним из важнейших показателей значительной микробиологической переработки ОВ архебактериями считается наличие гомологической серии высших ($C_{30}-C_{40}$) изопреноидных алканов, имеющих нерегулярное звено по типу “голова к голове”, например дифтила, дипристила и их низших гомологов. Этим же путем синтезируются и циклопентановые УВ с одним, двумя или тремя циклами, соединенными длинными изопреноидными цепями, имеющими фрагменты “голова к голове”. Все рассмотренные углеводороды входят в состав липидолипидов мембран архебактерий. Кроме этих характерных УВ архебактерии (особенно галофилы) синтезируют отдельные циклические углеводороды состава C_{21} , такие как *n*-пентадецилциклогексан и ундецилдекалин, а также осуществляют селективную C-5 циклизацию моноциклических сескви- и ди-терпенов в полициклические нафтены со скелетом тетрахинона и декадинона. Общеизвестен вклад древних бактерий (прокариот) в образование УВ ряда гопа (Петров, Арефьев, 1990).

4.2.3. Характеристика условий окислительно-восстановительной среды раннего диагенеза

Несмотря на то, что анаэробные условия благоприятны для формирования осадка с повышенным содержанием ОВ, отсутствие кислорода на всех стадиях диагенеза маловероятно. Со временем концентрация кислорода в толще воды изменяется вместе с границей аэробной и анаэробной зон. С помощью молекул-индикаторов можно получить некоторую информацию об окислительно-восстановительной обстановке в диагенезе.

Фитол является неотъемлемой частью хлорофилла высших растений и фитопланктона, включая сине-зеленые цианобактерии, из которого он высвобождается в водной толще и на начальной стадии диагенеза. Изучение диагенетической истории фитола показало, что при разных окислительно-восстановительных обстановках из него образуются разные соединения.

В относительно окислительных условиях изопреноидный непредельный спирт фитол окисляется главным образом до фитеновой кислоты, которая затем подвергается декарбоксилированию до пристена с последующим восстановлением до пристана. В случае анаэробной восстановительной среды из фитола образуется дигидрофитол (фитанол), который переходит в фитан путем дегидрирования и последующего восстановления окси-группы (рис. 16). Следова-

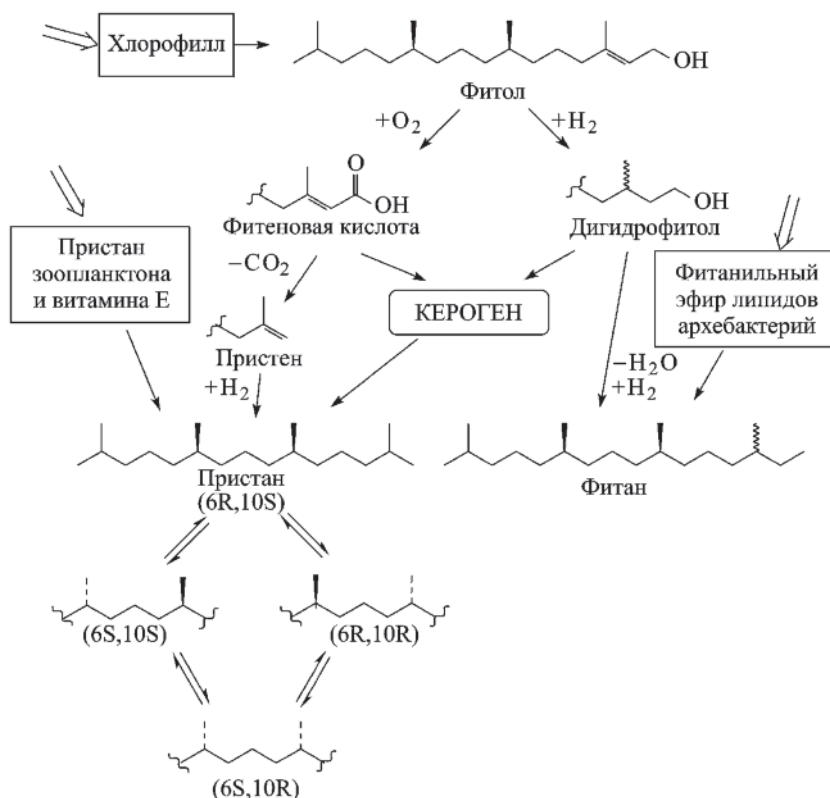


Рис. 16. Предшественники и процессы образования пристана и фитана

тельно, отношение пристана к фитану (Pr/Ph) позволяет оценить окислительно-восстановительную обстановку в раннем диагенезе.

Геохимия фитола достаточно сложна, и предложенная схема является несколько упрощенной. Например, хлорофилл может достичь осадка нетронутым, т.е. когда в результате гидролиза в аноксигенную зону высвобождается фитол, вероятным становится только трансформация его до фитана. Вдобавок к этому осталось неучтенным влияние других геологических процессов на окислительно-восстановительные условия — это и непостоянство толщины слоя кислороднасыщенного осадка, и чередование турбидитных и пелагических условий, и эффект микросред (условия в пределах двух смежных микросред могут значительно изменяться) и т.д. Более того, кроме хлорофиллов могут быть и другие источники пристана и фитана — это фитанильные эфиры метаногенов или галофилов

для фитана и зоопланктон или токоферол для пристана (рис. 16) В гиперсоленой обстановке особенно важны бактерии-галофилы, они содержат больше фитанильных эфиров, чем метаногены. Следовательно, низкое значение отношения Pr/Ph в данном случае указывает на увеличение количества солеподчиненных бактерий, а не на снижение кислородности среды.

Несмотря на вышеупомянутые ограничения использования, соотношение пристана и фитана как индикатор окислительно-восстановительных условий среды успешно работает для большого количества НМП. Однако во время катагенеза величина этого соотношения имеет тенденцию к увеличению в связи с добавлением дополнительного количества пристана из керогена. Продуцирование дополнительного количества пристана во время катагенеза отражает внедрение фитольных продуктов в кероген на стадии диагенеза (Killops, Killops, 1993).

Гомогопановый индекс ($C_{35} / \sum C_{31-35}$ гомогопаны) используется примерно так же, как и отношение пристан/фитан (Pr/Ph). Считается, что повышенные значения индекса указывают на более восстановительные обстановки в раннем диагенезе. При этом следует учитывать, что данная величина имеет тенденцию к некоторому понижению с возрастанием степени катагенетической преобразованности ОВ и нефтей.

Взаимодействие ионов металлов с органическим веществом — важный аспект диагенеза, зависящий от окислительно-восстановительного потенциала (E_h) и кислотности (pH) среды. Эти факторы контролируют состояние оксида иона металла и возможность образования металлоорганических соединений, анионом которых будет порфиновое ядро. Следовательно, соотношение металлов в нефтях указывает на условия седименто- и раннего диагенеза. Наиболее пригодны для этого два металла — никель (Ni) и ванадий (V). Большая часть этих металлов связана с высокомолекулярными компонентами нефти — асфальтенами, причем постдиагенетические процессы не влияют на соотношение никеля и ванадия. Эти металлы входят в состав порфиринов, которые с увеличением зрелости подвергаются некоторым изменениям, однако количество порфиринов обычно относительно мало и не влияет на возможность использования соотношения Ni/V .

Содержание ванадия и никеля коррелируется с концентрацией в нефти серы, как правило, повышенные содержания ванадия отмечаются в высокосернистых нефтях.

4.2.4. Определение стадии катагенного преобразования органического вещества пород, степени созревания нефти

В настоящее время большинство геохимиков приходит к выводу, что состав соединений нефти, в частности основных хемофоссилий, формируется главным образом в стадию “предыстории”, а в залежи изменения менее существенны. Тем не менее геохимики выделяют по составу и строению УВ “молодое” и “зрелое” органическое вещество и по аналогии — нефти низкой и высокой степени “зрелости” (катагенной превращенности), что основывается на особенностях строения органических молекул и их пространственной конфигурации.

Одним из главных признаков повышения степени зрелости нефти служит такой показатель, как содержание легких бензиновых фракций, т.е. концентрация низкомолекулярных углеводородов. Основная масса этих УВ образуется за счет процессов термической деструкции различных “предуглеводородов” в составе исходного ОВ и керогена, а также высокомолекулярных УВ нефтяных флюидов, т.е. требуются относительно высокие температуры, чтобы доля этих соединений стала значительной.

В групповом углеводородном составе легких фракций нефтей и конденсатов по мере увеличения степени зрелости уменьшается доля циклоалканов и увеличивается доля алканов и аренов (процесс диспропорционирования водорода). Иногда этот процесс называется “метанизацией” нефти.

Кроме изменения суммарного содержания УВ разных классов, изменяется концентрация и состав индивидуальных УВ. Отмечается, что в нефтях из высокотемпературных залежей заметную роль начинают играть изоалканы с четвертичным атомом углерода (с гем-замещением).

Если по геологической ситуации можно предположить, что не было переформирования залежи, т.е. не было вертикальных потоков — дисмиграции, “зрелость” нефти можно характеризовать **коэффициентом “метаморфизма”**, предложенным В.К. Шиманским, который может быть рассчитан для УВ с шестью и семью атомами углерода в молекуле:

$$K_{м6} = n-C_6 / \sum \text{изо}C_6 + \text{МЦП} + \text{ЦГ};$$

$$K_{м7} = n-C_7 / \sum \text{изо}C_7 + \sum \text{цикло} C_7.$$

По соотношению некоторых других углеводородов бензиновой фракции определяется степень зрелости по **коэффициентам Томпсона**:

$$T_1 = 2\text{-МГ} + 3\text{-МГ} / 1,2\text{-ДМЦПт} + 1,3\text{-ДМЦПт};$$

$$T_2 = \text{н-С}_7 / (\text{ЦГ} + 1,3\text{-ДМЦПт} + 1,3\text{-ДМЦПц} + 1,2\text{-ДМЦПт} + 1,2\text{-ДМЦПц} + 1,1,3\text{-ТМЦП}).$$

Коэффициенты “метаморфизма” и коэффициенты Томпсона имеют один и тот же геохимический смысл — возрастание концентрации н-алканов и метилзамещенных алканов с увеличением температуры в залежи. Подобным коэффициентом является также отношение этилбензола (ЭБ) к сумме ксилолов (Σ мета-, пара-, ортоксилолов): ЭБ/(Σ ксилолов), в основе которого лежит процесс изомеризации при повышении температуры. В отличие от предыдущих, он уменьшается с ростом “зрелости” нефти.

Как показатель зрелости, в большей мере в ОВ, часто рассматривают так называемый показатель “нечетности” н-алканов. Д.Т. Филлипи (1965) предлагает использовать отношение:

$$2C_{29} / (C_{28} + C_{30}).$$

Е.Е. Брей и Е.Д. Эванс (1961) ввели в практику **коэффициент CPI** (Carbon Preference Index) для углеводородов C_{24} — C_{33} :

$$CPI = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right).$$

Р.С. Скейлен, Д.Е. Смит (1970) ввели аналогичный по смыслу коэффициент, т.е. среднее для любой группы гомологов, базирующийся на изменении “нечетного—четного” преобладания EOP (Evan Odd Predominance) при возрастании молекулярного веса сравниваемых гомологов:

$$EOP = [(C_i + 6C_{i+2} + C_{i+4}) / (4C_{i+1} + 4C_{i+3})] (-1)^{i+1}.$$

Эти индексы сводятся к числовому представлению преобладания “четных” над “нечетными” н-алканами в конкретном диапазоне углеродной цепи. Они оба могут использоваться как параметр зрелости при очевидном преобладании “четных” над “нечетными” н-алканами в диапазоне C_{25} — C_{33} , образованными из восков высших растений и бактерий. Значения этих коэффициентов изначально больше 1, но с увеличением зрелости они будут стремиться к 1, что связано с появлением больших количеств вновь образованных н-алканов в том же диапазоне длины цепи без какого-либо предпочтения “четным” или “нечетным” гомологам. Однако этот метод применим не повсеместно, так как $CPI = 1$ может в равной мере представлять образец высокой “зрелости” (в пределах катагенеза) или “незрелый” образец, обедненный ОВ высшей растительности.

Как упоминалось ранее, пристан, подобно другим реликтовым УВ, не только образуется на ранних стадиях фоссилизации, но и выделяется в течение катагенеза из характерных молекул предшественника (например, фитольные цепи различных хлорофиллов, токоферол), которые были включены в структуру керогена. Поэтому в составе ОВ пород отношение количества уже образовавшегося пристана к сумме остающихся в керогене компонентов предшественника может обеспечивать информацию о “зрелости” керогена.

При пиролизе образца в лаборатории предшественники из керогена освобождаются как алкены (прист-1-ен и прист-2-ен) разрывом связей макромолекул керогена, поскольку водород не доступен для формирования насыщенного алкана (пристана) в течение этого быстрого моделирования катагенеза в лаборатории (рис.17).

Пристановый индекс формирования (PFI) рассчитывается по отношению количества пристана, сформированного в природных условиях, и двух пристенов, образовавшихся при пиролизе:

$$PFI = [\text{пристан}] / [\text{пристан}] + [\text{прист-1-ен}] + [\text{прист-2-ен}].$$

Зарегистрированные значения PFI находятся в диапазоне 0,09–0,95. Была отмечена корреляция PFI с другими параметрами зрелости ОВ пород (Goossens et al., 1988). Например, отношения между PFI и коэффициентом отражения витринита для некоторых районов Индонезии можно выразить следующим уравнением: $PFI = 2,86 (\%R^{\circ}) - 1$.

Другой молекулярный параметр “зрелости”, основанный на трициклических ароматических УВ, — **метилфенантреновый индекс** — был изучен при исследовании углей. В настоящее время он использу-



Рис. 17. Пиролитическое выделение в лаборатории алкенов (прист-1-ен и прист-2-ен) из керогена (S. Killops, V. Killops, 1993)

ется при характеристике ОВ нефтематеринских пород и иногда нефтей. Метилфенантреновый индекс рассчитывается по относительным соотношениям фенантрена (Р) и его метильных гомологов (МР).

В составе ОВ и нефти имеются пять возможных изомеров метилфенантрена: 1, 2, 3, 4 и 9-метил изомеры; все другие позиции метильных радикалов просто повторяют эти пять изомеров. 4-метилфенантрен (4-МР) — относительно незначительный компонент в нефтях (менее 1% общего количества). В 1-МР и 9-МР изомерах метильные группы находятся в положениях, где имеется некоторое взаимодействие их с водородными атомами на смежных углеродных атомах (силы отталкивания), в то время как метильные группы 2-МР и 3-МР находятся дальше от этих водородов и поэтому их взаимодействие не столь велико (рис. 18). В результате действия сил отталкивания 1-МР и 9-МР являются менее термодинамически устойчивыми, чем 2-МР и 3-МР. С увеличением температуры метильные группы становятся подвижными и, следовательно, с увеличивающейся “зрелостью” 1-МР и 9-МР в процессе изомеризации преобразуются в более устойчивые изомеры 2-МР и 3-МР. Кроме того, происходит метилирование фенантрена. Значимость этих процессов с увеличением “зрелости” характеризуется количествами различных компонентов в соотношении, обозначенном метилфенантреновым индексом (MPI-1):

$$\text{MPI-1} = 1,5 [(2\text{-МР}) + (3\text{-МР})] / [P + (1\text{-МР}) + (9\text{-МР})].$$

Значение MPI-1 увеличивается до конца главной зоны нефтеобразования (нефтяного окна), а затем уменьшается (рис. 18). Уменьшение происходит из-за потери метильных групп при более высоких температурах, очевидно, при восстановлении фенантрена.

Как индикаторы “зрелости” используются и другие соотношения метилфенантренов (MPI-2):

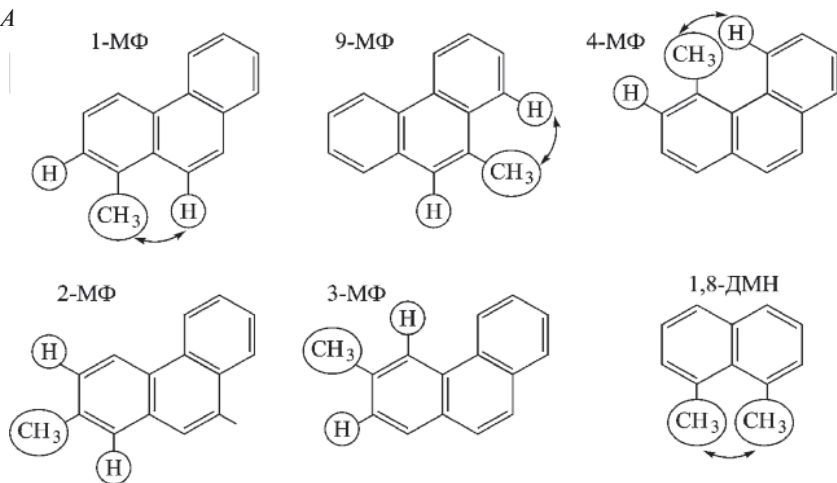
$$\text{MPI-2} = 3(2\text{-МР}) / [P + (1\text{-МР}) + (9\text{-МР})].$$

Чаще используется MPI-1. Значения MPI-2 связаны со значениями коэффициента отражения (отражательной способности — ОС) витринита для различных типов углей, поэтому стало возможным получение расчетных значений коэффициента отражения витринита (R_c) по значениям MPI-1:

$$\begin{aligned} \%R_c &= 0,60 (\text{MPI-1}) + 0,40 && (\text{для } R^o < 1,35\%); \\ \%R_c &= -0,60 (\text{MPI-1}) + 2,30 && (\text{для } R^o > 1,35\%). \end{aligned}$$

Таким образом, значения MPI-1 могут соответствовать двум различным уровням зрелости ОВ. Основываясь на данных, полученных

А



Б

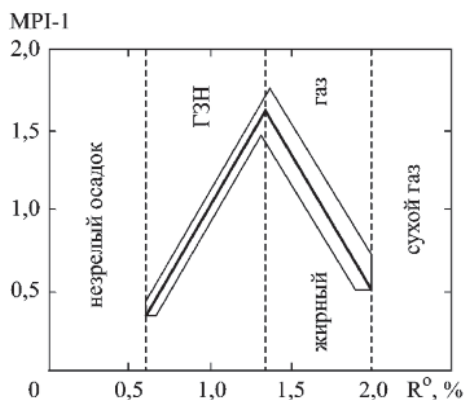


Рис. 18. Метилфенантроновые структурные изомеры, 1,8-диметилнафталин (А). Изменение метилфенантронового индекса (МПИ-1) в зависимости от изменения коэффициента отражения витринита (Б)

по другим индикаторам зрелости, можно утверждать, какой из двух уровней надо рассматривать. Следует отметить, что фациальные изменения могут неблагоприятно влиять на значения МПИ-1.

Диметилнафталиновый индекс (ДНИ) также используется как индикатор “зрелости”. Диметилнафталины — более стабильные УВ, чем метилзамещенные трициклические ароматические углеводороды. Диметилнафталиновый индекс (ДНИ) основан на уменьшении с увеличением “зрелости” отношения количества наименее термодинамически устойчивого изомера 1,8-диметилнафталина

(1,8-DMN) (рис.18) к общей сумме диметилнафталинов (DMNs). Концентрация 1,8-DMN обычно очень мала относительно других диметилнафталинов, к тому же все они, включая 1,8-DMN, могут испаряться во время выделения из-за высокой летучести, поэтому вводится логарифмический масштаб и диметилнафталиновый индекс выглядит следующим образом:

$$\text{DNI} = -\log [(1,8 - \text{DMN})/(\sum \text{DMNs})].$$

В отличие от других молекулярных индикаторов “зрелости” DNI может использоваться для всей главной зоны нефтеобразования (нефтяного окна).

Изопреноидные хемофоссилии, как алифатические, так и циклические, особенно их пространственная конфигурация, являются наиболее чувствительными индикаторами катагенетических изменений (“созревания”) ОВ и нефти. Общая направленность этого процесса заключается в превращении биоэпимеров (обычно термодинамически менее устойчивых) в обладающие большей устойчивостью геоэпимеры, т.е. катагенез (повышение температуры) приводит к пространственному изменению конфигурации биомолекул. Чаще всего для оценки зрелости нефтей используются такие циклоалкановые полициклические УВ, как хейлантаны (три-), стераны (тетра-) и тритерпаны (пентациклические) (табл. 16).

1. Хейлантаны C_{19-40} . Для трициклических терпанов — хейлантанов, содержащихся в слабо преобразованном органическом веществе, характерна $13\alpha(\text{H})14\alpha(\text{H})$ конфигурация ($\alpha\alpha$), которая в процессе “созревания” ОВ заменяется $13\beta(\text{H})14\alpha(\text{H})$ формой ($\beta\alpha$). Хейлантаны, содержащие более 25 атомов углерода, обладают изомерией *хирального* (асимметрический атом углерода) центра C-22 (R и S) в алифатическом радикале у C-14 (Farrimond et al., 1999). Изомеризация в цепи радикала так же, как и для других циклоалкановых структур, происходит при более низких температурах, чем в циклической части молекулы (возможно, уже в диагенезе).

2. Стераны C_{27}, C_{28}, C_{29} . К концу диагенеза конфигурация хиральных углеродных атомов в стерановом скелете в значительной степени схожа с той, которая наследуется от органического предшественника (стеролов), обеспечивая требующуюся степень “пологости” (наклона) клеточных мембран в молекулах. В определенных хиральных центрах стереохимия уже соответствует термодинамически наиболее устойчивой конфигурации (например, в C-8 и C-9). В положениях C-10 и C-13 водородный обмен не может изменять конфигурацию,

Таблица 16

**Коэффициенты “зрелости”, основанные на полициклических
хемофоссилиях**

Полициклические УВ	Коэффициенты, основанные на:	
	соотношении био- и геоконфигураций	RS изомерии
Хейлантаны (C ₁₉ –C ₄₀)	13α(H), 14α(H) / 13β (H), 14α(H)+13α(H), 14α(H) или αα / (βα + αα)	для УВ C ₂₅ и выше 22S / 22(R + S)
Стераны (C ₂₇ –C ₂₉) регулярные	5α(H), 14β (H), 17β (H), 20R+20S / 5α(H), 14α(H), 17α(H), 20R + 5α(H), 14β (H), 17 β(H), 20R+20S или ββ / (αα + ββ)	20S / 20(R + S)
Терпаны: олеананы C ₂₉ –C ₃₅ гопаны гопаны и моретаны	18α(H) / 18α(H) + 18β(H) или 18α / (α + β)	
	17α(H), 21β (H) / 17β(H), 21β(H) + 17α(H), 21β(H) или αβ / (ββ + αβ);	для УВ C ₃₁ – C ₃₅ 22S / 22(R + S)
	17α(H), 21β(H) / 17β(H), 21α(H) или αβ / (βα + αβ)	
УВ гопанового ряда C ₂₇ H ₄₆ (Ts и Tm)	18α(H), 21β(H) / (18α(H), 21β(H)+17α(H), 21β(H) или Ts / (Ts + Tm)	
Ароматические стероиды (MAC — моно-, TAC — триаро- матические)	TAC / (MAC + TAC)	

так как нет необходимого для процесса эпимеризации водорода, непосредственно связанного с хиральным углеродным атомом. Поэтому изомеризация ограничивается C-14, C-17 и C-20 положениями. Смесь изомеров присутствует и в C-5 и C-24 положениях, хотя 5α(H) конфигурация обычно более распространена.

Пространственная конфигурация *биостеранов* определяется как 5α(H), 14α(H), 17α(H), 20R (ααα20R). *Геостераны* (изостераны) имеют уже термодинамически более устойчивую конфигурацию: 5α(H), 14β(H), 17β(H), 20R+20S (αββ20R+20S). Соотношение между новообразованными изостеранами (αββ20R+20S) и биостераном (ααα20R) называют коэффициентом “созревания”:

$$(\alpha\beta\beta 20R+20S) / (\alpha\alpha\alpha 20R).$$

Иногда используют значения абсолютной концентрации изостеранов по отношению к сумме изо- и биостеранов:

$$(\alpha\beta\beta 20R + 20S) / [(\alpha\alpha\alpha 20R) + (\alpha\beta\beta 20R + 20S)].$$

По геохимическому смыслу обе эти величины равноценны и отличаются только численными значениями.

Изначально существуют только 20R эпимеры регулярных стеранов, которые в дальнейшем подвергаются изомеризации, формируется равновесная смесь, содержащая приблизительно равные количества 20R и 20S изомеров. Для катагенно более мягких условий, т.е. до пределов главной фазы нефтеобразования, можно использовать отношение между $\alpha\alpha\alpha 20S$ - и $\alpha\alpha\alpha 20R$ -стеранами. Связано это с тем, что в стеранах эпимеризация хирального центра в алифатической цепи (C-20) протекает легче, чем в циклической части молекулы. Это хорошо коррелируется с известным положением о том, что биологический мезопристан достаточно быстро и легко превращается в *dl*-пару. Процесс образования 20S эпимера требует более высоких температур, чем изомеризация пристана.

3. Тритерпаны C_{27-35} также поддаются влиянию процесса изомеризации в литогенезе. Диагенетическим продуктом тритерпеноидов с β -амириновым скелетом является $18\beta(H)$ — олеанан (18β), однако последующая изомеризация в C-18 положении в течение катагенеза образует равновесную смесь с преобладанием $18\alpha(H)$ эпимера (18α). Соотношение этих эпимеров также используется как показатель “зрелости”: $18\alpha / (18\alpha + 18\beta)$.

В $C_{29}-C_{35}$ гопанах в C-17 и C-21 положениях начальная конфигурация в биогопанах представлена главным образом $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ — ($\beta\beta$). Изомер $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ менее термоустойчив, чем $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ или $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, и быстро преобразуется в смесь последних двух изомеров. С увеличением температуры изомер $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ ($\beta\alpha$) почти полностью преобразуется в более устойчивый $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ — ($\alpha\beta$) изомер, благодаря чему в заключительной равновесной смеси преобладает последний.

Следует отметить, что независимо от конфигурации в различных хиральных центрах все эти компоненты обычно обозначаются как гопаны, несмотря на то что только соединения $21\beta(H)$ конфигурации являются *гопанами*, в то время как соединения $21\alpha(H)$ конфигурации называются *моретанами*. Следовательно, гопаны более термодинамически устойчивые структуры, чем моретаны, и их соотношение также является индикатором “зрелости”: $\alpha\beta / \beta\alpha$ или $\alpha\beta / (\alpha\beta + \beta\alpha)$.

Кроме того, в гомогопанах состава C_{31-35} достаточно быстро протекает эписмеризация хирального центра C-22, находящегося в алифатической части молекулы. Реакция эта приводит к равновесному отношению 22S геосписмеров (нефтяные эпимеры) и 22R биосписмеров. Сравнительное изучение конфигурационных изменений гомогопанов и гомоморетанов 22S / 22R или 22S / (22S + 22R) показало постепенное увеличение доли 22S — эпимера с возрастанием степени термической преобразованности пород.

Углеводороды гопанового ряда $C_{27}H_{46}$ со структурой $17\alpha 21\beta$ часто называют Тм (17α -22,29,30-трисноргопан), $C_{27}H_{46}$ со структурой $18\alpha 21\beta$ — Тс (18α -22,29,30-триснорнеогопан или неогопан). Отношение более устойчивого изомера Тс к менее устойчивому Тм может являться индикатором “зрелости”: Тс / (Тс + Тм). В некоторых нефтях адиантан (C_{29}) также присутствует в виде эпимеров Тс и Тм.

Установлено, что углеводороды ряда гопана достаточно устойчивы, но и на их распределение оказывают влияния различные вторичные факторы. Модельные эксперименты показали, что с ростом температур уменьшается относительная доля высокомолекулярных гомологов.

4. Моно- и триароматические стероиды. Кроме эписмеризации важным термическим преобразованием молекул является ароматизация циклоалкановых УВ. Моноароматические гибридные циклические УВ (моноароматические стероиды) образуются из стеролов в диагенезе. С ростом температуры по мере увеличения глубины залегания происходит полная ароматизация трех циклогексановых колец, обычно с потерей у C-19 метильной группы в сочленении АВ-колец. Были обнаружены очень малые количества ВС-диароматических колец, вероятно, это промежуточное звено в процессе ароматизации. Ароматизация, в отличие от изомеризации, — необратимая реакция. Изначально триароматические стероидные углеводороды не существуют, но в течение катагенеза моноароматические УВ с бензольным С-кольцом имеют тенденцию к трансформации в триароматические (рис. 19). Таким образом, соотношение моноароматических и триароматических стероидных УВ также является показателем степени катагенной преобразованности пород и нефтей: три- / моноароматические стероиды (ТА/МА).

5. Стероидные углеводороды с короткими алифатическими цепями. По мере увеличения зрелости в области главной зоны нефтеобразования (нефтяного окна) наблюдается увеличение количества стеро-

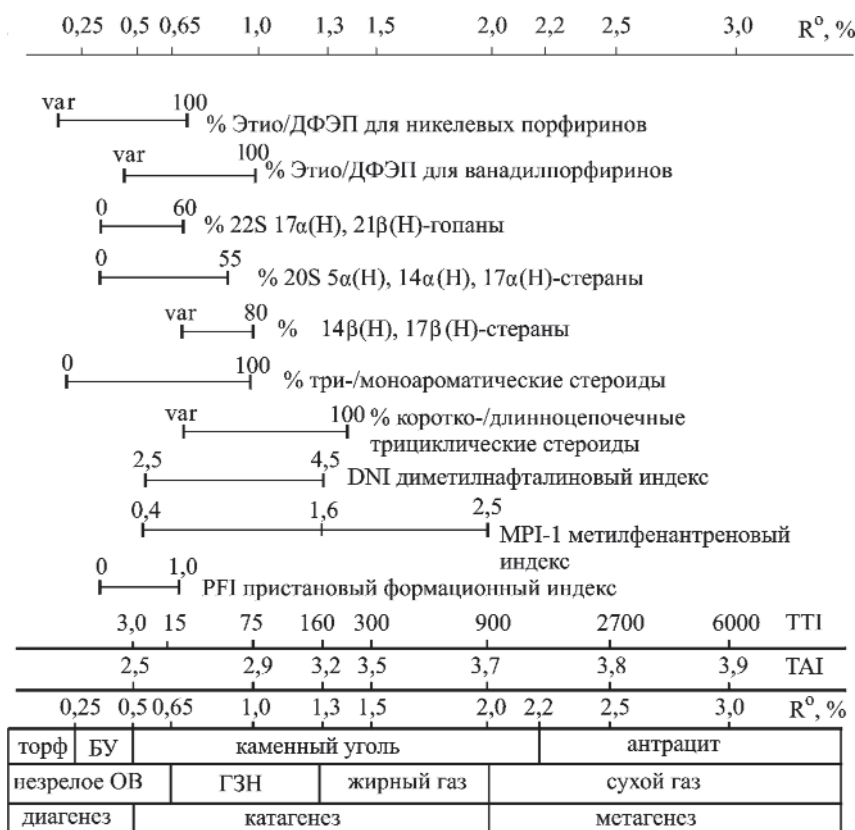


Рис. 19. Корреляция различных параметров “зрелости” нефтей и ОВ пород со стадиями катагенеза и генерации нефти (S. Killops, V. Killops, 1993)

идных углеводородов с короткой цепью (например, C_{21} и C_{22} моноароматических, C_{20} и C_{21} триароматических).

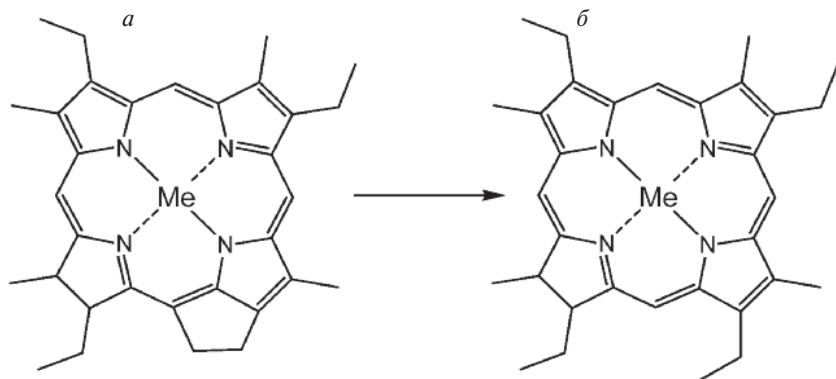
Содержание триароматических стероидов с длинными радикалами в нефтях уменьшается по мере возрастания температуры, поэтому значения показателей, включающих соотношение стероидов с короткими радикалами (ТА20, ТА21) к триароматическим УВ с длинными радикалами (ТА26, ТА27, ТА28), увеличиваются с возрастанием “зрелости”. Обычно используются следующие коэффициенты:

$$(TA_{20}+21) / (TA_{20}+21+26+27+28); TA_{20} / TA_{28} (S+R).$$

Короткоцепочечные стероиды (ТА20+21) образуются либо в результате термического “крекинга” более длинноцепочечных ком-

понентов (как предполагали ранее), либо не разрушаются при термической деструкции и поэтому происходит увеличение их концентрации относительно более длинноцепочечных гомологов. Хотя в живом веществе нет их прямого предшественника, отношение короткоцепочечных к длинноцепочечным компонентам является полезным индикатором “зрелости”. Однако это отношение в современных “незрелых” осадках, представленных различными фациями, может значительно изменяться.

6. Порфирины. Среди порфиринов в органическом веществе и нефти преобладают металло-дезоксофиллоэритроэтиопорфирины (ДФЭП — DPER или D) состава $C_{27}-C_{33}$, содержащие изоциклическое кольцо, и металло-этиопорфирины (Этио — Etio или E) с Ni^{2+} и VO^{2+} в центре порфинового ядра. С повышением температуры коэффициент Этио/ДФЭП для ванадилпорфиринов увеличивается. Это может быть следствием повышения температуры (“крекинга”), вызывающего разрушение изоциклического кольца (циклопентанового кольца, не пиррольного) ДФЭП (а), с образованием этиопорфиринов (б):



В некоторых работах показано, что относительное содержание ДФЭП уменьшается с началом ГЗН, в то время как количество этиопорфиринов возрастает соответственно количеству генерированной нефти, с максимумом в середине главной зоны нефтеобразования (Barwise, Roberts, 1984).

В заключение можно отметить, что в настоящее время разработано большое количество показателей как для определения степени катагенетической преобразованности ОВ пород, так и степени “зрелости” нефти. Однако одни показатели предпочтительны для определения стадии катагенной преобразованности ОВ, другие — степени “зрелости” нефти.

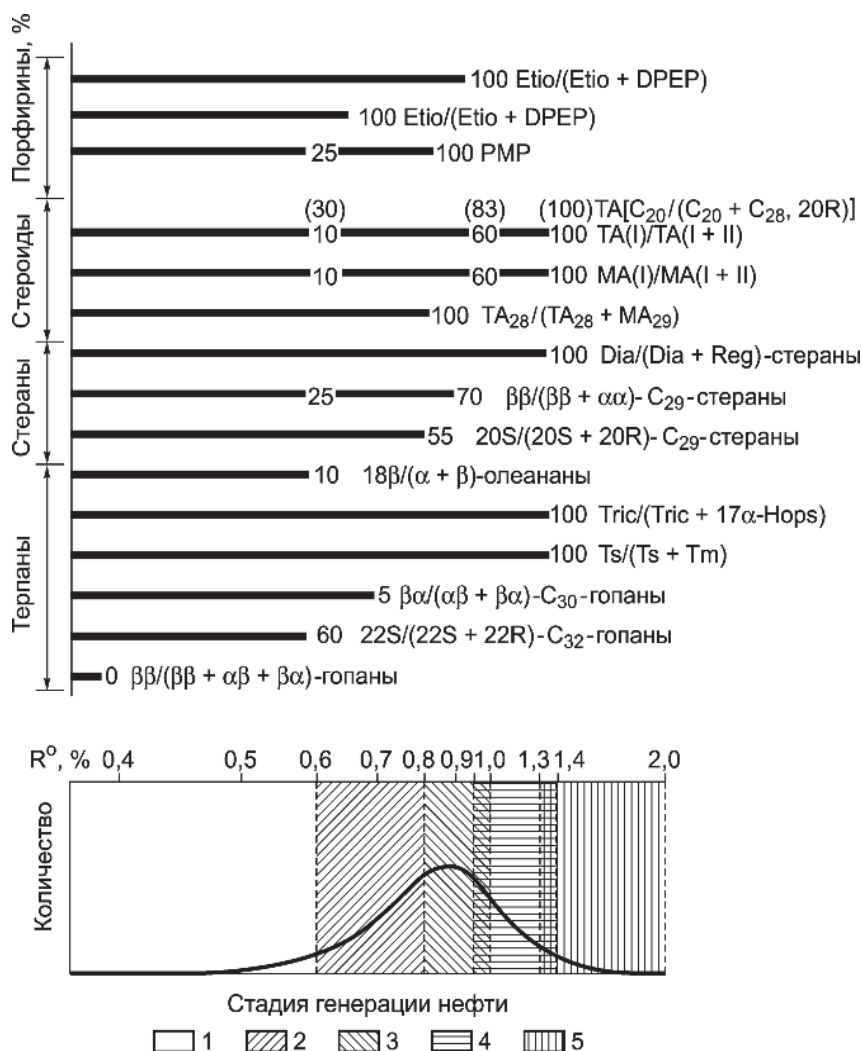
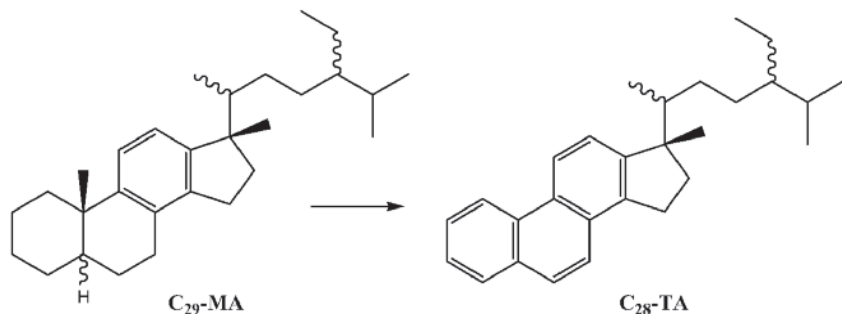


Рис. 20. Биомаркерные параметры зрелости, показывающие различную степень зрелости углеводородных флюидов и ОБ:

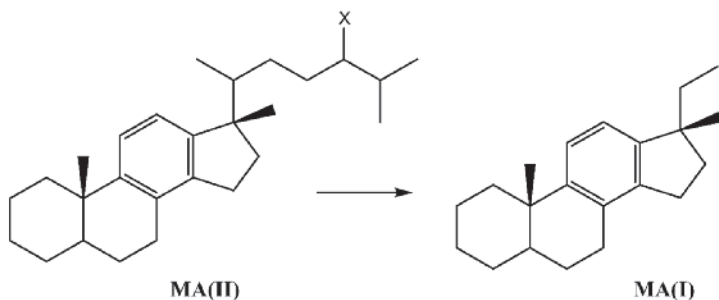
1 — незрелая нефть, 2 — ранняя стадия, 3 — пик генерации нефти, 4 — поздняя стадия, 5 — генерация газоконденсата и жирного газа (Peters, Moldowan, 1993)

Большинство используемых в нефтяной геохимии молекулярных индикаторов, отражающих стадии катагенетического преобразования органических веществ и нефтей, характеризуются количественно и рассматриваются в сравнении с геологическими показателями:

коэффициентом отражения витринита (R_0), индексом термического превращения (TAI) и температурно-временным индексом (TTI). Разные авторы используют примерно тот же набор показателей “зрелости”. Как видно из рис. 19 (Killops, Killops, 1993) и рис. 20 (Peters, Moldowan, 1993, 2005), большинство коэффициентов, предложенных для определения “зрелости”, одинаковые, но есть и различия. Например, геохимический смысл коэффициента $TA_{28}/(TA_{28} + MA_{29})$ заключается в следующем: при термическом “созревании” происходит переход C_{29} -МА в C_{28} -ТА, где у С-10, теряется метильный радикал, а С-5 становится асимметрическим атомом:

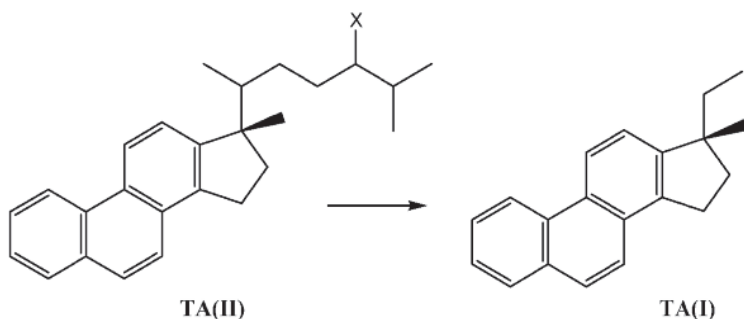


Геохимический смысл отношения $MA(I)/MA(I+II)$ — переход $MA(II)$ в $MA(I)$ путем потери боковой цепи в процессе термической деструкции, где $MA(I)$ — моноароматический стероид с длинноцепочечным радикалом, а $MA(II)$ — с короткоцепочечным:



где $R = H, -CH_3, -C_2H_5$.

Подобный переход при термическом “крекинге” происходит с триароматическими стероидами, поэтому предлагается отношение $TA(I)/TA(I+II)$:



где $R = \text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5$.

Как видно из рис. 19 и 20, большинство биомаркерных индикаторов “зрелости”, основанных на соединениях, имеющих непосредственную связь с биомолекулами (пристан, стераны, гопаны, олеананы, порфирины), работает в относительно низких стадиях преобразования пород и наиболее надежны в середине главной зоны нефтеобразования (ГЗН), за исключением отношения короткоцепочечных трициклических стероидов к длинноцепочечным и $\text{T}_s/(\text{T}_m + \text{T}_s)$. Это ограничивает их использование в поисково-разведочных работах для оценки генерационного потенциала нефтематеринских пород. Однако другие молекулярные параметры “зрелости”, основанные на распределении би- и трициклических ароматических углеводородов (MPI-1 и DNI), которые были изучены при исследовании углей, применяются в нефтяной геохимии, имеют более широкий диапазон возможностей и чаще используются.

Ранее уже акцентировалось внимание на том, что для более определенных и точных выводов по интерпретации геохимических данных молекулярного состава ОВ и нефтей необходим комплексный подход к использованию геохимических показателей. Геологические условия развития нефтегазоносных бассейнов (смена скорости погружения, высокие или низкие геотермические градиенты, кратковременные инверсии и др.) оказывают влияние на соотношения различных хемофоссилий, поэтому разные показатели часто дают неодинаковую степень “зрелости” пород и нефтей. Величина геотермического градиента влияет на некоторые молекулярные индикаторы зрелости так же, как значения коэффициента отражения витринита (отражательная способность витринита) в быстро погружающихся бассейнах с высокими геотермическими градиентами недооценивают “зрелость” ОВ пород.

Кинетика реакций “созревания” органического вещества была исследована при лабораторном моделировании, где были проанализированы многочисленные данные по различным геологическим образцам. Порядок реакции зависит от времени и температуры, поэтому ее кинетика может быть описана уравнением Аррениуса, которое определяется значениями двух величин — энергией активации ($E_{\text{акт}}$) и константой Аррениуса (частотный фактор, A). Значения этих констант различны для разных процессов (табл. 17). Они позволяют рассчитывать скорость каждой реакции для специфической температуры.

Таблица 17

**Энергия активации ($E_{\text{акт}}$) и частотный фактор (A)
для некоторых биомаркерных реакций**

(Mackenzie et al., 1984)

Реакция	$E_{\text{акт}}$, кДж/мол	A , 1/с
Изомеризация стеранов 20S из 20R	91	7×10^{-3}
Изомеризация гопанов 22S из 22R	91	$2,5 \times 10^{-2}$
Изомеризация пристана 6R,10S из 6R,10R + 6S,10S	120	$2,1 \times 10^7$
Ароматизация С-кольца моноароматических стероидов	200	$1,8 \times 10^{14}$
Генерация пристана из керогена, (PFI)	59	$2,2 \times 10^{-7}$

Очевидно, что ароматизация стеранов до стероидов намного более термочувствительна, чем изомеризационные реакции (т.е. она имеет большие значения $E_{\text{акт}}$ и A). Еще наглядней это видно на логарифмическом графике уравнения Аррениуса для стеранов и гопанов (рис. 21). Изомеризация гопанов происходит быстрее, чем стеранов, во всем диапазоне температур. В большинстве зрелых нефтей, когда достигнуто равновесие в изомеризации гопанов в С-22, изомеризация в С-20 в стеранах равновесия еще не достигла.

На рис. 22, *A* видно, что реакция ароматизации С-кольца моноароматических стероидов имеет большую температурную зависимость. При температурах выше 100°C ароматизация стероидов происходит с еще более высокой скоростью, чем изомеризация стеранов. В результате в молодых расширяющихся бассейнах с высоким тепловым потоком ароматизация может быть практически завершенной, в то время как процесс изомеризации стеранов будет находиться на ранней стадии (рис. 22, *Б*). В древних бассейнах с более умеренным тепловым потоком обе реакции проходят с приблизительно равными скоростями. Это существенно при оценке

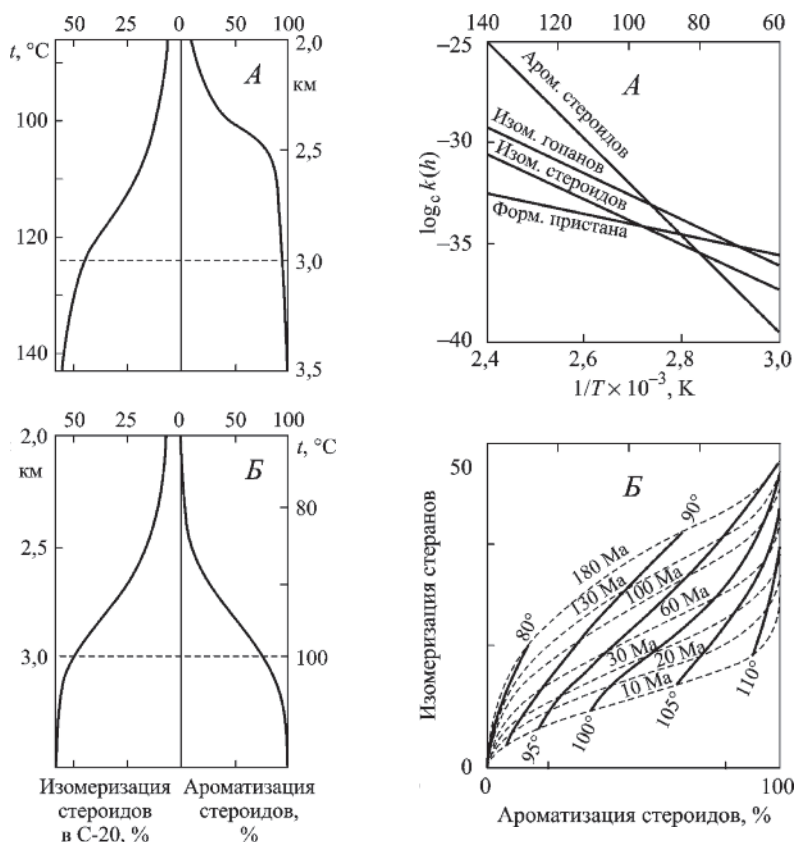


Рис. 21 (левый). Изомеризация стеранов в C-20 и ароматизация стероидов на одинаковых глубинах в нефтегазоносных бассейнах с разным геотермическим градиентом:

А — в Паннонском бассейне (геотермический градиент $> 50^\circ \text{C} / \text{км}$); Б — в Восточно-Шотландском бассейне ($30^\circ \text{C} / \text{км}$ (S. Killops, V. Killops, 1993)

Рис. 22 (правый). Графики: А — уравнения Аррениуса для изомеризации стеранов в C-20 (эпимеры R и S), гопанов в C-22 (эпимеры R и S), для ароматизации C-кольца моноароматических стероидов и для пристанового индекса формирования; Б — последовательности реакций стерановой изомеризации в C-20 и стероидной ароматизации для нефтегазоносного бассейна, испытывающего 50 %-ное расширение. Точка пересечения на графике определяет время между растяжением и последующим подъемом (пунктирные линии) и максимальную температуру до инверсии (сплошные линии) (Mackenzie et al., 1984)

максимальных температур, которые претерпели осадочные бассейны различных типов, и периодов времени, в течение которых эти температуры сохранялись.

Пристановый индекс формирования (PFI) наименее чувствителен к изменениям температуры. Кроме того, эта реакция протекает при более низких температурах (менее 65°C), следовательно, охлаждение, связанное с подъемом в бассейне, не “замораживает” эту реакцию столь эффективно. Показатели зрелости, основанные на значениях PFI, могут дать полезную дополнительную информацию в комплексе с методами, основанными на стерановой изомеризации и ароматизации (Killops, Killops, 1993).

4.2.5. Определение степени микробиального изменения нефти в залежи — биodeградации

Процесс разрушения нефти в залежи микроорганизмами, в большей степени бактериями, называется **биodeградацией**, или микробиологическим окислением нефти. Этот процесс происходит в зоне гипергенеза — анаэробными бактериями в криптогипергенной подзоне, аэробными — в идиоhipергенной.

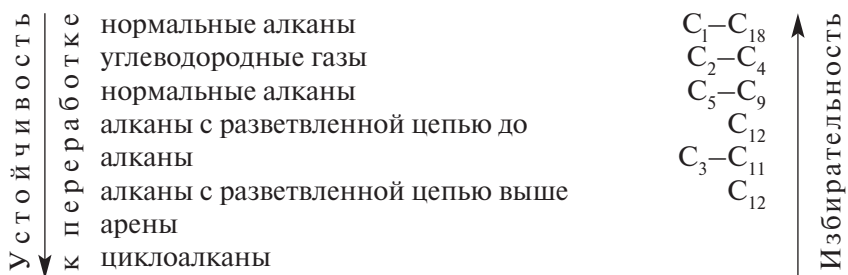
Для метаболизма аэробных бактерий в залежи необходимы следующие пластовые условия.

1. Поверхностные воды, проникающие на глубину, должны иметь температуру 20–50°C. Глубина, на которой пластовая температура 65°C (Бернс, 1975), 70°C (Филиппи, 1974), 65–80°C (Джобсон, 1979), по-видимому, является нижним пределом микробиологических процессов. Открытие бактерий на больших глубинах в океане около “черных курильщиков” (Baross, Dewing, 1983) дало возможность предположить, что некоторые организмы могут активно принимать участие в процессе деградации нефти при более высоких температурах (около 250°C), чем предполагалось ранее, но это заключение вряд ли соответствует действительности, поскольку неустойчивость биополимеров (например, белков) и мономеров (например, аденозинтрифосфатов) в живых организмах при температурах выше 110°C говорит о том, что это верхний предел температуры, при которой возможна жизнь. Некоторые анаэробные термоустойчивые археобактерии, например *Pyrodictium brocki*, демонстрируют максимальный рост при температуре в 105°C (Brock, Madigan, 1991).

2. Пластовые воды должны содержать растворенный молекулярный кислород в количестве не менее 8 мг/л.

3. Нефть должна быть свободна от сероводорода, который отравляет аэробные организмы.

Последовательность уничтожения или устойчивости УВ при биodeградации выглядит следующим образом (Перри, Сернилья, 1973):



Избирательность подразумевает следующее: любой обособленный микроорганизм, который может расти на УВ, расположенных ниже по списку, обычно растет и на соединениях, расположенных выше по списку.

Устойчивость к переработке — это количество видов микроорганизмов, которые могут расти на перечисленных смесях УВ, и уменьшается сверху вниз. Эти избирательность и устойчивость проявились при исследовании процессов микробиологической переработки как в лабораторных экспериментах (Бейли и др., 1973), так и в пределах конкретных месторождений нефти (например, Новопортовское месторождение, Западная Сибирь) (Соболева, 1979). Как видно из вышеприведенной схемы, более детально исследованы лишь алкановые УВ, а циклические рассматриваются все вместе. Нефти, находящиеся на низкой стадии биodeградации, можно выделить по соотношению n -алканов (n) и изопреноидов (i). Для этого используются следующие соотношения:

$$n-(C_{17} + C_{18}) / i-(C_{19} + C_{20}); n-C_{17} / i-C_{19}; n-C_{18} / i-C_{20}.$$

Большинство исследователей полагают, что аэробные бактерии являются основными агентами при подземной деградации нефти (Miller и др., 1977; Palmer, 1984). Анаэробные бактерии, типа сульфатредукторов, могут окислять УВ, но этот процесс происходит гораздо медленнее, чем с участием аэробов. Однако в рамках геологического времени такое различие в скорости не является существенным. Анаэробы приступают к процессу деградации нефти уже после метаболизма аэробов (Jobson и др., 1979).

В настоящее время в процессе бурного развития «биомаркерной» геохимии последовательность уничтожения бактериями хемофоссилий нефти представляется следующим образом: нормальные алканы, изопренаны, изостераны, диастераны, гопаны (в зависимости от вида бактерий и пластовых условий), ароматические стероиды (Chosson и др., 1992; Moldowan и др., 1992).

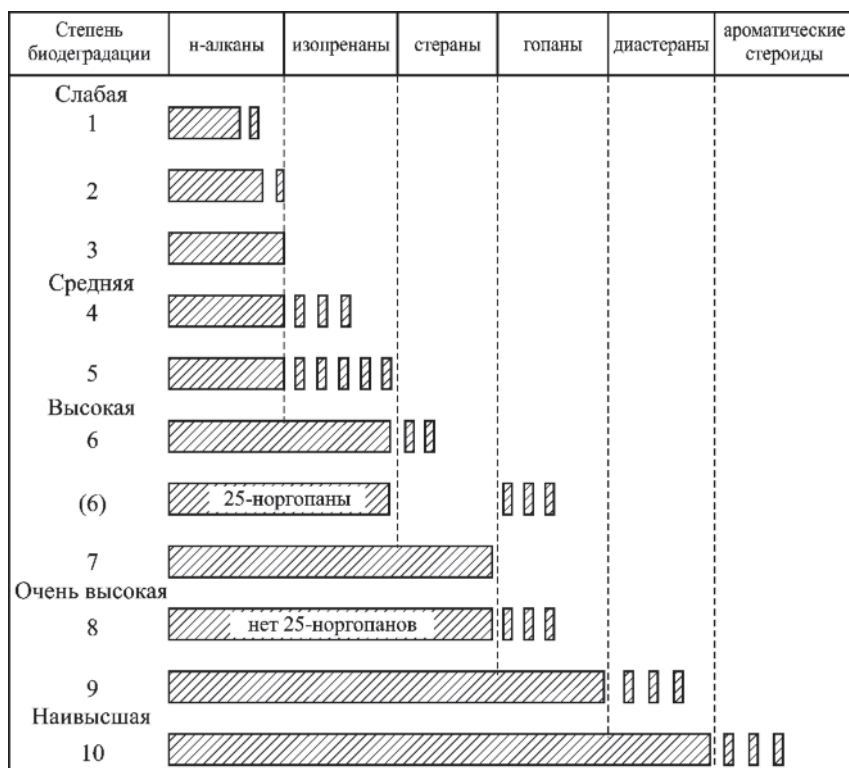


Рис. 23. Шкала изменений состава “биомаркеров” при “пошаговой” биодegradации нефти (Peters, Moldowan, 1993)

Петерс и Молдован (1993) предложили для оценки степени биодegradации нефти более широкую шкалу изменения “биомаркеров” процесса микробиологического разрушения нефти. Шкала основана на относительном преобладании в биодegradированной нефти различных типов УВ (рис. 23). Эту шкалу следует использовать осторожно, поскольку предложенная последовательность изменения составляющих компонентов не всегда выполняется. Например, в некоторых высокобиодegradированных нефтях отмечается существенное изменение гопанов до уничтожения всех стеранов, хотя гопаны считаются более стойкими к биодegradации, чем стераны. Второй пример — смешивание нефти в резервуаре может приводить к высоким концентрациям н-алканов, изопреноидов и наличию в той же нефти деметилированного гопана (25-норгопан) — показателя высокой степени биодegradации (о. Барроу, Западная Австралия).

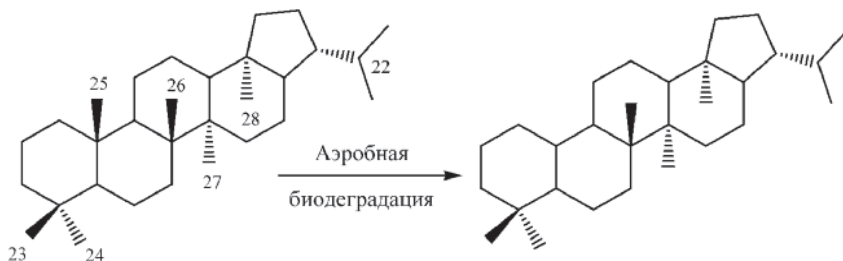
Следующая “пошаговая” последовательность описывает общий порядок восприимчивости различных классов хемофоссилий к биодegradации:

1. Легкие (по молекулярному весу) нормальные алканы более подвержены биодegradации, чем их гомологи с высоким молекулярным весом.

2. Пристан (C_{19}), фитан (C_{20}) и другие нециклические изопреноиды полностью разрушаются до начала изменения в полициклических биомаркерах. Пока нет изданных работ о биодegradации длинноцепочечных изопреноидов ($> C_{20}$).

3. Стераны удаляются из нефти при биодegradации лишь после полного разрушения изопреноидов с C_{15} до C_{20} и прежде или после гопанов, в зависимости от условий в залежи. Эпимеры стеранов разрушаются в следующем порядке: 20R, 20S, 20R, 20S, диастераны, начиная с изомеров C_{27} , далее C_{28} , C_{29} , C_{30} . Например, C_{27} 20S может практически отсутствовать, в то время как C_{29} 20S остается еще неизменным.

4. Когда 25-норгопаны присутствуют, биодegradация 17 (H)-гопанов происходит по схеме от C_{27} до C_{35} . Подобно 20R эпимерам стеранов, 22R эпимеры 17, 21 (H)-гомогопанов более восприимчивы к микробиальному распаду, чем тритерпаны в S конфигурации. 22R-гомогопаны более стойкие к дegradации, чем 20R эпимеры стеранов. Однако относительная устойчивость гомологов гопанов к биодegradации остается спорной. Например, лабораторные исследования, проведенные Гудвиным и др. (1983), показывают, что в ряду C_{29} – C_{33} высокомолекулярные (C_{33}) гомологи гопанов быстрее начинают разрушаться, чем низкомолекулярные (C_{29}). Наоборот, другие исследования свидетельствуют о том, что более низкомолекулярные гомологи быстрее подвергаются биодegradации (Williams и др., 1986; Lin и др., 1989; Peters, Moldowan, 1991). 17 21 (H) — гопаны разрушаются быстрее моретанов (17 21) с предпочтительным первоначальным удалением более высокомолекулярных гомогопанов:



5. Когда 25-норгопаны отсутствуют, биodeградация гопанов начинается с более высокомолекулярных гомологов по схеме: от C_{35} , C_{34} до C_{27} . Эпимеры 22R раньше, чем 22S. 25-норгопаны (10-десметилгопаны) характерны для многих, но не для всех значительно биodeградированных нефтей. Эти УВ, по-видимому, появляются в результате бактериального удаления метильной группы в позиции С-10 в регулярных гопанах. Ранее предполагалось, что 25-норгопаны изначально присутствуют в некоторых нефтях в низких концентрациях, но этого не наблюдается, пока 17 (Н)-гопаны не удаляются при значительной степени биodeградации (Chosson и др., 1992). Так, в биodeградированной нефти месторождения Русское (Западная Сибирь) наблюдается ряд $C_{26}-C_{34}$ 17 (Н)-25-норгопанов, что сопровождается почти полным отсутствием $C_{27}-C_{32}$ 17 (Н) — гопанов, а более высокомолекулярные гомологи $C_{33}-C_{35}$ 17 (Н) присутствуют, но их концентрации возрастают с C_{33} к C_{35} . Вероятно, в залежах существуют два пути биodeградации нефти: 1) 25-норгопаны начинают формироваться до изменения стеранов; 2) стераны изменяются до гопанов, но 25-норгопаны не образуются. Относительная степень биodeградации стеранов и гопанов, по-видимому, зависит от различных факторов, включающих тип биodeградации, условия среды в залежи и видов бактерий.

6. Диастераны наиболее стойкие среди стеранов к биodeградации. Исследования нефтей показали, что полное разрушение $C_{27}-C_{29}$ изостеранов происходит прежде, чем начинается разрушение диастеранов. Биodeградация идет по схеме: от C_{27} , C_{28} , C_{29} и начинается, так же как в других УВ, разрушением 13, 17 (Н)(20R) эпимеров и заканчивается 13, 17 (Н)(20S). Вероятно, стойкость диастеранов к биodeградации обусловлена тем, что сначала бактерии включают в метаболизм биологические структуры, а диастераны образуются в диагенезе. То же самое относится к S и R эпимерам.

7. Биodeградация ароматических стероидов редка. $C_{20}-C_{21}$ короткоцепочечные триароматические стероиды (ТА) первыми из ароматических УВ включаются в процесс биodeградации, но это заключение не совсем верно, так как возможно, что уменьшение их количества связано не только с биodeградацией, но и с вымыванием водой (Wardrop и др., 1984). Предпочтительна деградация эпимеров 20R, чем эпимеров 20S моноароматических стероидов (МА). Низкий молекулярный вес ($C_{21}-C_{22}$) короткоцепочечных МА-стероидов делает их более стойкими к биodeградации, чем их тяжелых гомологов. Таким образом, биodeградация идет по схеме: $C_{20}-C_{21}$ ТА (вымывание водой?), $C_{27}-C_{29}$ 20R МА, $C_{27}-C_{29}$ 20S МА, $C_{26}-C_{28}$

20R TA, C₂₁–C₂₂ MA Эти результаты подтверждаются лабораторными экспериментами (Wardrop и др., 1984).

8. C₁₉–C₄₀ трициклические терпаны (хейлантаны) являются высокостойкими к биодegradации, “выживающими” даже при уничтожении гопанов (Reed, 1977; Seifert, Moldowan, 1979).

9. 18 (H)-олеанан устойчивее к биодegradации, чем гопа́ны.

10. Гаммацеран — один из самых стойких к биодegradации.

11. Порфирины являются высокостойкими к биодegradации. Было продемонстрировано, например (Barwise, Paik, 1983), что не биодegradированные и высоко биодegradированные генетически родственные нефти почти одинаковой степени зрелости показывают сходные распределения порфиринов.

Таким образом, C₁₉–C₄₀ трициклические терпаны, 18 (H)-олеанан, гаммацеран и порфирины могут использоваться при сравнении высоко биодegradированных нефтей, в которых уже нет ни стеранов, ни гопанов, а также для определения степени “зрелости” этих нефтей.

Подробнее было изучено (Machel, Foght, 2000) уничтожение бактериями моно- и бициклических циклоалканов, моно- и бициклических ароматических УВ. По последовательности уничтожения бактериями УВ разных классов и структуры предложены уровни биодegradации (табл. 18).

Как видно из табл. 18, моноциклические нафтенy и арены уничтожаются в нефти на третьем уровне биодegradации, когда в нефти еще сохраняются изопреноиды. Последними из УВ бактерии включают в свой метаболизм диастераны и ароматические стероиды, что соответствует крайней степени биодegradации.

4.2.6. Определение путей и интенсивности процессов вторичной и третичной миграции нефти

Процессы миграции нефти больше всего отражаются на составе УВ бензиновых фракций. В настоящее время однозначное фиксирование процессов вторичной миграции затруднено, так как критерии миграционных изменений одновременно являются показателями и других геохимических процессов. Давно отмечено, что изоалканы при миграции опережают n-алканы, в то же время с увеличением пластовой температуры с глубиной (возрастание зрелости) количество n-алканов увеличивается. На многозалежных месторождениях Западной Сибири было отмечено, что в зонах дизъюнк-

Таблица 18

Изменение молекулярного состава нефтей с увеличением уровня аэробной биodeградации*(Machel, Foght, 2000)*

Уровень биodeградации	Углеводородные индикаторы уровня биodeградации	Описание уровня биodeградации
0	Нефть с высоким содержанием парафинов	Отсутствует
1	Содержание н-алканов C_5-C_{15} снижено	Незначительная
2	90% н-алканов C_5-C_{15} удалено	Слабая
3	Алкилциклогексаны и алкилбензолы удалены. Содержание изоалканов (включая изопренаны) снижено	Умеренная
4	Изопrenoиды и метилнафталины удалены. Ароматические УВ уменьшаются по мере увеличения молекулярной массы и замещения алкилов	Умеренная
5	$C_{14}-C_{16}$ бициклические циклоалканы удаляются	Интенсивная
6	Более низкомолекулярные стераны удалены, высокомолекулярные — изменены, 25-норгопаны сформированы	Сильная
7	Все стераны удалены, 25-норгопаны в больших концентрациях	Сильная
8	Гопаны изменены	Очень сильная
9	Гопаны удалены, диастераны изменены	Жесткая
10	Диастераны и трициклические терпаны удалены. Ароматические стероиды изменены	Крайняя степень

тивных нарушений и/или трещиноватости пород возрастает значение отношения пристана к фитану, что может быть следствием некоторого опережения перемещения пристана по сравнению с фитаном при миграции в газовой фазе, поскольку их физические свойства несколько отличаются (Гусева и др., 1990).

В основе используемых в настоящее время индикаторов миграции лежит представление о том, что перераспределение при миграции состава УВ и среди них биомаркеров происходит за счет геохроматографии, при которой различные ароматические УВ (в силу

своей слабой полярности) и высокомолекулярные УВ других классов сорбируются в первую очередь. Поэтому в процессе миграции происходит увеличение отношений алифатические/ароматические УВ; н-алканы / циклоалканы; три-/моноароматические стероиды; три-/пентациклические терпеноиды. Поскольку наиболее распространенные из предложенных индикаторов миграции: отношение $20S/(20R+20S)$ и $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ регулярных стеранов $C_{27}-C_{29}$, $22S/(22R+22R)$ гопанов $C_{31}-C_{35}$, гопаны / Σ (гопаны+моретаны C_{29} , C_{30}) — являются одновременно и показателями зрелости нефти, в ряде случаев кажущаяся зрелость нефтей приводит к неверным суждениям о степени ее миграции. И наоборот, миграция флюидов, если ее не учитывать, может привести к завышенным значениям зрелости нефтей. Было установлено, что из всех пентациклических хемофоссилий лучше, чем гопаны, сорбируется гаммацеран, в связи с этим для оценки степени миграции было предложено использовать изменение отношения гаммацеран / $17\alpha(H)$ -гопан C_{30} , тем более что оно не зависит от степени зрелости нефти или ОВ (Петров, Арефьев, 1990).

Исследования М. Ли, Е.Б. Фролова, Н.А. Касьянова (1994) показали, что в процессе миграции происходит фракционирование нефтяных карбазолов, наиболее показательно изменяется отношение 1-метил / 2-метилкарбазол.

Как видно из изложенного материала, успехи молекулярной геохимии продвинулись далеко вперед, и ее достижения плодотворно используются в нефтегазовой геологии в комплексе с геологическими исследованиями.

Из предложенного обзора методов интерпретации данных о молекулярном составе нефти можно понять, что информация о концентрации и распределении отдельных соединений или их групп в ее составе позволяет строить заключения о сходстве или различии нефтей в современных залежах и/или в прошлом, реконструировать геолого-геохимическую историю нефтяных залежей, фиксировать пути перемещения нефти с сохранением или изменением ее фазового состояния. Дальнейшее осмысление и выявление фундаментальных закономерностей в области нефтяной геохимии поможет, с одной стороны, познать новые законы природы, а с другой, окажет помощь в поисково-разведочных работах.

ГЛАВА 5

ТВЕРДЫЕ ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ

*И*сходным веществом для твердых горючих ископаемых, к которым относятся угли и горючие сланцы, является живое вещество (ЖВ) растений как высших, так и низших — водорослей. Из концентрированной формы остатков высшей растительности в процессе литогенеза формируется *ряд гумусовых углей*, из концентрированной формы остатков водорослей — *сапропелиты*. Зольные разновидности невысоко преобразованных сапропелитов называются *горючими сланцами*. В процессе метаморфизма и тот, и другой ряд завершает *графит*.

В состав ЖВ высших растений входят четыре группы компонентов: углеводы, белки, панлипоидины (липиды и липоиды) и лигнин. В водорослях лигнин отсутствует. Эти компоненты и являются основой концентрированного ОВ твердых горючих ископаемых. Особый интерес представляет лигнин, поскольку он составляет более 25% состава ЖВ высшей растительности, устойчив относительно других компонентов ЖВ к биохимическому воздействию в восстановительных условиях и содержит ароматические структуры, которые преобладают в каменных углях.

5.1. Торф

Ряд гумусовых углей начинается с торфа, который формируется в диагенезе. Торф — порода биогенного происхождения, образовавшаяся в результате накопления в разной степени разложившихся растительных остатков в условиях избыточной влажности и затрудненного доступа воздуха (Муратов, 1970). Содержание минеральных компонентов в торфе не превышает 50%. Если влажность небольшая и условия субаэральные, то торф не образуется, а происходит тление растительной массы и окисление до углекислого газа, что часто наблюдается в лесах.

По определению Г.Л. Стадникова (1937) «...стадия торфа характеризуется присутствием химически неизменных или же измененных очень мало форменных элементов растений (стебли, листья, корни) в основной аморфной, иногда пластической массе, представляющей собой продукт глубокого изменения растительного ма-

териала». Эта аморфная масса называется *гумусом*, а процесс его образования — *гумификацией*. Образование гумуса — следствие микробиальной деятельности, поэтому торфяную стадию называют биохимической гумификацией. Гумус состоит из соединений, обладающих биохимической стойкостью, содержит в себе остатки исходной растительности, продукты распада и биохимического синтеза. По содержанию гумуса различают торфы разной степени разложения ($R\% = \text{гумус/неразложившиеся остатки растений}$): низкой ($R < 20\%$), средней (20–35%) и высокой (более 35%). Чем больше целлюлозы в составе растений торфообразователей, тем ниже степень разложения, так как в первую очередь разрушаются углеводы (табл. 19). Количество целлюлозы в торфе разной степени разложения колеблется от 0,6 до 12%.

Таблица 19

**Соотношение степени разложения и количества целлюлозы
в исходных растениях**

Виды торфов	Моховые	Травяные	Лесные
R, %	15–20	25–30	45–55
Количество целлюлозы в исходных растениях, %	15–18	около 35	45–50

В виде торфа аккумулируется менее 20% отмершей растительности. Средняя скорость накопления торфа — около 1 мм в год. Самые древние ископаемые торфы отмечаются в межледниковых отложениях, их возраст датируют в 10–12 тыс. лет.

По внешнему виду торф представляет собой неоднородную массу, неравномерно окрашенную от коричневого до черного цвета. Торф сильно обводнен, его влажность 60–80%. Часть воды может быть отжата, а часть, связанную в виде коллоидных растворов, отжать весьма трудно. Торф гигроскопичен и хорошо впитывает влагу. Сухое вещество торфа состоит из не вполне разложившихся морфологически различных остатков растений и бесструктурной массы — продукта разложения растительных тканей.

Торфы образуются в болотах разного морфологического типа: 3 типа болот и 3 типа торфов — *низинные*, *переходные* и *верховые*. Болота подразделяются по геоморфологическому признаку. От положения болота в рельефе зависит его питание и гидрохимические свойства вод, минерализация, а от этого — виды растительности, т.е. ее ботанический состав.

Низинные болота питаются атмосферными осадками, грунтовыми и поверхностными водами. За счет этого воды низинных болот богаты минеральными солями (190–200 мг/л), рН среды 7–8, т.е. воды слабощелочные, что определяет высокую биопродуктивность низинных болот.

Питание верховых болот осуществляется в основном за счет атмосферных осадков и частично верховодки, в водах мало минеральных солей (40–60 мг/л), среда кислая, что препятствует жизнедеятельности растительности.

В переходных болотах в зависимости от положения в рельефе могут преобладать признаки низинных либо верховых болот.

Типы торфов выделяются по морфологии болот, подтипы — по условиям захоронения: лесной, топяной, лесотопяной, виды — по составу исходной биомассы. Видовой состав растений-торфообразователей влияет на химический состав, качество торфа как топлива и как удобрения (табл. 20).

Таблица 20

Главные виды растений типовых торфов

Типы торфов	Виды растительности (исходная биомасса)			
	мхи	травы	кустарники	деревья
Верховые	сфагновые (желтые)	пушица	вереск, багульник	хвойные (сосна)
Переходные	гипновые (зеленые), сфагновые	осоки	разные хвойные,	лиственные
Низинные	гипновые	осоки, тростник	ива, крушина	лиственные, хвойные

Для сравнения элементного состава торфов с исходной растительностью вспомним элементный состав целлюлозы и лигнина.

Из табл. 21 видно, что элементный состав торфа ближе к элементному составу лигнина.

Таблица 21

Элементный состав торфа, целлюлозы и лигнина

Природный объект	Элементный состав, %		
	С	Н	О
Торф	50–60	4,5–6,5	38–40
Целлюлоза	44,4	6,2	49,4
Лигнин	59–66	6,0–6,5	30–35

В групповом химическом составе торфа выделяется восемь аналитических групп компонентов. Рассмотрим их в последовательности, соответствующей порядку их выделения из торфа:

1) *битумоиды* выделяются экстракцией органическими растворителями (в промышленности применяется бензин, в лаборатории — петролейный эфир); 2) *сахара* вымываются холодной водой; 3) *пектиновые вещества* извлекаются горячей водой; 4) *гемицеллюлоза* получается при гидролизе 2%-ной соляной кислотой; 5) *гуминовые кислоты* извлекаются растворением в 1%-ном растворе щелочи (NaOH); 6) *целлюлоза* в виде β -D-глюкозы — продукт расщепления при гидролизе 80%-ной серной кислотой; 7) *негидролизуемый остаток* состоит из самых прочных молекул — частично лигнин, кутины, суберины, спорополенины и др.; 8) *минеральная часть* остается при озолении.

Зольность торфа верховых болот 2–4%, переходных 4–6%, низинных 6–18%.

Количественная характеристика группового состава торфов представлена в табл. 22.

Таблица 22

**Групповой состав торфа (среднее содержание в %
от органической массы)**

(по данным института торфа Белоруссии)

Групповой состав	Тип торфа	
	низинный	верховой
Битумоиды	3,01	14,23
Пектиновые вещества	1,76	2,54
Гемицеллюлоза	26,60	11,53
Гуминовые кислоты	46,0	45,0
Целлюлоза	6,49	7,70
Негидролизуемый остаток (лигнин)	15,3	15,0

Как видно из приведенных данных, в составе торфов преобладают гуминовые кислоты. Они и составляют основу будущих углей.

Гуминовые кислоты выделяются после экстракции из торфа битумоидов, водорастворимых углеводов и гемицеллюлоз за счет обработки торфа слабым раствором щелочи. При этом они переходят

в раствор в виде натриевых солей, раствор приобретает темно-бурую окраску. При подкислении щелочного раствора гуминовые кислоты выделяются в виде хлопьев. Гуминовые кислоты близки по структуре, но отличаются по молекулярной массе и количеству кислородсодержащих групп. Их молекулярная масса в водных растворах колеблется от 1000 до 1400. Наиболее характерными функциональными группами, определяющими кислый характер гуминовых кислот, являются карбоксильные ($-\text{COOH}$), гидроксильные ($-\text{OH}$) и фенольные, присутствуют также карбонильные ($-\text{C}=\text{O}$), метаксильные ($-\text{OCH}_3$) и хиноидные группы, среди кислородсодержащих функциональных групп преобладают гидроксилы, а на втором месте — карбоксильные группы. Гуминовые кислоты можно представить как высокомолекулярные гидроксикарбоновые кислоты. Кислоты разделяются на три основные группы по растворимости в различных веществах: 1) в воде — фульвокислоты; 2) в спирте и ацетоне — гиматомелановые; 3) значительное количество растворяется только в щелочи — гумусовые кислоты.

Элементный состав гуминовых кислот неодинаков: 57,5–64,2% — С; 4,3–5,4% — Н; 29–34% — О; до 4% — N. Азот входит в состав *меланоидинов* — продуктов конденсации фрагментов углеводов с аминокислотами, образующимися при распаде белков и углеводов. Вариации элементного состава зависят от природы исходной биомассы, в частности лигнинов. Установлена генетическая связь гуминовых кислот с лигнином. При постепенном разрушении лигнина грибами (белая и бурая гниль) часть простейших соединений (фрагментов молекул) включается в метаболизм микроорганизмов, а из остального формируется высокомолекулярное гумусовое вещество. В случае деструктивного процесса (бурая гниль) образуются гумусовые и гиматомелановые кислоты, при коррозионном разрушении (белая гниль) — фульвокислоты.

По химическому составу это высокомолекулярные ароматические и алифатические (значительное количество) оксикарбоновые кислоты, фрагменты которых соединены между собой кислородными и метиленовыми мостиками. Основой их структуры являются конденсированные системы, включающие предельные и ароматические кольца и несущие боковые цепи и функциональные группы при ядре и в боковых цепях. На стадии торфа они содержат метоксильные группы. Парамагнетизм обусловлен наличием свободных радикалов.

Гуминовые кислоты способны изменяться за короткий срок даже при небольшом повышении температуры. При нагревании не-

сколько выше 100°С отщепляется часть кислородных функциональных групп, а выше 200°С — остальные, что вызывает переход гуминовых кислот в соединения нейтрального характера.

Гуминовые кислоты способны образовывать комплексы с ионами металлов — это обязательное звено в почво- и торфообразовании. Исследованиями Т.В. Дроздовой установлено, что причиной накопления редких элементов ОВ торфов являются процессы сорбции, комплексообразования, ионного обмена. Гуминовые кислоты при определенных условиях образуют нерастворимые соли с ураном, медью, германием и др. (Камнева, Платонов, 1999).

Гуминовые кислоты являются биологически активными веществами и используются в качестве стимуляторов роста и высокоактивного органического удобрения. Благодаря присутствию в них фенольных гидроксидов они являются достаточно сильными антисептиками.

5.2. Технический анализ угля

Прежде чем перейти к изучению стадии преобразования торфа в бурый уголь, необходимо рассмотреть основные характеристики свойств и качества углей.

Все виды твердых горючих ископаемых состоят из органических веществ и минеральных компонентов. Количественные соотношения органических и минеральных компонентов определяют методом технического анализа, по результатам которого оценивается технологическая и энергетическая ценность топлива. Технический анализ включает определение влажности, выхода летучих компонентов, содержания минеральных примесей (зольность), серы и теплоты сгорания угля. Этому методу более 100 лет, тем не менее им пользуются до сих пор. Соотношения получаемых параметров дают возможность судить о степени преобразования и составе твердых горючих ископаемых.

Уголь, получаемый непосредственно из шахты или карьера, не подвергшийся обработке, называют *рабочей массой* угля. В нее входит *органическая* масса, которая с позиций топливной характеристики называется *горючей* массой, минеральная часть, или зола, и влага. При удалении влаги остается *топливо в сухом состоянии*, при удалении воды и золы — *горючая часть*.

Определение влажности (W). В зависимости от состояния топлива различают внешнюю и внутреннюю влажность, в сумме составляю-

щую общую. Топливо, содержащее общую влагу, называют *рабочим топливом*. Внешняя влага зависит от условий залегания угольного пласта, условий хранения топлива. Внутренняя, или *гигроскопическая*, влажность — от природы органического вещества и степени его преобразования. Количество внешней влаги (W^a) определяется путем контрольного высушивания в условиях относительной влажности лаборатории и взвешивания до достижения постоянного веса образца. Топливо, лишенное внешней влаги, называется *воздушно сухим*. Количество внутренней гигроскопической влаги определяется при высушивании измельченной пробы воздушно сухого угля в сушильном шкафу при 105°C в течение 2–3 часов до постоянной массы. Получается уголь в абсолютно сухом состоянии.

Параметры угля без высушивания в условиях лаборатории обозначаются буквой “р”, например, W^p — влажность на рабочую массу. W^p торфов может достигать 90%, бурых углей — до 60%, каменных — от 15 до 3%.

Определение зольности (А). В состав золы входит смесь минеральных веществ, остающаяся после полного сгорания всего ОВ и завершения всех преобразований с минеральными примесями при высоких температурах и полном доступе воздуха. В лабораторных условиях — это остаток после прокаливании измельченного угля при температуре $800\pm 20^\circ\text{C}$ в течение 2 часов при полном доступе воздуха с контрольным прокаливанием еще в течение 30 мин.

Зола на 95–97% состоит из оксидов алюминия, кремния, железа, кальция, марганца, натрия, калия и на 3–5% — из фосфора, магния, бария, титана, сурьмы, редких и рассеянных элементов.

Зола подразделяется на внутреннюю и внешнюю. В составе внутренней выделяется первичная, зависящая от микроэлементов в составе живого вещества растений-торфообразователей, ее количество минимально, и вторичная — минеральные примеси, привнесенные водами, питающими болото при формировании пластов торфа. В состав внешней золы входят минеральные примеси, попавшие в топливо при добыче и транспортировке. На переработку топлива влияет плавкость золы: легкоплавкая, плавящаяся при температуре ниже 1200°C , средняя — $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$, тугоплавкая — $1350\text{--}1500^\circ\text{C}$. Зольность не зависит от степени преобразования угля, а зависит от условий накопления исходной биомассы. Угли подразделяются на малозольные: содержание золы меньше 10%, средnezольные — 10–20%, высокозольные — 20–30%, верхний предел — 40–50%. Угли, в которых золы более 50%, называются углистыми сланцами.

Выход летучих веществ (V). Летучие вещества — это паро- и газообразные продукты, образующиеся при разложении угля в процессе нагревания в стандартных условиях. Стандартным условиям соответствует нагревание измельченного угля в течение 7 минут в закрытом тигле при температуре $650 \pm 20^\circ\text{C}$. После удаления всей влаги параметрам угля присваивается буква d — на сухую массу. Чаще всего используют значение V^{daf} — на сухое и беззольное топливо. Величина значения выхода летучих характеризует химическую стойкость структуры органических молекул, которая определяется степенью преобразования ОВ. При термическом распаде могут образоваться пары воды, диоксид и оксид углерода, газообразные углеводороды, окись серы, кислород, аммиак. V^{daf} древесины достигает 85%, торфа — 70%, бурого угля — 60–40%, каменных углей — 44–15%, антрацита — 8–2,5%. По величине выхода летучих компонентов были выделены марки каменных углей.

Элементный состав (C, H, O, S, N) угля определяют различными анализаторами, принцип работы которых заключается в переводе углерода ОВ в углекислый газ, водорода в воду, азота в молекулярный азот и серы в окись серы, затем производят пересчет.

Содержание углерода растет в ряду углефикации (торф 55–60%, антрацит до 97,5%), водорода (торф 6,5, антрацит 0,8%) и кислорода (торф 29–40%, антрацит 1,5–0,2%) уменьшается. Содержание водорода зависит также от состава исходного органического вещества — в сапропелитах оно несколько выше (от 7,3 до 11,3%). Концентрация азота зависит от состава исходной органики: в гумусовых углях азота от 0,1 до 2%, в сапропелитах более 2,5%. Содержание серы изменяется от 0,5 до 4%. Существует классификация углей по содержанию серы: малосернистые 0,5–1,5%, среднесернистые 1,5–2,5%, сернистые 2,5–4%, высокосернистые более 4%. Содержание серы в большей мере зависит от условий диагенеза на стадии торфа и в меньшей — от содержания серы в растениях торфообразователях. Последнюю называют первичной серой, а диагенетическую — вторичной.

5.3. Угольная стадия углефикации

Углефикация, или карбонизация, — это процесс химического и физического изменения органических веществ, прошедших стадию торфообразования, под действием температуры, давления и геоло-

гического времени. В Новой Зеландии находится угольный разрез от торфов до антрацитов. Первой в ряду углефикации выделяется буроугольная стадия.

5.3.1. Бурые угли

Бурый уголь (БУ) — это переходная форма от торфов к каменным углям. При погружении участка литосферы, где находилось торфяное болото, пласты торфа перекрываются новыми отмирающими растениями и минеральными наносами (минеральной кровлей), пласт опускается на небольшие глубины, где на него действуют температуры менее 50°C, начинается процесс образование угля. Среда постепенно переходит от аэробной к анаэробной, под влиянием температуры гуминовые кислоты торфов преобразуются в гуминовые кислоты БУ, исчезают углеводные компоненты. Процесс углефикации ведет к увеличению содержания углерода в органической массе наряду с постепенным уменьшением кислорода.

Геологический возраст пластов бурого угля — от раннего карбона до неогена, максимальное количество скоплений наблюдается в юре и палеоген-неогене. Разнообразие БУ по возрасту, а следовательно, по составу исходного ОВ и условиям его накопления и преобразования обуславливает их различия по физическим, химическим и технологическим свойствам. По исходному веществу выделяют БУ: *гумусовые*, образующиеся из лигнино-целлюлозной части растений; *липтобиолитовые* — из неразложившихся устойчивых фрагментов тканей растений (суберины, кутины, спорополенины и др.); *сапропелиты* — из водорослевой органики (богхеды, куронгиты, балхашиты и др.).

По внешнему виду бурые угли представляют собой аморфную массу от темно-бурого до черного цвета. По виду и степени преобразования их подразделяют на землистые и плотные, а последние — на плотные матовые и блестящие. Землистые угли напоминают свежескопанную землю, легко растираются в руке. Плотные БУ черные и только при измельчении приобретают бурый цвет. Черта тех и других — бурая, что является их отличием от каменных углей. Разновидность бурых углей с явно сохранившимися обломками древесной структуры называют *лигнитами*.

Обуглероживание ведет к изменению внешнего вида БУ, появляется блеск, изменяются *элементный состав* и *технологические параметры*.

Как видно из табл. 23, больше всего изменяется влажность, содержание углерода и кислорода, что хорошо иллюстрирует процесс карбонизации даже внутри буроугольной стадии.

Существует промышленная классификация бурых углей по содержанию общей влаги на рабочую массу: $W^p - B^1 > 40\%$, $B^2 - 30-40$ (20–30)%, $B^3 - < 30$ (<20)%.

Таблица 23

Техническая характеристика и элементный состав бурых углей

Типы БУ	Техническая характеристика, %		Элементный состав, % (на горючую массу)		
	W^a	V^{daf}	С	Н	О
Землистые	25–12	52–55	63–66	4,6–5,6	до 30
Плотные матовые	10–6	45–55	66–68	4,8–5,1	
Плотные блестящие	12–6	41–46	69–75	5–5,3	до 15

По *групповому составу* БУ имеют некоторое сходство с торфами: в них, особенно на ранних стадиях углефикации, в значительных количествах содержатся гуминовые кислоты разного состава. Бурые угли практически уже не содержат углеводов. В групповом составе БУ можно выделить три группы компонентов: битумоиды, гуминовые кислоты и остаточный уголь. Сначала из бурых углей спирто-бензолом выделяют битумоиды, затем щелочной обработкой — гуминовые кислоты, остаток называют остаточным углем.

Из табл. 24 видно, что гуминовые кислоты землистых бурых углей при карбонизации переходят в остаточный уголь плотных БУ.

Таблица 24

Групповой состав бурых углей

Типы БУ	Групповой состав, %		
	битумоиды	гуминовые кислоты	остаточный уголь
Землистые	13–25	60–80	10–15
Плотные	<10	<10	>80

Гуминовые кислоты. У гуминовых кислот бурых углей основной структуры является система из двух-трех ароматических ядер, включающая гетероциклы, содержащие кислород, азот и серу. Кислый

характер гуминовых кислот БУ определяет содержание в их составе таких же кислородных функциональных групп, как и в торфе. В ряду углефикации их количество уменьшается: так, содержание карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) уменьшается от 1,6–3,2 до 1,5–0,6%, гидроксильных ($-\text{OH}$) — от 8,0 до 4,5%, метоксильных ($-\text{OCH}_3$) — от 4,0–0,7 до 0. Кислород сохраняется в основном в фенольных и карбонильных группах (табл. 25).

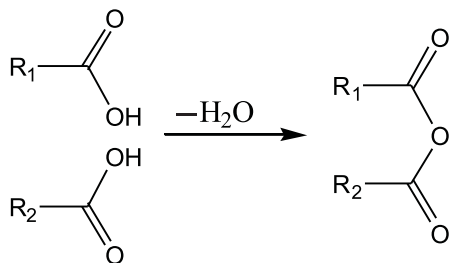
Таблица 25

Характеристика гуминовых кислот торфов и углей

(Н.Д.Русьянова, 2003)

Горючие ископаемые	Элементный состав, %			Н/С	Функциональные группы, мг · экв/г			
	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}		$-\text{OCH}_3$	$-\text{COOH}$	$-\text{OH}$	$-\text{C}=\text{O}$
Торф	52–61	5–6	0,5–1,0	0,9–1,3	0,7–4,0	1,6–3,2	3,6–8,0	9–10
Бурый уголь	60–72	3,1–5,6	0,5–1,5	0,5–1,1	0–1	0,6–4,9	1,5–4,5	1,4–12
Выветрелый каменный уголь	68–69	3,5–3,8	2,5–2,3	0,6–0,7	—	2,8–3,3	2,3–3,3	39

Большая часть кислорода уходит при декарбоксилировании в форме CO_2 , оставшийся кислород в процессе *ангидридации* и *этерификации* переходит в мостиковую форму:



Реакция ангидридации ведет вместе с тем к укрупнению молекул, что увеличивает молекулярную массу гуминовых кислот БУ до 3500. Гуминовые кислоты переходят в гуминиты остаточного угля, приобретая нейтральные свойства. Переход в гуминиты — это переход в каменные угли.

Битумоиды. В составе землистых БУ содержание битумоидов (компоненты ОВ, растворяющиеся в органических растворителях)

может достигать 25%, в плотных их количество уменьшается. В составе битумоидов БУ выделяются две аналитические группы — собственно воски и смолы. Восковую часть битумоидов иногда называют “горным воском”, или “монтан-воском”.

Воски состоят из: 1) углеводов — н-алканы с длиной цепи $C_{22}-C_{33}$, с преобладанием нечетных, максимальное количество C_{27} , C_{29} , C_{31} , как и в восках растений; изо- (2М) и антеизоалканы (3М); изопреноиды; алкены. Общее количество УВ не превышает 5%, в некоторых восках алканы являются основными компонентами; 2) сложных эфиров, или восковых эфиров, длина цепи углеродных атомов во фрагментах жирных кислот и спиртов $C_{28}-C_{34}$, количество которых достигает 26,5%; 3) свободных жирных кислот и спиртов с четным числом атомов углерода, их количество не превышает 14%; 4) полимеров жирных кислот — до 28%. Хорошую сохранность вышеперечисленных молекул обеспечивают сравнительно низкие температуры в пласте и нерастворимость молекул в воде.

Выход смол от исходного битумоида составляет 13%. *Смолы* представляют собой светло-коричневый порошок, в их составе выделяется кислая часть (45%) — фенолы, кислоты и нейтральная (55%) — высокомолекулярные полициклические УВ — арены и нафтенy. Последние сохраняют углеродный скелет биомолекул, характерных для растительных смол. Были выделены полициклические нафтенy $C_{27}-C_{35}$, — стераны и гопаны, а также идентифицированы ароматические УВ — пирен, 3,4-бензпирен, ретен, фехтелин, 1,2,9-триметилпицен и разнообразные полициклические гибридные структуры разной степени ароматичности (ПАУ).

Остаточный уголь является продуктом преобразования наиболее устойчивых составляющих ЖВ растений — смолистых, дубильных и восковых компонентов. Остаточный уголь формируется из гумуса — смеси соединений биохимически устойчивых, сохранивших структурные особенности биополимеров. В него входят как фрагменты молекул лигнина, перешедшие в виде гуминитов, так и биохимически устойчивые исходные компоненты — кутины, суберины, спорополенины и др.

Можно выделить некоторые особенности состава и свойств бурых углей: 1) при действии слабых растворов щелочи на БУ раствор окрашивается в коричневый цвет в результате растворения гуминовых кислот; 2) бурые угли гигроскопичны и влагоемки, в землястых углях 2/3 воды содержится в коллоидном состоянии, остальная в свободном, в плотных — вода сорбционная и связанная; 3) высокий выход

летучих веществ, что характеризует неустойчивость химической структуры молекул; 4) высокая способность к окислению и самовозгоранию (причина пока неясна); 5) неспособность к спеканию.

5.3.2. Каменные угли

Каменноугольная стадия углефикации следует за бурогоугольной. По внешнему виду каменные угли (КУ) — черные, блестящие или матовые, часто полосчатые, твердые, плотные, черта — серовато-черная или черная. Характерной особенностью каменных углей является нейтральный характер органической массы и высокая степень обуглероживания. Каменные угли отличаются от бурых отсутствием в их составе гуминовых кислот — при действии раствора щелочи окрашивания не происходит. В обнажениях на поверхности пластов КУ могут образовываться вторичные гуминовые кислоты. Гуминовые кислоты выветренных каменных углей имеют более конденсированную структуру, включающую ароматические и гетероциклы и меньше боковых цепей, чем в гуминовых кислотах БУ.

Каменные угли образуются из бурых при постепенном увеличении температуры и давления в течение геологического времени (региональный метаморфизм) по мере погружения пласта. Каменные угли разнообразны по составу и, следовательно, по свойствам. Элементный состав изменяется по мере карбонизации углей (табл. 26).

Таблица 26

Элементный состав и технологические характеристики каменных углей

Элементный состав, % (на горючую массу)			Технологические характеристики, %	
С	Н	О	W^p	V^{daf}
76–95	6–3,5	17–1,3	12–3	45–7

По выходу летучих компонентов (V^{daf}) каменные угли подразделяются на марки:

Длиннопламенные (Д)	<44%;
Газовые (Г)	44–35%;
Жирные (Ж)	35–26%;
Коксовые (К)	26–18%;
Отощенно-сжигающиеся (ОС)	18–12%;
Тощие (Т)	14–7%;

Полуантрациты (ПА)	8–7%;
Антрациты (А)	1–4%.

Выход летучих находится в прямой зависимости от катагенетической зрелости КУ, хотя понятия “марка” и “стадия углефикации” далеко не тождественны.

Характеристикой степени углефикации КУ является также показатель отражения (отражательная способность, %) (в масле — R^O , на воздухе — R^A) витринита, который более подробно будет описан ниже.

В *групповом составе* выделяются битумоиды и основная часть каменных углей. Максимальное количество битумоидов содержится в углях марок Д и Г (до 5%), в более преобразованных углях их — доли процента. В состав **битумоидов** входят: *n*-алканы с максимальными концентрациями C_{27} , C_{29} , C_{31} , в менее преобразованных преобладают “нечетные” гомологи, к марке Т нечетность исчезает, появляется больше C_{12} – C_{16} , изопренаны, полициклические арены, полициклические нафтенy (стераны, гопаны). По сравнению с бурыми углями в битумоидах КУ отсутствуют кислородные соединения: длинноцепочечные кислоты, спирты, которые преобразуются в УВ, выравнивая нечетность. **Основная часть** каменных углей состоит в основном из ароматических структур и представляет собой гетерополиконденсат, состоящий из конденсированных ароматических ядер и алифатических, фенольных и гетероатомных боковых цепей или периферийных групп (“бахрома”). Ароматичность растет в процессе углефикации до стадии Ж медленно, далее быстрее.

Изменение многих физических свойств каменных углей в процессе карбонизации (углефикации) происходит по гиперболическому или параболическому законам (рис. 24). Если по оси абсцисс отложить стадии преобразования КУ с обозначением марок углей от Д до Т, а по оси ординат — свойства, то можно выделить четыре вида изменения этих свойств:

а) по гиперболическому закону с минимумом в начале координат изменяется теплота сгорания, ароматичность, показатель отражения витринита, увеличивается содержание углерода;

б) по гиперболическому закону с максимумом в начале координат изменяется влажность, выход летучих, уменьшается количество битумоидов;

в) по параболическому закону с максимумом на стадии Ж–К изменяется теплотворная способность, спекаемость, растворимость в антраценовом масле;

г) по параболическому закону с минимумом на стадии Ж–К изменяется плотность, механическая прочность, теплота смачивания.

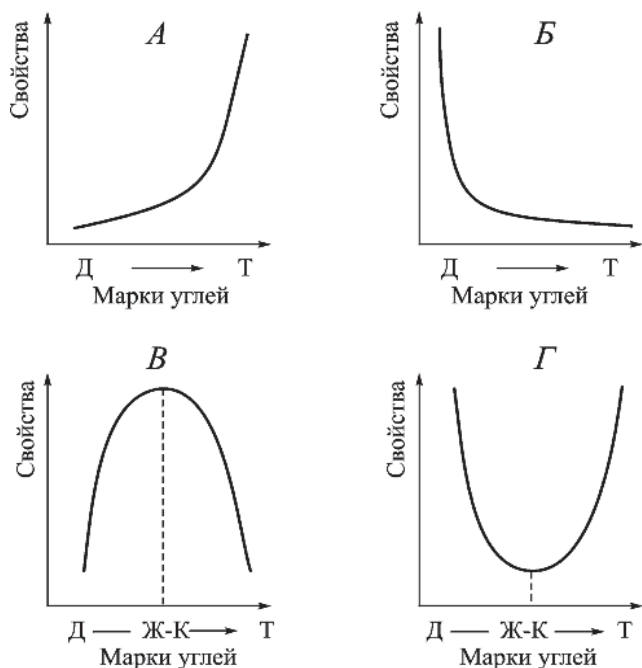


Рис. 24. Графики изменения физических свойств каменных углей в процессе углефикации:

А, Б — по гиперболическому закону; *В, Г* — по параболическому закону

По изменению параболических кривых видно, что на стадии Ж происходят существенные преобразования углей, зависящие от соотношения ароматических ядер (степень конденсации) и периферийных групп. На стадии Ж ароматические ядра достигают наибольшей конденсации, периферийные группы отрываются. На этой стадии соотношение ядер и боковых цепей оптимальное для того, чтобы при нагревании появилась подвижность вещества — образовывалась плавкая масса.

На более ранних стадиях (Д) конденсация ядер слабее, еще много кислорода, в основном в мостиковых структурах, обеспечивающих жесткость угля. На поздних стадиях (Т) происходит быстрая ароматизация, рост конденсированности ядер, боковых цепей почти нет. Жесткость структуры угля обусловлена физическим взаимодействием между молекулами.

Уголь можно рассматривать как твердые горючие осадочные породы. Подобно тому, как неорганические горные породы состоят из минералов, уголь — из микрокомпонентов *мацералов*. Но если

минералы обладают однородностью химического состава и кристаллическим строением, то мацералы этого лишены. Мацералы — это оптически однородные агрегаты органических веществ, обладающие определенными физическими и химическими свойствами. Неоднородность угля видна невооруженным глазом, но детали строения видно только под микроскопом. Мацералы изучаются углелепетрографическими методами. По углелепетрографическим критериям выделяют три группы мацералов: 1) *витринита* (Vt); 2) *инертинита* (I) (фюзенита); 3) *липтинита* (L) (экзинита), в пределах которых есть подгруппы. Каждая из групп мацералов характеризуется в определенной мере присущими ей химическим составом и физическими свойствами, внутри групп различия несущественны.

Мацералы одной степени катагенетической зрелости по элементному составу отличаются следующим образом: витринит содержит относительно больше кислорода, липтинит — водорода, а инертинит — углерода.

Группа **витринита** включает гелефицированные компоненты, т.е. продукты гелефикации. Процесс гелефикации — переход гуминовых кислот бурых углей в коллоидные образования — гели через стадию гидрозоля. Витриниты — это продукты гелефикации гуминовых кислот, которые образовались из лигнино-целлюлозных комплексов стенок клеток растений. Отмершие растения, попадая в водную среду, в анаэробных условиях постепенно переходят в коллоидный раствор через стадию “студня” и превращаются в гидрозоль. В благоприятных условиях (длительное пребывание под водой, слабо насыщенной солями в восстановительной обстановке) возможен полный переход растительных остатков в гидрозоль. В этом случае образуется однородная основная масса, почти полностью состоящая из витринита. Далее часть гидрозоля дегидратируется и превращается в твердый гель. В неблагоприятных условиях (высыхание водоема вследствие изменения береговой линии и т.д.), при изменении обводненности, превращение растительных остатков в золь может прерываться на любой стадии. В разных углях их количество изменяется от 50 до 90%. В группе витринита выделяют теллинит, коллинит и витродетринит. Мацералы группы витринита имеют в проходящем свете оранжево-красную окраску, которая с повышением стадии катагенеза становится коричневой и затем черной. В отраженном свете у них серая окраска, которая светлеет с повышением степени катагенеза. В катагенезе значительно меняются оптические свойства витринитов. Для определения стадии

преобразования ОВ используют показатель отражения (%) витринита R^o (в масле), R^a (на воздухе).

Группа **инертинита** включает фюзинит (F), семивитринит (Sv) и др. Мацералы группы инертинита образуются в процессе фюзенизации, который идет в окислительных условиях. Происходит обуглероживание, связанное с биохимическим окислением низкомолекулярных фрагментов и дегидратацией, когда развивается процесс переработки древесины с высвобождением целлюлозных волокон и последующими реакциями типа неполного окисления в условиях слабого обводнения, при этом сохраняется клеточная структура древесины. Эти процессы объясняют наличие мощных пластов высокофюзинизированных углей, примером которых может служить пласт «Мощный» в Кузбассе. Фюзениты образуются на торфяной стадии при неполном сгорании торфяников в результате пожаров, а также приносятся в торфяные болота вместе с осадками. Макроскопически это матовое вещество черного цвета с шелковистым блеском, легко истирается в порошок, под микроскопом в проходящем свете имеет ажурную структуру, состоящую из черных стенок и пустых полостей клеток. В отраженном свете стенки клеток белые, а полости серые. Концентрация фюзенитов может изменяться от 5 до 40%. Фюзениты не спекаются, свойства их почти не меняются с катагенезом.

Группа **липтинита** представляет собой растительные остатки с повышенным содержанием водорода (липиды и липоиды) устойчивые к микробиальному воздействию. Эта группа включает споринит, кутинит, суберинит, резинит, альгинит и липтодетринит. Споринит представляет собой оболочки спор, суберинит — пробковая ткань, кутинит образуется из кутикулы, резинит — из смол, альгинит — из водорослей. Липтодетринит состоит из фрагментов или разрушенных остатков спор, кутикулы, смоляных телец и водорослей. Мацералы группы липтинита на низких стадиях катагенеза имеют желтую или оранжевую окраску в проходящем свете и светлую в отраженном, обладают сильной флуоресценцией. При повышении стадии катагенеза их оптические свойства приближаются к свойствам витринита. Содержание липтинита варьирует от 5 до 15%.

Угли с повышенным содержанием липтинитовых и витринитовых мацералов могут использоваться для гидрогенезации — получения жидкого топлива.

Как уже отмечалось, гелефицированные (витриниты) и фюзинизированные (инертиниты) мацералы различаются по химическому составу и технологическим свойствам. Фюзениты отличаются вы-

соким содержанием углерода и золы, малым содержанием водорода, низким выходом летучих и не плавятся. Витриниты высокой плавкостью, низким содержанием минеральных компонентов.

Резкое изменение свойств углей в процессе катагенетического преобразования называется *углефикационным скачком*. При этом также резко изменяются свойства мацералов. Углефикационные скачки мацералов разных групп приурочены к разным стадиям. Выделяется четыре углефикационных скачка, главный из которых для витринита находится на переходе от Г к Ж (табл. 27).

Таблица 27

Усредненные параметры скачков углефикации витринита

Углефикационные скачки	Параметры, % (средние значения)			Положение скачка углефикации
	С	V^{daf}	R ^o	
Первый	80	43	0,6	Д–Г
Второй (главный)	87	29	1,3	Г–Ж
Третий	91	8	2,5	ПА–А
Четвертый	93,5	4	3,7	А–МА (метаантрацит)

Важной особенностью каменных углей является способность к коксованию. Коксующиеся угли — ценное сырье для металлургии, поэтому во всем мире к ним наблюдается повышенный интерес. Основное свойство коксующихся углей — *спекаемость* — способность измельченного угля давать при нагреве без доступа воздуха сплошную (вязкую) массу, которая после охлаждения образует кокс. Коксующиеся (спекающиеся) угли при 300–400°С размягчаются, при 500°С переходят в пластичную массу и при 900°С образуется кокс. Спекаются только угли, находящиеся на стадиях Ж, К, ОС, на стадии Г угли разделяются на две фазы, угли стадий Д и Т не спекаются. Спекаемость углей зависит от соотношения мацералов, поэтому шихту подбирают по степени преобразования углей и мацеральному составу — витриниты и липтиниты переходят в пластичное состояние, фюзениты представляют собой неплавкие зерна. Характеристикой спекаемости КУ является показатель толщины пластического слоя (Y , мм), предложенный в 1930-х гг. Л.М. Сапожниковым. Этот показатель является классификационным параметром и наряду с другими служит для определения марочной принадлежности угля и направлений его технологического использования.

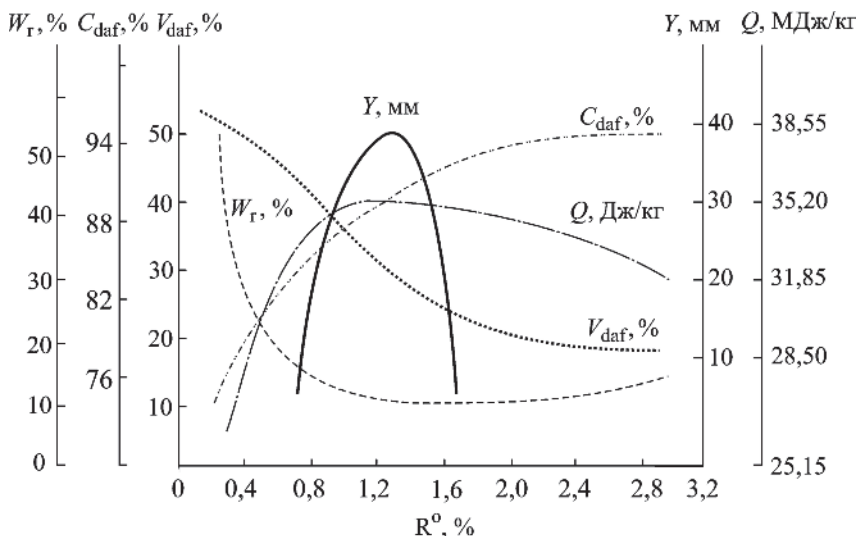


Рис. 25. Изменение качества углей в процессе углефикации:

W_r — влажность на рабочую массу, %; C^{daf} — содержание углерода на сухое и беззольное топливо, %; V^{daf} — выход летучих на сухое и беззольное топливо, %; Q — теплота сгорания МДж/кг; Y — толщина пластического слоя, мм; R° — отражательная способность витринита, %

В процессе углефикации сильно изменяются параметры качества углей. На рис.25 показано изменение влажности (W), содержания углерода (C), выхода летучих компонентов V^{daf} , теплоты сгорания (Q), толщины пластического слоя (Y) с увеличением степени катагенеза, которая фиксируется по изменению отражательной способности витринита (R°).

5.3.3. Полуантрациты и антрациты

Антрациты продолжают ряд каменных углей и находятся на высшей стадии углефикации. Известна переходная форма между тощими углями и антрацитами — полуантрациты. Антрациты (А) и полуантрациты (ПА) в куске имеют цвет от серовато-черного до черного, черта у ПА черная, у А бархатисто-черная. Для тех и других характерен яркий блеск. Плотность изменяется от 1,4 до 1,75 г/см³. Данные по их элементному составу и технологическим характеристикам представлены в табл. 28.

На стадии метаморфизма антрациты переходят в метаантрациты. Метаморфизм включает в себя и превращение метаантрацитов в графит, которое происходит в особых условиях.

Таблица 28

**Элементный состав и технологическая характеристика антрацитов
и полуантрацитов**

Марка угля	Технологическая характеристика, %		Элементный состав, (% на горючую массу)		
	M^a	M^{daf}	C	H	O
Полуантрациты	0,7–0,8	8–7	92–94	3–3,5	1,4–1,8
Антрациты	0,9–0,2	1–4	94–97,5	0,8–3	0,2–1,5

5.4. Сапропели и сапропелиты

Сапропели и сапропелиты относятся к твердым горючим ископаемым, исходным веществом которых являлось живое вещество (в основном липиды и липоиды) водорослей и бактерий с некоторой примесью остатков зоопланктона и высшей растительности.

Сапропели находятся на торфяной стадии карбонизации. Сапропелиты по степени углефикации соответствуют бурым и каменным гумусовым углям. Сапропель, или гниlostный ил, содержит большое количество воды — до 70–90%. Во многих современных озерах в настоящее время формируется сапропель, который используется как удобрение (оз. Нерль).

С глубиной в сапропелевых илах количество воды уменьшается и увеличивается относительное содержание органического вещества. Сапропелевые угли в чистом виде встречаются очень редко, чаще отмечаются прослои сапропелитов среди гумусовых углей. Исходным для всех сапропелей и сапропелитов является ОВ моновидовых водорослей, накапливающееся в пресноводных или солоноватоводных условиях озер, а также мелководных морей.

Сапропелиты часто называют по их местоположению: богхеды (г. Богха, Шотландия), куронгиты (зал. Куронг, Австралия), балхашиты (оз. Балхаш), будаговские сапропелиты (Иркутская область) и т.д.

По внешнему виду сапропелиты похожи на гумусовые угли — черные или темно-коричневые, матовые или полуматовые. Среди них выделяют две разновидности: плотные и слоистые. Плотные разновидности — однородные с раковистым изломом, легко обрабатываются и шлифуются с образованием блестящей поверхности; слоистые — менее плотные и менее пластичные, легко раскалываются на тонкие

пластинки, слоистая текстура возникает за счет разного соотношения минеральных и органических компонентов, для них характерно высокое содержание золы.

По *элементному составу* сапропелиты очень близки: 74,8–83,2% — С; 9,7–10,8 — Н; 6,0–10,7 — О; 0,6–2,7 — S; 0,6–1,3% — N. Как видно из этих данных, в сапропелитах по сравнению с гумусовыми углями отмечается повышенное содержание водорода, что связано с составом исходного водорослевого органического вещества, богатого липидами. Кислород содержится в составе основных функциональных групп: карбоксильной ($-\text{COOH}$), гидроксильной ($-\text{OH}$) и карбонильные ($-\text{C=O}$) (Стадников, 1934, Камнева, 1990).

Выход летучих на горючую массу высокий и изменяется от 60 до 95%, что свидетельствует о малой термической устойчивости молекул ОВ сапропелитов. Влажность может меняться от 1 до 10%, зольность — от 10 до 40% (табл. 29).

Таблица 29

Элементный состав и технологическая характеристика сапропелитов разных месторождений

(Русьянова, 2003)

Месторождение (вид сапропелита)	Технологическая характеристика, %			Элементный состав, %				
	W^a	A	V^{daf}	C	H	S	N	O
Соболевское (сапропелит)	10,1	25,4	73,9	70,3	10,2	0,3	0,9	18,3
Будаговское (сапропелит)	1,1	11,7	86,3	80,5	10,4	0,2	1,2	7,7
Бутовское (сапропелит)	1,2	20,7	59,6	82,5	5,7	1,0		10,8
Черный балхашит	2,9	7,8	95,1	72,9	10,7	0,8	0,6	15,0
Богхед	1,1	3,5	84,3	82,6	9,5	0,3	0,7	6,9

Основным отличием *группового состава* сапропелей и сапропелитов буроугольной стадии углефикации от торфов и бурых гумусовых углей является отсутствие гуминовых кислот, поскольку большинство гуминовых кислот образуется из лигнина, которого нет в водорослях. В групповом составе выделяются следующие аналитические группы: битумоиды, нерастворимое ОВ и минеральная часть.

Битумоиды. Плотные разности содержат меньшее количество битумоидов (1,5–4,0%) по сравнению со слоистыми. В состав битумоидов входят кислые компоненты — жирные кислоты, эфиры,

спирты, ангидриды кислот, кетоны и нейтральные — предельные и непредельные УВ.

Нерастворимое ОВ — это в основном новообразованные геополимеры с высокой молекулярной массой. По фрагментам молекул, образующихся при деструкции геополимеров, можно судить о составе молекул. Это предельные и непредельные жирные кислоты с длиной цепи C_8-C_{22} , спирты и эфиры, которые в результате реакций полимеризации и поликонденсации дают крупные молекулы геополимеров. Молекулы представляют собой связанные метиленовые ($-CH_2-CH_2-$) цепочки и метиленовые циклы, в некоторых молекулах метиленовые цепочки соединены гетероатомными связями, среди которых наибольшее значение имеют простые эфирные связи. В радикалах присутствуют карбоксильные и гидроксильные группы, которые способствуют образованию водородных связей между молекулами, придающих структуре жесткость.

Сапропелитовые угли можно разделить на кеннельские угли и богхеды с переходными типами между ними (Камнева, 1990). Макроскопически они все очень похожи, но под микроскопом обнаруживаются отличия. Кеннели почти не содержат водорослевого вещества и настолько обогащены спорами, что их называют “споровыми углями”. Встречаются кеннели, которые вместо спор содержат частички витринита и инертинита, для них характерны микрослоистость и одинаковый размер частиц. Макроскопически богхеды сходны с кеннелями, но отличаются от них буроватым цветом и коричневой чертой. Кеннели же черного цвета, матовые, иногда с жирным блеском.

5.5. Горючие сланцы

Разновидность твердых каустобиолитов, в которой минеральная составляющая преобладает над органической, называется *горючими сланцами*. В водных бассейнах в условиях значительного сноса минерального материала и большого количества органического вещества накапливаются отложения, обогащенные ОВ: породы, содержащие гумусовую органику (высшую растительность), издавна называли *углистыми сланцами*, сапропелевую (водорослевую) органику — *горючими сланцами*. На самом деле ни та, ни другая порода сланцами не является, поскольку, как правило, в процессе литогенеза они не достигают сланцевой стадии метаморфизма. Называют их так потому, что горючие сланцы имеют слоистую текстуру. С

петрографической точки зрения это могут быть аргиллиты, тонкозернистые алевролиты, мергели и даже глинистые известняки, кремнистые породы, находящиеся на ранней стадии катагенеза. Другими словами — это высокозольные сапропелиты. Содержание органического вещества в разных видах горючих сланцев изменяется от 15 до 50%. Каустобиолиты с содержанием ОВ более 50%, как отмечалось ранее, относят к сапропелитам. Если концентрированного ОВ не менее 15%, породы относят к *доманикитам* (Тимано-Печорский НГБ), *баженовитам* (Западно-Сибирский НГБ) и т.д.

По содержанию ОВ подобные породы можно отнести к нефтематеринским (потенциально нефтематеринские), которые не израсходовали свой генетический потенциал. Если в дальнейшей геологической истории участок литосферы, содержащий пласты горючих сланцев, опустится на значительные глубины (более 1500–2000 м), из органических веществ горючих сланцев может образоваться нефть.

Месторождения горючих сланцев приурочены к разновозрастным породам, от нижнего палеозоя (кукерситы, диктионемовые сланцы Прибалтики) до кайнозоя (Грин-Ривер в США, Фушунь в Китае). Обычно горючие сланцы залегают в виде нескольких довольно многослойных, нередко сближенных пластов. Основная тектоническая форма сланценосных бассейнов — крупные синеклизы. Выделяют три основных типа бассейнов, в которых происходило накопление этих пород: 1) крупные озерные бассейны, где в минеральном отношении они представлены мергелями, глинистыми известняками, иногда пластами вулканогенно-осадочных образований; 2) мелкие моря, приуроченные к крупным стабильным платформам, минеральная часть представлена кремнеземом и глинистыми минералами, иногда карбонатами; 3) небольшие озера и лагуны, соединяющиеся с болотами, где горючие сланцы связаны с угленосными фациями.

Типичным для горючих сланцев любого типа является чередование тонких слоев (менее 1 мм), в которых преобладает то органика, то минеральная часть. Такая слоистость свидетельствует о накоплении их в спокойной воде, где происходило химическое осаждение минералов и/или седиментация тонкого пелитового или алевритового материала, а также доказывает отсутствие в этих бассейнах бенгоса. В такой замкнутой физико-химической среде часть органического вещества окислялась кислородом с выделением углекислого газа, оставшаяся часть захоронялась. Ранее считалось, что ОВ горючих сланцев автохтонное, но последние исследования ОВ кукерситов

на молекулярном уровне показали, что они содержат также аллохтонное органическое вещество. Формируют ОВ сланцев в основном водоросли двух групп: *Botryococcus* (пресноводные или солоноватоводные водоросли, образующие колонии) и *Tasmanaseae* — морские водоросли, а также некрома бактерий, разлагающих живое вещество водорослей. В органическом веществе редко есть опознаваемые объекты, чаще это аморфное вещество — продукт биохимического разложения органических остатков в процессе седиментогенеза.

В России крупные сланценозные пласты располагаются вблизи Гдова у границы с Эстонией и продолжаются в Эстонии, их называют кукурситамы. В Поволжье, в среднем и нижнем течении Волги, горючие сланцы называются волжскими. Кукурситы и волжские сланцы отличаются по внешнему виду и соотношению ОВ и минеральной части. Кукурситы от светло- до темно-коричневого цвета, количество ОВ в них 55%, волжские — от темно-серого до коричневого и черного, количество ОВ не превышает 35%. Диктионемовые сланцы Прибалтики содержат 15–20% ОВ с алюмосиликатной минеральной составляющей, к такому же типу относятся минералитовые сланцы Карпат с содержанием ОВ 15–18%. Кукурситы и диктионемовые сланцы накапливались в нижнем палеозое. Они никогда не погружались на большую глубину, не подвергались воздействию тектонических и катагенетических процессов. По превращенности кукурсит находится в начале фоссилизационного ряда горючих сланцев, а диктионемовые — сланцы в конце. Сланцы Поволжья залегают в юрских отложениях.

По элементному составу большинство горючих сланцев очень похожи: для них характерно высокое содержание водорода, атомное отношение Н/С изменяется от 1,25 до 1,74; О/С— от 0,02 до 0,20; Н/С— от $0,5 \times 10^{-2}$ до $5,8 \times 10^{-2}$ (табл. 30).

Таблица 30

Элементный состав ОВ горючих сланцев

Горючие сланцы	Элементный состав, %				
	С	Н	О	N	S
Кукурситы	74–78	9,3–9,9	9–11	0,3–0,4	1,6–1,9
Диктионемовые	65–75	7,4–7,6	12–19	1,9–3,6	2,0–2,8
Кашпирские	65,6	7,4	16,5	0,99	9,5
Общий Сырт	66,5	7,8	14,5	1,0	10,2

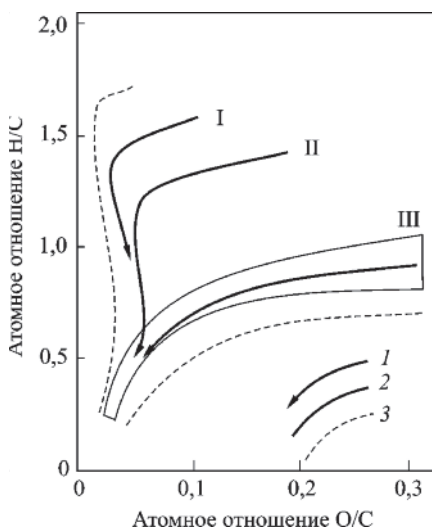


Рис. 26. Типы керогена горючих сланцев (диаграмма Ван Кревелена):

1 — эволюционные кривые керогенов I, II и III типов; 2 — поле и направление карбонизации гумусовых углистых сланцев; 3 — границы главного поля керогенов (Тиссо, Вельте, 1981)

Органическое вещество горючих сланцев называют *керогеном* (рождающим воск), впоследствии этот термин перенесли на нерастворимую часть рассеянного ОВ осадочных пород.

Как для горючих сланцев, так и для ОВ пород по составу выделяют три типа керогена (рис. 26). I тип представляет собой кероген с высоким атомным отношением Н/С (1,5 и более) и низким значением О/С (менее 0,1). Такой тип керогена обогащен алифатическими структурами и соответственно водородом, содержание полиароматических ядер и гетероатомных связей невелико, небольшое количество кислорода находится главным образом в сложноэфирных (мостиковых) связях. Источником ОВ такого керогена является водорослевая органика, а также рассеянное ОВ, которое в значительной степени подверглось переработке микроорганизмами. Кероген в этом случае представляет собой производное смеси измененных и собственно бактериальных липидов. Так, органическое вещество горючих сланцев Грин-Ривер представляет собой совокупность водорослевых и бактериальных липидов.

II тип также отличается относительно высокими, но ниже, чем I тип, значениями Н/С и низкими О/С. Здесь большее значение приобретают полиароматические ядра, карбоксильные и карбонильные функциональные группы, значительно большую роль играют сложноэфирные связи. Насыщенные соединения представлены алкановыми цепочками средней длины и нафтеновыми циклами. Сера также присутствует в значительных концентрациях в гетероциклах и образует сульфидные связи. Этот тип керогена связан с ОВ морского генезиса и является производным от смеси остатков фитопланктона, зоопланктона, бактерий и восков высших растений, накапливающихся в восстановительной обстановке.

Тип III отвечает керогену, характеризующемуся низкими значениями отношения Н/С (обычно менее 1,0) и высокими О/С (0,2–0,3), в значительной степени сложен полиароматическими ядрами с кислородными кетонными и карбоксильными группами, но не содержит сложноэфирных групп. Алифатические структуры играют незначительную роль и представлены небольшим количеством длинных цепочек, унаследованных от восков высших растений.

Химический состав горючих сланцев может сильно варьировать. Горючие сланцы всегда характеризуются высоким содержанием водорода, атомные отношения Н/С — от 1,25 до 1,75, О/С — от 0,02 до 0,20, N/C — $0,5 \times 10^{-2}$ до $5,8 \times 10^{-2}$. Аморфное сапропелевое ОВ горючих сланцев обычно относится к типу I и II, горючие сланцы с керогеном III типа не встречаются.

Количество битумоидов зависит от степени фоссилизации ОВ и изменяется от 1–2 до 20% (например в кукурситах их 2%).

За границей любую породу, залегающую на небольшой глубине и дающую при пиролизе (нагревание до 500 °С) сланцевую смолу, называют горючими сланцами (Тиссо, Вельте, 1981). Рентабельно разрабатывать горючие сланцы, из 1 м³ которых при пиролизе получается более 42 л сланцевой смолы. Первая установка для переработки горючих сланцев была построена в 1838 г. во Франции. Самые высокие запасы горючих сланцев находятся в США, большая часть на месторождении Грин-Ривер.

Существует несколько представлений о процессе формирования горючих сланцев: 1) затвердевание коллоидного раствора в условиях обильного сноса минерального материала, формирующего минеральную матрицу породы, в которой захороняется кероген (“корпускулы”); 2) отмирая, водоросли образуют слизь, на которую сорбируются минеральные частицы, происходит консервация ОВ.

ГЛАВА 6

ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННЫХ И ГЕНЕТИЧЕСКИХ КЛАССИФИКАЦИЙ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Задачу классификации можно рассматривать как поиск решения, позволяющего наилучшим образом разделить множество объектов, охарактеризованных многомерными параметрами, на более мелкие однородные подгруппы. При решении задач классификации необходимо располагать некоторой мерой сходства одного объекта с другим. Чаще всего она определяется как мера сходства изученных свойств. “Научная классификация есть эмпирическое построение, а не построение чисто логическое или математическое. Она имеет задачей разместить изучаемые тела или явления в систему, сколько бы их не было. Классификация естественных тел есть не самоцель, а орудие научной работы. Она важна и необходима, поскольку научной работе помогает” (Вернадский, 1960).

6.1. Использование аналитических данных для классификаций на примере нефтей

Химиками, геохимиками и нефтепереработчиками предложено множество классификаций нефтей. Цели создания этих классификаций различны, как физические и химические параметры, на которых эти классификации основаны. Нефтепереработчиков больше всего интересует содержание фракций при последовательной перегонке (бензина, керосина, лигроина и др.), химический состав или физические свойства этих фракций (вязкость, температура помутнения, температура застывания, содержание серы и др.). Геологам и геохимикам необходима идентификация и характеристика нефтей с целью их сопоставления с органическим веществом материнских пород, определения их эволюции. Поэтому они используют химические и структурные данные о компонентах нефтей, особенно молекул-хемофоссилий, которые несут генетическую информацию. В этом отношении особый интерес могут представлять даже молекулы, находящиеся в относительно небольших концентрациях, такие, как высокомолекулярные *n*-алканы, изопренаны, стераны, тритерпаны и др.

Основу технологической классификации нефтей, используемой на нефтеперерабатывающих заводах России (ГОСТ 912-66), составляют содержание серы, содержание фракций, выкипающих до 350 °С, потенциальное содержание масел, индекс вязкости масел, содержание парафинов (табл. 31).

Сочетание обозначений класса, типа, группы, подгруппы и вида составляет шифр технологической классификации нефтей. Например, низкопарафинистая нефть месторождения Доссор (Казахстан) имеет шифр $IT_1M_1I_1P_1$. Такая классификация может быть использована для сортировки нефти (при направлении для переработки на заводы, для учета качества при планировании добычи, переработки и при проектировании новых заводов). За рубежом нефти сортируют в основном по плотности и содержанию серы.

Таблица 31

Технологическая классификация нефтей

Класс, содержание S, %	Тип, содержание фр. НК–350 °С, %	Группа, содержание масел, %	Подгруппа, индекс вязкости масел	Вид, содержание парафина, %
I, < 0,5	$T_1, >45$	$M_1, \geq 25$	$I_1, >85$	$P_1, \leq 1,5$
II, 0,5–2,0	$T_2, 30–44,9$	M_2	$I_2, 40–85$	$P_2, 1,51–6$
III, > 2,0	$T_3, <30$	M_3	$P_3, >6$	$M_4, <15$

В БСЭ приведена классификация нефтей по плотности (табл. 32).

Таблица 32

Классификация нефтей по плотности

Класс нефти	Плотность, г/см ³
Легкие	<0,870
Средние	0,871–0,910
Тяжелые	>0,910

В разных нефтегазоносных бассейнах (НГБ) вариации плотности нефтей, как и других физико-химических параметров, имеют свои особенности и часто предлагаются для них классификации либо только по плотности, либо по нескольким физико-химическим параметрам (табл. 33).

Таблица 33

Классификация нефтей Западно-Сибирского НГБ по плотности

Класс нефти	Плотность, г/см ³
Очень легкие	<0,800
Легкие	0,800–0,850
Средние	0,850–0,870
Тяжелые	0,870–0,910
Очень тяжелые	>0,910

Существует классификация нефтей по содержанию серы предложенная О.А. Радченко (табл. 34).

Таблица 34

Классификация нефтей по содержанию серы

Класс нефти	Содержание серы, %
Малосернистые	<0,5
Среднесернистые	0,5–1,0
Высокосернистые	>1,0

К.Смит предложил классифицировать нефти по индексу, который сейчас называется индексом Смита (CI), этот индекс рассчитывают по плотности фракции нефти: для 10 фракций с интервалом 25 °С от 50 до 275 °С при нормальных условиях и 5 фракций от 200 до 300 °С при небольшом вакууме. $CI = 48640/K + 473,7d_4^{16} - 456,8$, где К — градусы Кельвина (0°С = +273°К).

Для сравниваемых нефтей строятся графики, где по абсциссе располагается температура кипения фракций, по ординате — CI. Затем получаемые для нескольких нефтей кривые сравнивают и по их конфигурации делают выводы о сходстве или различии этих нефтей.

Созданы классификации, где используется не один, а множество физико-химических параметров: плотность, выход легких фракций, содержание серы, смолисто-асфальтеновых компонентов, твердых парафинов и др.

Одной из таких классификаций является формально-логическая классификация нефтей Западно-Сибирского НГБ, предложенная А.Э.Конторовичем (1971) (табл. 35).

Таблица 35

Классификация нефтей Западно-Сибирского НГБ*(Конторович, 1971)*

Индекс нефти	Параметры				
	Плотность, г/см ³	Содержание, %			
		фракции НК–200 °С	серы	САВ	твердых парафинов
0	<0,80	≤25	≤0,5	≤10	≤5
1	0,80–0,84	25–50	0,5–1,0	10–20	5–10
2	0,84–0,88	50–75	1,0–3,0	20–35	>10
3	0,88–0,92	75–100	>3		
4	>0,92				

По набору индексов определяется шифр конкретной нефти (например, 01210). Подобные классификации называются формально-логическими, поскольку многие нефти, шифры которых получаются при различных вариациях индексов, в реальных условиях недр не существуют. Например, не встречается нефть с плотностью менее 0,80 и с содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) 35%. Но, с другой стороны, такие классификации удобны для компьютерной обработки аналитических данных.

В 60–70-е гг. XX в. широко применялось изучение нефтей на групповом углеводородном уровне. По мере накопления аналитического материала создавались классификации нефтей на этой основе. К таким относится классификация Вассоевича–Бергера (1968), в которой суммарное содержание метановых, нафтеновых и ароматических УВ принимается за 100% (табл. 36).

Эта классификация не учитывает физических свойств, в частности содержание САВ и серы, хотя многие параметры, такие, как плотность, содержание серы и САВ, отражают качество и эволюцию нефтей. М.А. Бестужев (1972) критикует эту классификацию и предлагает свою, где эти параметры учтены. Основу его классификации составляет также групповой углеводородный состав, но сначала нефти разделяются на четыре группы по плотности, на подгруппы по содержанию серы, в которых учитывается количество асфальтенов. Внутри каждой группы выделяются классы по групповому уг-

Таблица 36

Классификация нефтей по групповому углеводородному составу*(Вассоевич, Бергер, 1968)*

Класс нефти	Содержание УВ, %		
	метановые (алкановые)	нафтеновые (циклановые)	ароматические (ареновые)
Однокомпонентный:			
1. Метановый	80–100	0–10	0–10
2. Нафтеновый	0–10	80–100	0–10
3. Ароматический	0–10	0–10	80–100
Двухкомпонентный:			
4. Нафтенно-метановый	65–80	45–75	25–50
5. Нафтеново-метановый	10–25	10–25	25–50
6. Метаново-нафтеновый	45–75	65–90	0–10
7. Метано-нафтеновый	0–10	0–10	0–10
Трехкомпонентный:			
16. Нафтенно-ароматико-метановый	50–80	37,5–65	10–25
17. Ароматико-нафтеново-метановый	25–45	10–25	10–25

леводородному составу: метановый, нафтенно-метановый, нафтенно-метано-ароматический, нафтеновый и нафтенно-ароматический.

Использование в классификации плотности, по мнению авторов, сохраняет связь между химической классификацией и практической оценкой качества нефти по шкале плотности, а также оценку ее фракционного состава по величине плотности (Соколов, Бестужев, Тихомолова, 1972).

Рассмотрим вещественно-генетическую классификацию (ВГК) нефтей Западно-Сибирского НГБ, разработанную сотрудниками лаборатории геохимии нафтидов кафедры геохимии и геологии горючих ископаемых геологического факультета МГУ (Гусева и др., 1972). Исходя из представлений о нефти как природном углеводородном растворе, в основу этой классификации положены данные о “растворителе”, охарактеризованном суммарным углеводородным составом той основной части нефти, которая меньше всего изменяется под влиянием условий среды существования нефти в залежи, условий отбора, транспортировки и хранения проб и содержит наибольшее количество хемофоссилий. По фракционному составу — это фракция 200–450 °С. К моменту создания ВГК накопилось большое количество данных по групповому и структурно-групповому углеводородному составу нефтей Западно-Сибирского НГБ, кото-

рые и легли в основу этой классификации. Характеристика углеводородного состава фракции определяется методом “анилиновой точки”, а структурно-группового — методом n-d-M. Первый показывает относительное содержание алканов (УВ метанового ряда М), циклоалканов (нафтенов Н) и аренов (ароматических углеводороды А). Второй — долю углерода в структурах парафиновых — C_n , нафтенных — C_n , и ароматических — C_a УВ. Хотя величины параметров, рассчитанных этими методами, не являются точно отвечающими истинным концентрациям УВ в нефти, для целей сопоставления они вполне пригодны.

Все нефти с алифатическим основанием объединены в совокупность А, с циклическим — в совокупность Б. Основными определяющими параметрами для отдельных классов выбраны соотношения алканов и циклоалканов и доля углерода в парафиновых и нафтенных структурах (табл. 37).

Таблица 37

**Вещественно-генетическая классификация нефтей
Западно-Сибирского НГБ**

Класс нефти	Основные параметры		Дополнительные параметры	
I. Алкановый	$M \gg N$ $M > 55\%$	$C_n \gg C_n$	$C_n \leq M$	$C_a \cong A$
II. Циклано-алкановый	$M > N$	$C_n \geq C_n$	$C_n > M$	$C_a \cong A$
III. Алкано-циклановый	$M \leq N$	$C_n > C_n$	$C_n \gg M$	$C_a < A$
IV. Циклановый	$M \ll N$	$C_n \leq C_n$	$C_n \gg M$	$C_a < A$

К каждому классу могут принадлежать генетические типы: 1) обогащенные твердыми парафинами ($>10\%$, индекс П); 2) затронутые вторичными процессами, такими, как осернение (индекс S_1 , когда $0,5 < S < 1\%$; S_2 , когда $S > 1\%$); 3) обогащенные легкими фракциями (индекс Л, когда бензиновых фракций больше 30%) и т.д. Газоконденсатным дериватам присваивается индекс К, нефтям, лишенным бензиновых фракций, — индекс ББ. Таким образом, при выделении классов мы главным образом оперируем вещественным составом, а выделяя типы, показываем процессы, преобразующие нефть в ходе геохимической эволюции.

Существует множество графических классификаций. Для примера рассмотрим классификацию нефтей с использованием треугольной диаграммы, предложенную Б.Тиссо и Д.Вельте (1981). Классифи-

кация основывается на содержании в нефти УВ различных структурных типов: алканов (парафинов), циклоалканов (нафтенов), ароматических и гетероатомных соединений, а также на содержании серы. Используемые данные отвечают фракции, кипящей при температуре выше 210 °С. По одной из сторон треугольника откладывается содержание алкановых (изо- и н-алканов) **Р**, по второй — нафтеновых **N** и по третьей — ароматических УВ плюс гетероатомные соединения (NSO) **АА** (рис. 27).

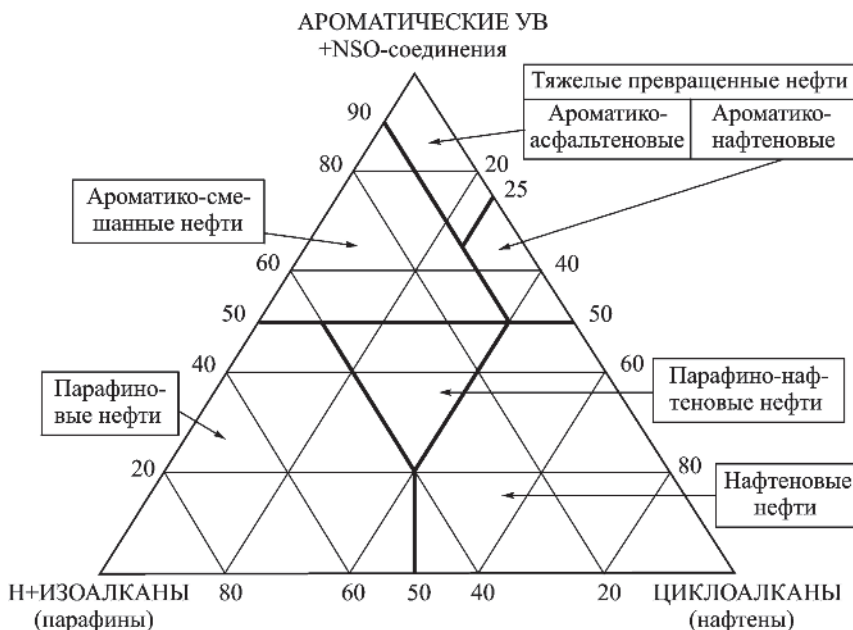


Рис. 27. Треугольная диаграмма шести классов нефтей (парафинового, парафино-нафтенного, нафтенного, ароматико-нафтенного, ароматико-асфальтенового, ароматико-смешанного), выделенных по групповому углеводородному составу (Тиссо, Вельте, 1981)

Нефти подразделяются на шесть классов: парафиновый, парафино-нафтенный, нафтенный ($S < 1\%$), ароматико-нафтенный, ароматико-асфальтеновый, ароматико-смешанный ($S > 1\%$). В табл. 38 приведены параметры нефтей выделенных классов.

В соответствии с треугольной диаграммой (рис. 28) и табл. 38 к парафиновым, парафино-нафтенным и нафтенным относятся нефти, в которых содержание насыщенных УВ превышает 50%. Для практических целей и возможности сопоставления с геологиче-

Таблица 38

**Классификация нефтей по групповому углеводородному составу
и содержанию серы**

(Тиссо, Вельте, 1981)

Концентрации компонентов в нефти (фракция >210°C),%		Класс нефти	Содержание серы, %
P+N>50% AA<50%	P > N и P > 40	Парафиновый	<1
	P ≤ 40 и N ≤ 40	Парафино-нафтеновый	
	N > P и N > 40	Нафтеновый	
P+N≤50 AA≥50	P > 10	Ароматико-смешанный	>1
	N ≤ 25	Ароматико-асфальтеновый	
	P ≤ 10 и N ≥ 25	Ароматико-нафтеновый	<1

скими условиями устанавливаются дополнительные границы, соответствующие 40% алканов и 40% циклоалканов. Они отделяют парафиновые нефти от парафино-нафтенных и парафино-нафтенные от нафтенных.

Нефти определяются как “ароматические”, если общее содержание насыщенных УВ в них меньше 50%, а суммарное содержание ароматических УВ, смол и асфальтенов больше 50%. Дополнительная граница разделяет ароматико-смешанные нефти, содержащие более 10% н- и изоалканов, и тяжелые превращенные нефти, содержащие менее 10% алканов. Последний класс объединяет два подкласса: ароматико-асфальтеновые нефти, содержащие менее 25% нафтенных, и ароматико-нафтенные, содержащие более 25% нафтенных. Эта дополнительная второстепенная граница отражает также разницу в содержании серы.

Эволюция и вторичные превращения нефтей в залежи отражаются на их составе и, следовательно, влияют на их место в рассматриваемой классификации. Например, термическая эволюция парафино-нафтенной нефти может привести к преобразованию ее в парафиновую. Окислительные преобразования приводят в основном к образованию тяжелых нефтей ароматико-нафтенного или ароматико-асфальтенового классов. Химическая и биохимическая деградация превращает парафиновые и парафино-нафтенные нефти в ароматико-нафтенные с умеренным содержанием серы. Ароматико-смешанные нефти обычно преобразуются в ароматико-асфальтеновые с высоким содержанием серы.

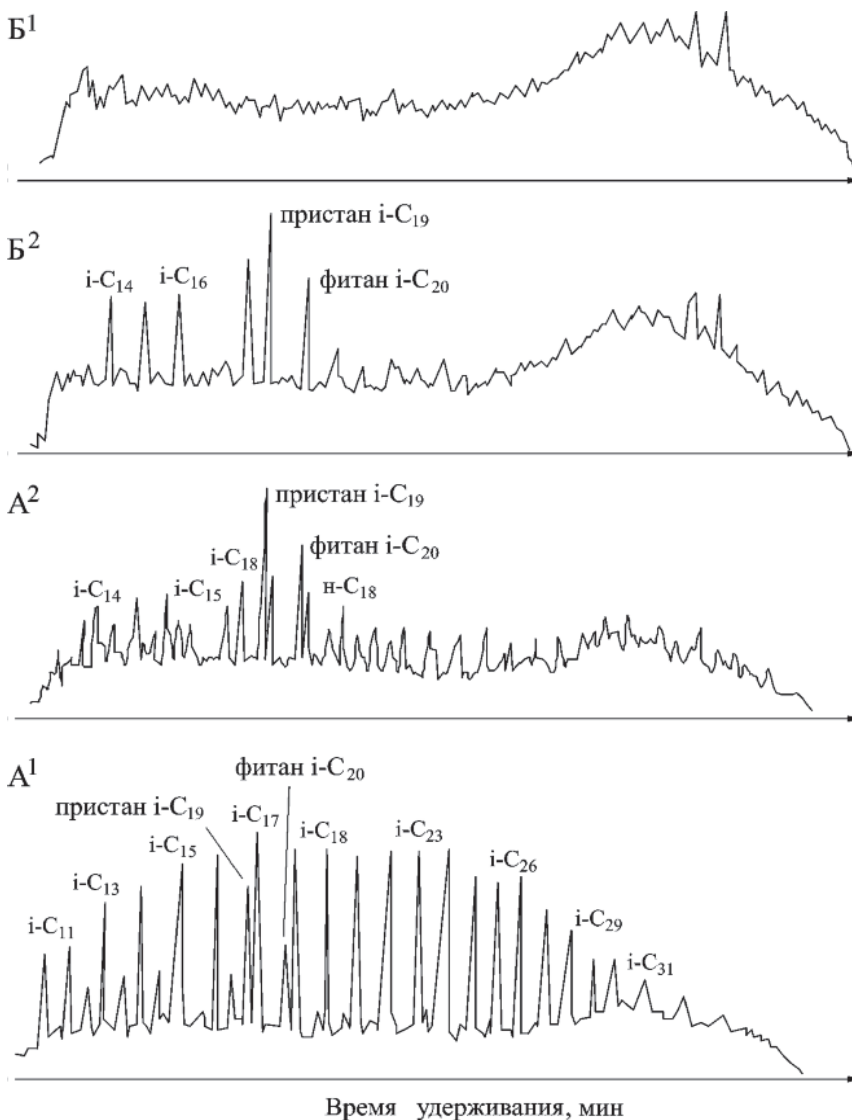


Рис. 28. Химическая типизация нефтей по соотношению *n*-алканов и изопреноидов средних фракций (Петров, 1984)

С развитием аналитической техники банк данных о составе нефтей пополнился и пополняется молекулярным составом, создаются новые классификации, основанные на молекулярном составе основных классов УВ. Одной из классификаций, в основу которой положено со-

отношение алкановых (н-алканов и изопренанов) УВ в средних фракциях нефти, является химическая типизация нефтей (Петров, 1975). Сравнительное изучение нефтей показало, что все исследованные (более 500) нефти можно разделить на две категории А и Б. К первой принадлежат нефти, на хроматограммах которых пики нормальных алканов присутствуют в аналитических количествах, на хроматограммах нефтей категории Б пики нормальных алканов отсутствуют. В свою очередь, в зависимости от относительной концентрации н-алканов и изопренанов в нефтях категории А и от наличия или отсутствия изопреноидных алканов в нефтях категории Б каждая категория разделяется на два типа: А¹, А² и Б¹, Б² (см. рис. 28). Каждому типу нефти соответствует определенная картина совокупности концентрационного распределения нормальных и изопреноидных алканов.

Нефти типа А¹ наиболее распространены в природе и соответствуют нефтям парафинового и нафтено-парафинового основания. Для большинства нефтей этого типа характерны значительные концентрации нормальных парафинов и преобладание их над изопреноидами.

Нефти типа А² соответствуют нафтеново-парафиновым и парафино-нафтеновым нефтям. Это довольно редкий тип нефти. Отличительной чертой большинства нефтей типа А² является значительное преобладание изопреноидных алканов над нормальными, содержание которых в среднем на порядок меньше, чем в нефтях типа А¹, хотя характер относительного распределения н-алканов сохраняется.

Нефти типа Б¹ широко распространены в зоне гипергенеза. На хроматограммах этих нефтей полностью отсутствуют пики реликтовых алканов. Нефти этого типа отличаются максимальным содержанием циклоалканов и являются нефтями нафтенового и нафтено-ароматического основания.

Нефти типа Б² соответствуют нефтям парафино-нафтенового и нафтенового оснований и встречаются более часто, чем нефти типа А². На хроматограммах нефтей этого типа пики н-алканов отсутствуют. Распределение изопренанов в значительной части нефтей типа Б² подобно их распределению в нефтях типа А¹ и А².

К графическим классификациям (треугольная диаграмма) относится классификация ОВ основных биопродуктов по содержанию стеролов С₂₇, С₂₈, С₂₉ (рис. 29), которую часто применяют и для нефтей.

По соотношению стеранов предложена несколько иная треугольная диаграмма, где выделяется так называемое “террагенное”

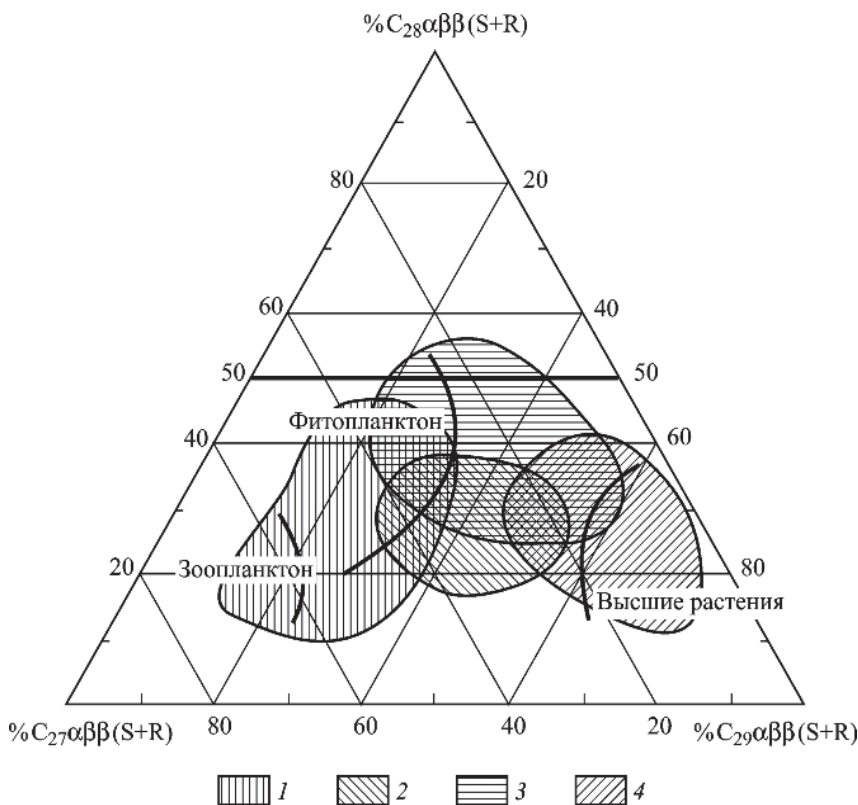


Рис. 29. Треугольная диаграмма для классификации типов ОВ основных биопродуктов по соотношению стеролов C_{27} , C_{28} , C_{29} и определения условий седиментогенеза: открытое море (1), эстуарий (2), лагуна (3), континент (4) (S. Killops, V. Killops, 1993)

ОВ, которое представляет собой некрому организмов, сносимых с континента в морской бассейн вместе с обломками пород. В состав этого органического вещества входили остатки не только высшей растительности, но и других организмов (рис. 30).

Это генетическая классификация, поскольку для нее полагают, что в живых веществах различных организмов (фитопланктон, зоопланктон и высшая растительность) содержание стеролов различное. В липоидах высшей растительности преобладают стеролы C_{29} (ситостерол и стигмастерол), для фитопланктона характерно преобладание стеролов C_{28} (хотя диатомеи различных видов могут содержать стеролы C_{27} , C_{28} и C_{29}), а в зоопланктоне преобладает холестерол C_{27} . Участие в формировании ОВ материнских пород

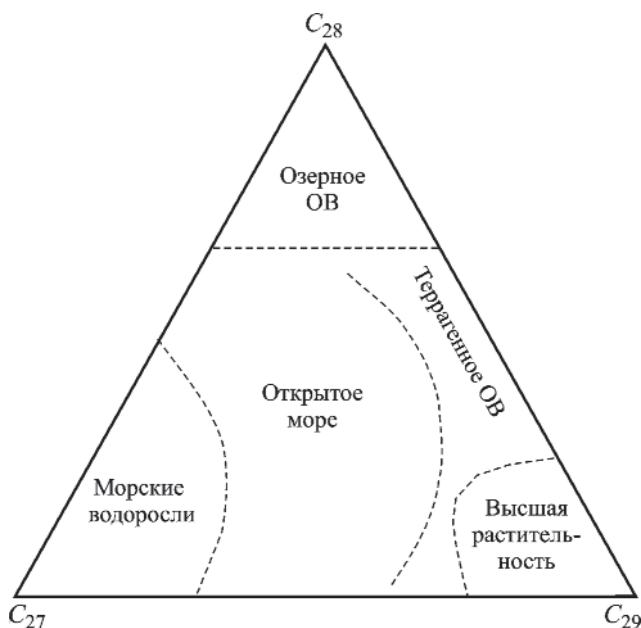


Рис. 30. Треугольная диаграмма для классификации генетических типов ОВ (озерные, морские водоросли, высшая растительность, террагенное ОВ) по соотношению стеранов C_{27} , C_{28} , C_{29} (Peters, Walter, Moldowan, 2005)

различных генетических типов организмов отражается и на составе стеранов нефтей.

6.2. Примеры генетических классификаций каустобиолитов

Человечество с давних пор использует горючие ископаемые в основном как энергетическое сырье, поскольку главное свойство этих ископаемых — способность гореть без поддержки пламени извне, выделяя при этом большое количество тепла. Обзор классификаций горючих ископаемых был сделан В.Н. Муратовым (1970), Н.Б. Вассоевичем (1975), А.М. Гюльмалиевым и др. (2007) и многими другими.

Одну из первых генетических классификаций твердых горючих ископаемых предложил немецкий палеоботаник Г. Потонье. Согласно этой классификации, все ископаемые минералы, образованные живыми организмами или их составными частями, называются *биолитами*. Г. Потонье разделил биолиты на две большие группы:

акаустобиолиты — негорючие ископаемые и *каустобиолиты* — горючие ископаемые.

При образовании акаустобиолитов из живых организмов сохранились только их неорганические части (скелет, раковины и др.). Органические составные части исчезли полностью, превратившись в газообразные и легкорастворимые в воде вещества. При образовании каустобиолитов органические составные части растений не исчезли, а сохранились в более или менее измененном виде.

В зависимости от происхождения и химического состава исходного материала Г. Потонье разделил каустобиолиты на три подгруппы:

1) *сапропелиты* (от греч. *sapros* — гнилой и *pelos* — ил), образованные из гнилостного ила, состоящего из остатков (некромы) простейших растительных и животных организмов, населявших застойные водные бассейны;

2) *гумиты*, образованные материалами, богатыми углеводами, материнским веществом которых являются болотные и наземные многоклеточные высшие растения; типичные представители гумитов, т.е. гумусовых углей, — торф, бурые, каменные угли, полуантрациты и антрациты;

3) *липтобиолиты* (от греч. *liptos* — остаточный), сформированные из восков, смол и самых устойчивых частей растений. Типичным представителем является янтарь.

Генетическая классификация основана на наиболее общем принципе происхождения, который применим ко всем горючим ископаемым. Эта классификация охватывает все их виды, разновидности и переходные формы. Поэтому в общих чертах генетическая классификация Г. Потонье до настоящего времени не потеряла своего значения, но классификация твердых горючих ископаемых, предложенная им же, не позволяет охватить и систематизировать все их свойства.

Впоследствии термин “каустобиолиты” подвергался критике, основными доводами которой явилось, с одной стороны, существование в земной коре горючих веществ, не имеющих связи с органическим миром (например, элементарная сера), с другой — веществ, генетически связанных с жизнедеятельностью организмов, но не способных гореть (например, карбонатные породы). Тем не менее в нашей стране этот термин широко используется как синоним термина “горючие ископаемые”.

В процессе развития знаний о свойствах и составе горючих ископаемых и их генезисе учеными разных стран было предложено много терминов, отождествляемых с термином “каустобиолиты”:

горючие вещества, горючие ископаемые органического происхождения (Лаппаран, 1884), природные углеводороды (Dana, 1894), органолиты (Hofer, 1906), минеральные вещества органического происхождения (Бауэр, Лебедев, 1907), органоиды (Engler, 1913), органаты (Годлевский, 1937), антрациды (Науманн, Чермак, 1940). Р. Потонье (1950) стал употреблять термин “кауστοлиты”, т.е. исключил из названия указание на биогенное происхождение, карботены (Вассоевич, Муратов, 1955), органиты (Муратов, 1960) и др.

Термины часто предлагались при разработке классификаций каустобиолитов, которые основывались на разных признаках, либо вещественных, либо генетических, либо вещественно-генетических. Среди авторов генетических классификаций можно назвать Э.Р. Лиллея (1938), В.А. Клубова (1948), А.Ф. Добрянского (1948), В.А. Успенского и О.А. Радченко (1953, 1961).

Идея создания естественной классификации, которая бы отвечала всем требованиям, вслед за Г. Потонье развивалась другими исследователями.

Одна из самых удачных генетических классификаций каустобиолитов, разработанная В.А. Успенским и О.А. Радченко (1970), охватывает и угли, и нефти. В ее основу положены представления о геологических условиях образования горючих ископаемых, где выделены следующие признаки: 1) исходный материал; 2) условия накопления; 3) характер процессов преобразования.

Классификационная схема состоит из двух ветвей: “угольной” и “нефтяной”. Генетические линии каустобиолитов изображены в виде блоков прямоугольного сечения (рис. 31). На торцевой стороне “угольного” блока указываются фациальная обстановка области накопления (болота, озера, морские водоемы) и исходный материал, накапливающийся в этой обстановке (высшие растения — гумусовая органика и низшие организмы — сапропелевое вещество). Степень углефикации выражается направлением блока внутрь чертежа и вверх — от торфов до антрацитов. В поверхностной части блока располагаются чистые каустобиолиты, под ними — минеральные осадки, содержащие соответствующее ОВ (от горючих и углистых сланцев до рассеянного ОВ в породе). “Нефтяной” блок является как бы боковым ответвлением от сапропелитовой линии. Здесь направление внутрь чертежа и вверх указывает преобразования в зонах катагенеза и метаморфизма (от газов до антраксолитов и шунгитов). Продукты выветривания в обоих блоках занимают крайние наружные части (левую — в “угольном” блоке и правую — в “нефтяном”).

грамме согласно условиям их генезиса.

Генетической классификацией каустобиолитов, построенной по соотношению основных органогенных элементов (углерода и водорода), является диаграмма А.Ф. Добрянского (1948). На ней представлены два направления изменения в природных условиях единого исходного органического материала. На диаграмме из нижней части единого “ствола”, в которой находятся сапрпель и древесина, вверх разветвляются две вытянутые “ветви”: в правой ветви сапрпель сменяется керогеном сланцев, окисленными асфальтами, выше находятся смолистые, метановые и нафтеновые нефти. В левой ветви древесина сменяется торфом, далее бурым углем, каменным и антрацитом. Смешанные угли и нафтеновые нефти находятся между ветвей (рис. 32). Необходимо отметить, что последовательность превращений в правой ветви не соответствует превращениям, наблюдаемым в природе.

Классификационная диаграмма В.С. Веселовского (1954) строится в параметрах, характеризующих степень конденсированности и окисленности горючих ископаемых (некоторые природные каустобиолиты на диаграмме отсутствуют) и многих индивидуальных органических соединений, входящих в состав живого веще-

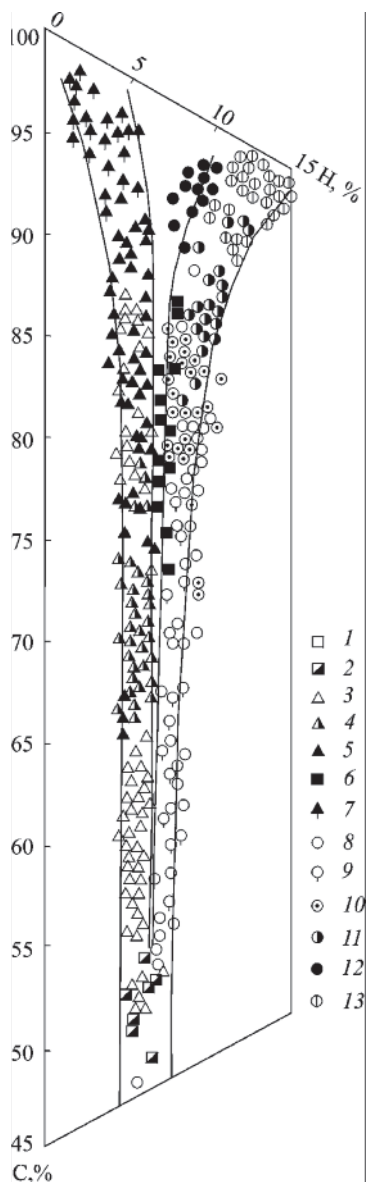


Рис. 32. Схема образования горючих ископаемых:

1 — клетчатка, 2 — древесина, 3 — торф, 4 — бурый уголь, 5 — каменный уголь, 6 — смешанный уголь, 7 — антрацит, 8 — сапрпель; 9 — кероген сланцев, 10 — окисленные асфальты, 11 — смолистые нефти, 12 — нафтеновые нефти, 13 — метановые нефти (Добрянский, 1948)

6.3. Классификация углей

Большинство существующих классификаций углей можно подразделить на геолого-генетические (научные), химико-технологические, промышленные (потребительские) и промышленно-генетические (Гюльмалиев и др, 2007).

Геолого-генетические классификации углей основываются на изучении происхождения углей и их свойств как функции основных факторов углеобразования. Такие классификации разрабатываются для создания научной основы систематизации разнообразных ископаемых углей различных бассейнов и месторождений. Принимаемые параметры при их построении в большинстве случаев не позволяют дать количественной оценки технологической ценности того или иного вида угля.

Химико-технологические классификации отражают химическую природу исходного растительного материала и процессов его преобразования. Такие классификации основаны на элементном, групповом составе, на выходе продуктов термической переработки. Наибольшее число химико-технологических классификаций связано с элементным составом углей, с соотношением в их ОВ углерода, водорода и кислорода. Эти классификации изображают, как правило, в виде диаграмм.

Промышленные (потребительские) классификации предназначены для выделения марок и технологических групп углей в соответствии с требованиями их потребителей (для коксования, полукоксования и др.). В отличие от научных и химико-технологических классификаций, промышленные не учитывают природные особенности углей. Такие классификации, отвечая запросам сегодняшнего дня, не открывают перспективы, а иногда даже мешают рациональному использованию углей.

Промышленно-генетические классификации строят на научной основе. Они устанавливают связь между составом, химическим строением, происхождением, условиями образования и важнейшими свойствами углей, от которых зависит их технологическая ценность. Такие классификации позволяют прогнозировать поведение углей в различных технологических процессах и определять способы их эффективной переработки и использования.

Геолого-генетические классификации

Значительного успеха в этой области добился Г.Л. Стадников (1937), он создал классификацию, в основу которой положил взаимо-

связь между происхождением, физико-химическими свойствами исходного материала и стадиями их превращения. Он пришел к выводу, что помимо сапропелитовых (сапропелевых) и гумусовых углей существуют угли смешанных классов — гумусо-сапропелитовые и сапропелито-гумусовые, а исходная органическая масса претерпевает три стадии физико-химических превращений: торф, бурый и каменный угли. Следует отметить, что классификация Г.Л. Стадникова включает не все твердые горючие ископаемые (например, липтобиолиты).

Представляет интерес классификация Ю.А. Жемчужникова (1948, 1953), который считал, что сапропелитовые образования происходят преимущественно из низших растений (планктонные водоросли). Отложения высших растений (преимущественно торф) состоят главным образом из двух групп живого вещества растений: лигнино-целлюлозных тканей и устойчивых кутинизированных элементов.

Сапропелиты разделены на два класса в одной группе: собственно сапропелиты, в которых сохранены формы клеток и целые колонии планктонных водорослей, и сапроколлиты (от греч. colla — клей), в которых отсутствуют форменные элементы и весь уголь представляет собой бесструктурную массу.

Все горючие ископаемые, образовавшиеся из высших растений, Ю.А. Жемчужников объединил в общую группу *гумолитов*, которые разделил на два класса: *гумиты*, содержащие кроме гуминовых кислот и гуминовых веществ кутиновые элементы и смолы; *липтобиолиты*, состоящие исключительно из кутиновых элементов и смоляных телец. Объединение гумитов и липтобиолитов в общую группу гумолитов более удачно, чем в классификации Г. Потонье, где они разделены. Ю.А. Жемчужников считал, что в природе могут образоваться как гумиты, так и липтобиолиты из одного и того же типа растений (высшие растения) в зависимости от различных условий, при которых протекает процесс обугливания. Несмотря на указанные преимущества в сравнении с классификацией Г. Потонье, эта систематика страдает тем же недостатком: отдельные классы (группы) углей не обособлены по стадиям в зависимости от их термической зрелости.

С.Г. Аронов и Л.Л. Нестеренко (1960) создали более обобщенную систематику, основанную на уже рассмотренных генетических классификациях, которая охватывает большое разнообразие встречающихся в природе твердых горючих ископаемых. Они учли положительные стороны классификаций Г. Потонье и Ю.А. Жемчужникова и использовали предложенные Г.Л. Стадниковым стадии выражения химической зрелости (табл. 39).

Таблица 39

Классификация стадий химической зрелости по классам углей

(Аронов, Нестеренко, 1960)

Классы углей	Стадии химической зрелости			
	торфяная	буроугольная	каменноугольная	антрацитовая
Гумиты (преимущественно из высших растений)	Торф	Бурые угли Землистые Плотные (блестящие, матовые, полосчатые)	Каменные угли однородные (блестящие, осажистые) Неоднородные (полублестящие, матовые) полосчатые	Антрациты
Липтобиолиты из восков и смол высших растений из других форменных элементов высших растений	Фахтеллит (восковой) Копалы (смолистые) Фимменит (пыльцевой)	Лигниты Пирописсит (восковой) Янтарь (споровый) Подмосковные (споровые) Тасманит (споровый) “Бумажный” подмосковный уголь Барзасский Листоватый уголь (кутикуловый)	Рабдописсит (смоляной) Ткибульский смоляной уголь Конкреции смол в каменных углях Кутикулит иркутский Липтобиолиты Среди кизеловских (лысьвенских) каменных углей (споровые) Кеннели (?) Лопинит (коровый)	—
Сапропелиты из высших растений и животного планктона собственно сапропелиты (структурные)	Сапропель Балхашит Куронгит	Богхеды Торбанит Марагунит Касьянит Черемхит Хахарейский	 Уголь из Люгау Кеннели (?) Богхеды среди донецких углей	—
Сапроколлиты (бесструктурные)	Сапроколлы	Матаганский Барзасские угли		
Особые твердые горючие ископаемые		Гагаты Горючие сланцы	—	—

И.И. Аммосов (1964), исходя из представлений о связи между свойствами углей и исходным материалом, условиями накопления, обводненности, диагенезом и метаморфизмом, предложил подразделять угли на торфяную, буроугольную и каменноугольную стадии. Каменные угли он подразделяет на девять стадий метаморфизма, антрацит и графит. Главным свойством, характеризующим сформировавшуюся структуру углей, И.И. Аммосов считает отражательную способность витринитов.

По генетической классификации гумусовых углей Н.Г. Титова (1951) решающим фактором при образовании торфов и углей различного качества является *минеральный состав вод* торфяных месторождений, обеспечивающий или предотвращающий реакции гуминовых кислот с продуктами распада химических соединений, входящих в состав остатков отмерших растений. По его мнению, гуминовые кислоты образуют с этими веществами при отсутствии значительного количества кальция битуминозные вещества, обеспечивающие спекаемость углей и другие их качества. При большом содержании солей кальция в торфяных водах гуминовые кислоты образуют нерастворимые соли кальция и не вступают в реакции с продуктами распада, вследствие чего битуминозные вещества не образуются. Основные пути превращения отмерших наземных растений Н.Г. Титов подразделяет на три ветви: 1) битуминозные верховые торфа, дающие блестящие бурые угли и далее блестящие каменные угли; 2) низинные битуминозные торфа, дающие матовые спекающиеся угли; 3) тощие низинные торфа, дающие тощие землистые бурые угли и тощие каменные угли.

Конечной стадией превращения растительных остатков являются антрациты, в которых сохраняются различия в исходном материале и условиях превращения.

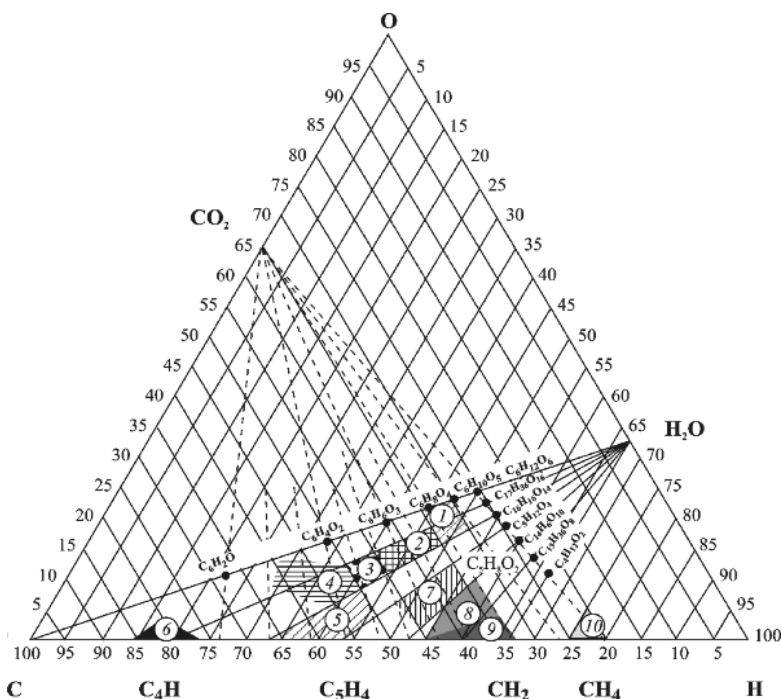
В этой классификации делается попытка связать конкретные свойства углей с конкретными факторами углеобразования на начальной стадии — с составом торфяных вод. Однако здесь также нет полного представления обо всех стадиях углеобразовательного процесса. В классификации не обсуждается вопрос о том, как образовались гуминовые кислоты, которым придается решающее значение в образовании углей.

Недостатком рассмотренных классификаций является то, что они не раскрывают структурного уровня горючих ископаемых и не дают количественной характеристики их технологических показателей.

Химико-технологические классификации

Химико-технологические классификации А.Ф. Добрянского, Апфельбека, А.Г. Григорьева, Р.А. Веселовского, Д. Ван Кревелена и др., представлены различными диаграммами, основанными на элементном анализе углей, в которых авторы использовали соотношение двух или трех основных элементов (С, О, Н). Классификация А.Ф. Добрянского рассмотрена в разделе о каустобиолитах.

С.М. Григорьев (1954), исходя из атомных соотношений углерода, водорода и кислорода, предложил треугольную диаграмму (рис. 34). Через точку, которая соответствует составу углевода $C_6H_{12}O_6$, проводится прямая линия к началу координат, где лежит точка свободного углерода. На полученную таким образом линию дегидратации наносятся точки, отвечающие составу остатков углевода $C_6H_{10}O_5$, $C_6H_8O_4$, $C_6H_6O_3$, $C_6H_4O_2$ и C_6H_2O при последовательной потере всех атомов кислорода в виде молекул. Через эти точки проводятся линии



выделения двуоксида углерода — пучок лучей, сходящихся в точке, которая отвечает составу углекислоты.

Твердые горючие ископаемые на диаграмме размещены в соответствии с изменениями состава углеводов, которые формируются при постепенной потере кислорода в виде молекул воды и двуоксида углерода. Гумусовые вещества размещаются на участке, ограниченном линией дегидратации, проведенной через точку состава $C_6H_{12}O_4$. Сапропели и нефти располагаются рядом с линией дегидратации, проведенной через составы $C_6H_{12}O_4$ и $C_6H_{12}O_2$. Растительное вещество, торф, бурые и каменные угли, антрациты отделяются друг от друга линиями декарбоксилирования, проведенными через точки состава $C_6H_{10}O_5$, $C_6H_8O_4$, $C_6H_6O_3$. По мнению С.М. Григорьева, атомные отношения элементного состава полнее выражают процессы превращения отмерших растительных остатков в генетический углефикационный ряд углей. Эта диаграмма отражает идею автора о превращении углеводов растений в различные твердые горючие ископаемые с потерей части исходного вещества в виде воды, двуоксида углерода и метана. Образование гумусовых углей сопровождается главным образом отщеплением воды, а сапропелитов — выделением воды и двуоксида углерода приблизительно в одинаковых количествах. Растительные вещества могут превратиться в торф при потере воды и двуоксида углерода, но возможно их непосредственное превращение в бурые угли при потере нескольких молекул воды. Выделение только двуоксида углерода способствует превращению растительного вещества в сапропелиты. Торф превращается в бурые угли при выделении воды, а при отщеплении воды и двуоксида углерода он образует каменный уголь. При выделении только двуоксида углерода торф образует сапропелиты. Бурые угли при потере воды переходят в антрацит, а при отщеплении двуоксида углерода — в каменный уголь.

Классификационная диаграмма С.М. Григорьева не отражает процессы изменения молекулярной структуры твердых горючих ископаемых и не учитывает, что состав живого вещества высшей растительности, исходной для торфа и гумусовых углей, отличается от состава живого вещества низших растений, исходных для сапропелитов.

Промышленно-генетические классификации

Для промышленного использования углей также предложено много классификаций на основе технического анализа углей, их элементного состава, плотности, свойств полученного остатка и др.

Одна из первых таких классификаций создана Грюнером в 1873 г. (табл. 40).

Таблица 40

Классификация углей*(Грюнер, 1873)*

Марка углей	Элементный состав, %			(O+N)/H, %	Выход кокса, %	Характери- стика
	С	Н	О			
Сухие длинно- пламенные	75–80	5,5–4,5	19,5–15,0	3–4	50–60	Порошок или чуть спекши- еся частицы
Жирные длин- нопламенные	80–85	5,8–5,0	14,2–10,0	3–2	60–68	Сплавленные, сильно вспу- ченные
Собственно жирные или кузнечные	84–89	5,0–5,5	11,0–5,5	2–1	68–74	Сплавленные, средней плот- ности
Коксовые	88	5,5	6,5	1	74–82	Сплавленные, очень плот- ные
Тощие или по- луантрациты	90–93	4,5–4,0	5,5–3,0	1	82–90	Слипшиеся или порошок- образные

Согласно этой классификации, каменные угли разбиваются на пять групп на основании элементного состава, выхода нелетучего остатка при нагревании (кокса) и его характера, а также плотности угля. Особое внимание обращается на отношение (O+N)/H, которое закономерно уменьшается при переходе от непреобразованных к более зрелым углям.

Классификация Парра (1948) основывается на выходе летучих веществ при наивысшей теплоте сгорания органической массы. Он выделил семь классов углей: А — антрациты, В — полуантрациты и тощие каменные угли, С, Е и F — каменные угли, D — кеннели, G — лигниты и бурые угли. Позже классификация Парра была усовершенствована Американским геологическим комитетом, который ввел еще два класса углей и новые параметры: содержание влаги и нелетучий остаток. В этой классификации антрациты и полуантрациты характеризуются горючим отношением, которое получается при делении выхода кокса на выход летучих веществ (табл. 41).

Таблица 41

Классификация углей Американского геологического комитета

Класс	Твердые горючие ископаемые	Влажность, %	Летучие вещества, %	Нелетучий остаток, %	Теплота сгорания, кДж/кг
A	Торф	90,8	—	—	—
B	Лигниты и бурые угли	50–32	25–30	28–37	14,80–19,20
C	Каменные угли	32–12	32–12	32–38	19,90–27,30
D	Молодые каменные угли	12–5	30–42	4–53	27,90–31,70
E	Старые каменные угли	5–3,5	40–22	55–75	32,20–34,90
F	Отощенные каменные угли	2,6–2,3	23–15	74–82	35,80–36,00
G	Полуантрациты	Горючее отношение от 4 до 10			
H	Антрациты	Горючее отношение выше 10			
I	Суперантрациты	—	—	—	—

В 1949 г. Комитет по углю Европейской экономической комиссии ООН (ЕЭК ООН) поставил задачу создать признанную всеми странами и удобную с точки зрения торговли систему классификации каменных, а позже и бурых углей. Сравнение схем классификаций углей в различных странах показало, что, несмотря на отдельные расхождения, в них заложена общая основа, использованы близкие признаки. При всех системах классификаций угли разделяются по степени обуглероживания и в общем характеризуются двумя параметрами: выходом летучих веществ и способностью к коксованию. Для выбора надежных параметров в разных странах сравнивались различные методы с обменом образцами углей. Результаты показали хорошие совпадения в определении выхода летучих веществ, теплоты сгорания, элементного состава, степени вспучивания и спекаемости. В 1956 г. Комитет по углю ЕЭК ООН принял международную систему классификации каменных углей по типам, в которой угли делятся на классы по выходу летучих и по теплоте сгорания, на группы — по способности спекаться и на

подгруппы — по способности к коксованию. Для международной классификации углей пользуются тремя цифрами — класс, группа, подгруппа (Гюльмалиев, Головин, Гагарин, 2007).

До конца 80-х гг. в СССР действовали 17 классификаций ископаемых углей по крупным угольным бассейнам: Донецкому, Львовско-Волынскому, Днепровскому, Подмосковному, Печорскому, Кузнецкому, Канско-Ачинскому и др. Для марок углей каждого бассейна в соответствии с ГОСТами определялись V^{daf} (%) — выход летучих; U (мм) — толщина пластического слоя; Q_6^r (ккал/кг) — удельная теплота сгорания, спекаемость (индекс Ro_a). Наличие множества бассейновых промышленных классификаций углей затрудняло оценку их запасов по марочному составу, не обеспечивало решения вопросов взаимозаменяемости углей, их рационального использования. Разработка единой классификации бурых, каменных углей и антрацитов по-прежнему оставалась одним из нерешенных и наиболее актуальных вопросов. Современные масштабы добычи и потребления углей основных бассейнов ликвидировали принцип их регионального использования. В этих условиях применение действующих бассейновых классификаций вызывает большие трудности при сравнительной оценке углей различных бассейнов для планирования их разведки, добычи, совместного обогащения и использования.

Международная система классификации каменных углей по типам не обеспечивала надежную оценку свойств углей, различающихся по химическому и петрографическому составу, а также по стадиям метаморфизма. Причины ее несовершенства заключались в том, что принятые в ней параметры не отражали генетические особенности углей и не содержали сведения о петрографическом составе. Методы, принятые в качестве альтернативных для оценки спекаемости и коксуемости углей, отличались по своей сущности и в действительности не являлись альтернативными для углей сложного петрографического состава. Все это приводило к тому, что угли с одинаковыми кодовыми номерами нередко существенно различались по технологическим свойствам.

Вследствие этого в 1970 г. государствами СЭВ была принята Единая классификация каменных углей стран — членов СЭВ. Однако, хотя внесенные в новую единую классификацию элементы и сделали ее более приемлемой для СССР по сравнению с международной, принятая классификация сохранила основные недостатки, присущие международной.

В 1990-х гг. Комитет по энергетике ЕЭК ООН разрабатывал проект новой Международной классификации углей низкого, среднего и высокого рангов для оценки угольных месторождений при геологической разведке, добыче и промышленном использовании углей. В основу классификации органической части углей были положены три геолого-генетические характеристики: ранг (степень углефикации), петрографический состав и степень восстановленности. В силу различных обстоятельств упомянутая классификация в действие не вступила. В настоящее время в России используется введенная с 1 января 1991 г. Единая классификация бурых, каменных углей и антрацитов по генетическим и технологическим параметрам (ГОСТ 25543-88).

В качестве генетических параметров классификации приняты: средний показатель отражения (отражательная способность) витринита в масляной иммерсии ($R^\circ, \%$), который является наиболее общепризнанным в мировой практике показателем стадии катагенеза, и сумма фюзенизированных компонентов ($SOK, \%$), характеризующая петрографический состав. Сумму фюзенизированных компонентов вычисляют по формуле $\sim \Sigma OK = I + \frac{2}{3}(Sv + M)$ на основе микрокомпонентного состава, где I , Sv и M — соответственно содержание инертинита, семивитринита и микстинита. Бурые, каменные угли и антрациты обозначают семизначным кодовым числом. Угли отдельных кодовых номеров объединены в марки. Основным принципом их объединения является идентичность поведения при технологическом использовании, что связано с общностью генетических и структурных характеристик. Всего в классификации выделено 17 марок. Марки бурых, каменных (кроме Д, ДГ, КЖ, КСН и ТС) углей и антрацитов подразделяют на группы. Объединение углей одних и тех же марок и групп в подгруппы осуществляется по характеристике петрографического состава (категории).

Далее рассмотрим некоторые зарубежные классификации углей. При разработке новой классификации углей Украины был учтен опыт создания единой классификации углей СССР. Марки украинских углей и их классификационные показатели в общем виде приведены в табл. 42.

В этой классификации отсутствуют категории углей по содержанию фюзенизированных компонентов, поскольку большинство углей Украины витринитовые.

В США действует классификация углей, разработанная Американским обществом по испытаниям и материалам (American Society

Таблица 42

Классификация углей Украины

(ДСТУ 3412)

Уголь	Марка	Классификационные показатели				
		R^o , %	V^{daf} , %	Y , мм	RI , у.е.	Q_s^{daf} , МДж/кг
Бурый	Б	<0,4	50–70	—	—	<24
Длиннопламенный	Д	0,4–0,6	35–50	<6	—	—
Длиннопламенный газовый	ДГ	0,5–0,8	35–48	6–9	—	—
Газовый	Г	0,5–1,0	33–46	10–16	—	—
Жирный	Ж	0,85–1,2	28–36	17–38	—	—
Коксовый	К	1,21–1,6	18–28	13–28	—	—
Отощенный спе- кающийся	ОС	1,3–1,9	4–22	6–12	13–50	—
Тоший	Т	1,6–2,59	8–18	<6	>13	35,2–36
Антрацит	А	2,6–5,6	<8	—	—	<35,2

for Testing and Materials — ASTM) (1992). Эта классификация базируется в основном на выходе летучих веществ и теплоте сгорания (табл. 43). Для качественного определения спекаемости применяется характеристика твердого остатка при установлении V^{daf} (порошкообразный или спекающийся).

В Австралийской системе классификации и кодификации углей (AS 2096–1987) используются такие параметры, как выход летучих (V), теплота сгорания (E), показатель вспучивания (C), содержание влаги (M), максимальный показатель отражения витринита (R), зольность (A), содержание общей серы (S). По трем первым показателям среди углей выделяют антрацит ($V^{\text{daf}} < 8\%$), семиантрацит ($V^{\text{daf}} = 8,0–13,9\%$), битуминозный уголь ($V^{\text{daf}} \geq 14\%$, $E \geq 26,5$ МДж/кг либо $E \geq 24$ МДж/кг при $C \geq 1$) суббитуминозный ($E = 19,00–23,98$ МДж/кг либо $E = 19,00–26,48$ МДж/кг при $C = 0–0,5$) и бурый уголь ($E < 19$ МДж/кг).

Можно заметить, что разные страны отдают предпочтение тем или иным технологическим показателям. Это обстоятельство лишь подтверждает факт отсутствия такого универсального параметра, который мог бы дать всю необходимую технологическую характе-

Таблица 43

Классификация углей США

(ASTM D388)

Класс	Группа угля	Показатели		
		Q^{daf} , МДж/кг	V^{daf} , %	Спекаемость
Лигнит	Лигнит В	< 14,6	—	Нет
	Лигнит А	14,6–19,3	—	Нет
Суббитуминозный	Суббитуминозный С	19,3–22,1	—	Нет
	Суббитуминозный В	22,1–24,4	—	Нет
	Суббитуминозный А	24,4–26,7	—	Нет
Битуминозный	Битуминозный С с высоким выходом летучих	26,7–30,2	—	Да
	Битуминозный В с высоким выходом летучих	30,2–32,5	—	Да
	Битуминозный А с высоким выходом летучих	>32,5	31–45	Да
	Битуминозный со средним выходом летучих	>32,5	22–31	Да
	Битуминозный с низким выходом летучих	>32,5	14–22	Да
Антрацитовый	Полуантрацит	>32,5	8–14	Нет
	Антрацит	>32,5	2–8	Нет
	Метаантрацит	>32,5	<2	Нет

ристику любому типу угля и показать причинную связь между генетической и технологической составляющими.

Обзор действующих классификаций позволяет сделать вывод, что вопрос единой классификации горючих ископаемых в целом и углей в частности остается нерешенным. Авторы классификаций исходили из разных принципов их построения, использовали разнообразные классификационные показатели, анализировали достижения предшественников. Совершенство классификации горючих ископаемых тем выше, чем лучше она отражает их промышленные и генетические особенности, т.е. напрямую зависит от выбора комплекса промышленных и генетических параметров (Гюльмалиев и др, 2007).

ГЛАВА 7

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

Знание генезиса нефти имеет большое значение как для геологии, так и для химии нефти и нафтидов. В настоящее время становится необходимым рассматривать новые данные о составе нефти с точки зрения современных представлений о ее происхождении. Значение вопроса о происхождении нефти и других полезных ископаемых состоит в том, что правильное понимание дает истинное представление о протекавших в недрах Земли процессах, в результате которых образовались те или иные полезные ископаемые и сформировались в конечном итоге их залежи, оно удовлетворяет стремление к познанию природы и установлению закономерной связи между происходящими в ней явлениями в процессе непрерывного развития (Вассоевич, 1986).

Обоснованная теория происхождения нефти имеет для геохимиков и геологов-нефтяников не только научный теоретический интерес, но и важное практическое значение для поисков и разведки залежей нефти и газа. Имея представление о процессах, в результате которых возникает нефть, мы будем знать, каким образом в земной коре образуются ее залежи, сможем прогнозировать местоположение ловушек и литологический состав пластов-коллекторов, благоприятных для скопления нефти. В итоге из всей совокупности этих данных получим надежные указания, в каких местах искать нефть и как надлежит наиболее рентабельно организовать ее разведку. Нефть наряду с углем и другими горючими ископаемыми принадлежит к категории невозобновляемых полезных ископаемых, постепенно истощающихся, поэтому геологи должны твердо знать, где и как их искать. Как известно нефти по составу и свойствам очень разнообразны, правильное представление о процессах образования нефти дает указание и ответ на вопрос о причинах возникновения большого разнообразия нефтей и позволяет прогнозировать их состав в условиях конкретных залежей.

Как сто лет назад и даже более, так и сейчас существуют две различные концепции происхождения нефти: биогенная (органическая), основоположником которой является М.В. Ломоносов, и глубинная абиогенная (минеральная, неорганическая), возникшая в середине XIX в. и сформулированная Д.И. Менделеевым как научная гипотеза. Обе концепции включают в себя множество разнообразных гипотез и

теорий, часто взаимоисключающих. Исследователи разных точек зрения оперируют современными знаниями, которыми располагают науки о Земле (физика, химия, биология), сохраняя в настоящее время устойчивый антагонизм и решительное неприятие выводов друг друга.

Первыми гипотезами неорганического происхождения нефти были: карбидная, вулканическая и космическая. Гипотезы органического происхождения разделялись по источнику исходного ОВ: животного, растительного, смешанного — растительного и животного происхождения.

7.1. Неорганическая, или минеральная, концепция

Первые гипотезы о происхождении нефти возникали на заре развития нефтяной промышленности. В 1859 г. была пробурена первая нефтяная скважина полковником Дрейком в шт. Пенсильвания (США), из которой он получил фонтанный приток нефти с глубины 21 м. Объем барреля нефти (159 литров), в которых сейчас считают в США запасы нефти, также ввел полковник Дрейк — это объем бочек из-под виски, в которые он собирал нефть из первой скважины. В 1866 г. французский химик Бертело впервые высказал предположение о том, что нефть образовалась в глубинных зонах земной коры из минеральных веществ, следовательно, он может считаться отцом современных гипотез неорганического происхождения нефти.

Спустя несколько лет начались экспериментальные исследования по синтезу углеводородов нефтяного типа с использованием различных катализаторов и реагентов из простых углеродистых соединений при разных температурах (Вассоевич, 1986). Синтез осуществлялся двумя основными путями: УВ получались при воздействии на углеродистые металлы кислот и воды (гидролиз).

Опыты, проведенные в 1877–1878 гг. химиком Клоесом, состояли в действии соляной или серной кислоты на зеркальный чугу́н, содержащий 4% углерода. В результате получались водород и значительное количество насыщенных и ненасыщенных УВ с нефтяным запахом. Удалив из сырой смеси олефины, путем фракционирования он получил УВ алканового ряда с декана ($C_{10}H_{22}$) до гексадекана ($C_{16}H_{34}$). Еще больший интерес представляют его опыты с ферромарганцем, богатым углеродом и содержащим 38,2% марганца и 56,5% железа, на который он действовал горячей водой, в результате образовалась нефтеподобная смесь углеводородов. Этим были подтверждены предположения о минеральном происхождении нефти

другого французского ученого, Буассона, и его опыты, при которых в результате воздействия водяных паров на железо при белом калении он получил жидкое, похожее на нефть вещество сначала при температуре 300 °С, а потом, при другом составе сплава (марганца 81–85%, железа 9,5–6%), — при более низкой температуре (100°С).

Углеводороды получали в процессе других реакций, например нагреванием карбида кальция с хлористым аммонием и непосредственным воздействием последнего на железо, содержащее углерод. Хлористый аммоний часто встречается в вулканических эманациях, положительные результаты экспериментирования с этим реагентом приобрели особый интерес с точки зрения подкрепления ими минеральной гипотезы генезиса нефти.

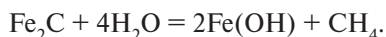
Опыты химика К.В. Харичкова доказали, что возможно образование нефтеподобных УВ при обработке чугуна на водяной бане при сравнительно низкой температуре растворами хлористого магния и поваренной соли или просто хлористого натрия, но в присутствии углекислоты. В результате опыта получалась маслянистая жидкость, состоящая главным образом из ненасыщенных УВ, растворявшихся полностью в серной кислоте.

Опыты П. Сабатье и Сандэрана представляют наиболее интересный пример неорганического синтеза нефти. Смесь непредельного УВ с водородом подвергалась (в присутствии катализатора — никеля) нагреванию при температуре не выше 180°С, происходил процесс гидрогенизации ненасыщенных углеводородов. В результате получалась светло-желтая жидкость плотностью 0,790 г/см³, состоящая из предельных УВ, напоминающая по своим свойствам пенсильванскую нефть.

При несколько измененных условиях опыта были и другие результаты. Так, если пропускать ацетилен без водорода над никелем при температуре 200°С, образуется вещество, богатое ароматическими УВ, при вторичном пропускании последнего над никелем получается — смесь нафтеннов. Еще Бертелло указал, что щелочные металлы, реагируя с двуоксидом углерода, образуют карбиды и кислород. Когда карбиды приходят в соприкосновение с водой, получается ацетилен, который, претерпевая дальнейшие изменения (гидрогенизацию и полимеризацию), дает УВ нефтяного типа.

Карбидная гипотеза. На основании опытов Клоэца и своих собственных в 1877 г. Д.И. Менделеев создал знаменитую карбидную гипотезу о минеральном происхождении нефти в результате взаимодействия воды и карбидов железа. По аргументированности эта

гипотеза не имела тогда равных, и в связи с этим Д.И. Менделеева надо считать основоположником научной гипотезы о глубинном абиогенном происхождении нефти. Учитывая также и общие геологические сведения того времени о строении Земли, он пришел к выводу, что глубинные части нашей планеты состоят из расплавленных металлов (преимущественно железа), содержащих некоторое количество углерода (карбиды). Расплавленное металлическое ядро (барисфера) покрыто сравнительно тонкой твердой корой — литосферой. В ней также должны содержаться карбиды металлов как в твердом, так и в жидком состоянии. С этими карбидами литосферы Д.И. Менделеев и связывал образование нефти: по трещинам, образовавшимся в земной коре во время орогенеза, в глубь Земли проникала вода, которая действовала на карбиды металлов, образуя окислы металлов и УВ согласно реакции Энглера:



Углеводороды, главным образом газообразные, поднимались в верхние холодные части земной коры, где конденсировались в разнообразных пустотах или порах осадочных пород, образуя таким образом залежи нефти. Этот процесс, по мнению Д.И. Менделеева, наблюдался не только в прошлые геологические периоды, но происходит и в настоящее время, так что залежи нефти, по предположению Д.И. Менделеева, могут пополняться и возобновляться в случае их истощения. Эта гипотеза с химической точки зрения является наиболее простой и понятной, однако на основании опытных данных Муассана, большинство карбидов образуют ацетилен, либо смесь последнего с метаном, либо метан с водородом за исключением карбида алюминия (Al_4C_3), который дает с водой чистый метан. Кроме того, при очень высоких температурах, которые должны господствовать на значительных глубинах в земной коре, проникая туда вода будет находиться в виде перегретого пара. Опытами также установлено, что в результате воздействия перегретого водяного пара на чугун получается свободный водород и незначительные количества олефинов и других непредельных УВ. Следовательно, помимо прямого и непосредственного воздействия воды на карбиды возникает необходимость допустить и последующие реакции и, в первую очередь, возможность прохождения реакций гидрогенизации и полимеризации углеводородов в недрах Земли. При Д.И. Менделееве вопрос получения УВ путем каталитического синтеза не был разработан в достаточной степени.

Последующие исследования Бергиуса, В.Н. Ипатьева и других ученых показали, что при действии воды на карбиды и в результате последующих реакций полимеризации и гидрогенизации, при наличии катализаторов и/или высокого давления и температуры, могла возникнуть сложная смесь УВ, являющихся главнейшей составной частью сырых нефтей. Допуская же существование в земных недрах не только карбидных, но и карбонильных соединений железа, никеля и других металлов, а также нитридов, сульфидов металлов, можно вполне объяснить присутствие в нефти и попутном газе азотистых, сернистых соединений, водорода, двуоксида углерода, сероводорода, т.е. всех сопутствующих компонентов современных нефтей и их разнообразие. С этой точки зрения карбидная гипотеза как будто представляет довольно стройную и вполне химически обоснованную гипотезу, однако, тем не менее, она встретила возражения. Профессор Вальден опубликовал забытый факт, что все полученные в результате неорганического синтеза нефти являются оптически неактивными, тогда как почти все природные нефти оптически активны. Карбидная гипотеза не могла дать удовлетворительного объяснения этого факта.

Современные данные о составе и строении оболочек Земли также входят в противоречие с геологическим обоснованием карбидной гипотезы: во-первых, магматические породы, которые являются продуктом мантии, не содержат карбидов не только железа, но и других металлов, кроме карбида кремния, который, как и карбид железа, был впервые обнаружен в составе метеоритов, во-вторых, в вулканических областях, где возможна связь с глубинными оболочками Земли, не отмечается крупных скоплений нефти, обнаружены лишь незначительные нефтепроявления, в-третьих, разломы в литосфере существуют, но они не достигают ядра Земли и многое другое.

Вулканическая гипотеза признает возможность возникновения углеводородов в магматических очагах, залегающих в мантии в районах действующих и потухших вулканов. В газовых эманациях и фумаролах, выделяющихся из магмы, наряду с неуглеводородными газами содержатся газовые и легкие жидкие УВ, которые, попадая в верхние части земной коры, конденсируются в трещинах, пустотах и пористых пластах. Критика этих воззрений переплетается с геологической критикой карбидной гипотезы. Вулканическая теория не указывает, в результате каких же именно химических реакций, отличных от карбидной теории, возникают УВ в магматических очагах. Если бы вулканические очаги были действительными источниками образования

больших скоплений нефти, то большое количество нефтепроявлений и залежи нефти совпадали бы с вулканическими областями как в прошлом, так и в настоящем. Часто магма при подъеме пересекает битуминозные породы и тепло, выделяющееся при кристаллизации магмы, является причиной возникновения продуктов преобразования рассеянного или концентрированного ОБ этих пород, при этом образуются разнообразные нафтоиды, по составу близкие к нафтидам катагенетического ряда, но промышленного значения эти продукты не имеют. Считается, что вода гидротермальных источников, имеющая постоянную температуру, выделяется из магмы, т.е. является водой ювенильного происхождения, но в таких горячих источниках никаких следов жидких УВ не найдено.

Космическая гипотеза происхождения нефти была выдвинута в 1892 г. геологом В.Д. Соколовым. Учитывая факты нахождения битумов в метеоритах и наличие углеводородов в хвосте некоторых комет, он пришел к заключению, что в фазе звездного состояния нашей Земли в ее газовой оболочке находились УВ. По мере охлаждения Земли они поглощались и растворялись в жидкой расплавленной магме. Впоследствии, когда Земля окончательно отвердела и образовалась земная кора, магма, застывая, снова начала выделять УВ, которые по трещинам в земной коре поднимались в верхние ее части, конденсировались здесь и образовывались нефтяные залежи. С момента возникновения эта гипотеза была признана умозрительной, не объясняющей многих фактов (Вассоевич, 1986).

Обобщая наиболее распространенные неорганические гипотезы, сущность минеральной концепции можно кратко свести к следующему. Нефтегазообразование и формирование нефтяных и газовых месторождений рассматривается как одно из проявлений широкого природного процесса — дегазации Земли. Этот процесс в различных своих формах является одним из главных факторов эволюции Земли, сформировавших современный облик ее внешних оболочек, создавших на ранних этапах геологической истории гидросферу, атмосферу и, в конечном счете, биосферу. Глубинная дегазация связана главным образом с тектонически активными зонами земной коры, в которых отмечаются глубинные разломы, высокая сейсмичность и вулканизм. Преобладающие компоненты в составе газов: пары воды, CO_2 , H_2S , H_2 , N_2 и газообразные углеводороды. При определенных условиях, связанных с внутренней динамикой Земли, в зонах разломов на больших глубинах возникают очаги нефтеобразования. Из этих очагов массы синтезированных УВ и других продуктов химических реакций

поднимаются по проницаемым трещиноватым зонам земной коры вверх, в области меньших давлений, образуя при благоприятных условиях (наличие пород-коллекторов, флюидоупоров, других экранов, закрытости недр и др.) нефтяные и газовые залежи. Минеральная концепция опирается на тот факт, что вне осадочной оболочки Земли и биосферы содержится более 99% углерода нашей планеты, на наличие в недрах огромного количества внутренней энергии, необходимой для синтеза и “выталкивания” к поверхности больших масс УВ, на существование в недрах активных носителей в виде метана и паров воды. Химическая база минеральной гипотезы — это каталитический синтез и конверсия углеводородов при высоких температурах и давлениях, во многом освоенные химической технологией в Германии еще в 1943 г. Минеральная концепция, по их мнению, объясняет основные особенности распространения УВ, в том числе их залежей:

- нефть и газ могут залегать в любых горных породах, имеющих пустотное пространство и условия для консервации находящихся в них флюидов. Этим условиям отвечают главным образом осадочные горные породы;
- большинство скоплений нефти и газа в горных породах возникли значительно позже (спустя десятки и сотни миллионов лет) образования самих горных пород. В настоящее время сохранились в основном только сравнительно молодые залежи, так как древние вероятнее всего были разрушены различными геологическими процессами;
- наличие на Земле гигантских и уникальных месторождений нефти и газа, размеры которых в верхних этажах земной коры ограничиваются только размерами имеющихся в горных породах ловушек и условиями сохранности;
- приуроченность в нефтегазоносных областях залежей к породам определенного возраста внутри области или бассейна, что связано с общностью условий образования горных пород, формирования в них емкостно-фильтрационных свойств;
- высокая концентрация в нефтях металлов, широкое распространение битуминозных веществ в некоторых рудах;
- широкое распространение в любых горных породах нефтегазоносных районов рассеянных УВ, поскольку нефть в месторождениях — это только незначительная часть мощного потока УВ, захваченная ловушками;
- наличие сверхвысоких пластовых давлений в нефтяных и газовых залежах.

Принимая эту общую схему, сторонники минерального происхождения нефти предложили множество вариантов реализации нефтеобразовательных процессов в глубинных сферах Земли.

Н.А. Кудрявцев, представитель ленинградской школы геохимиков, придавал ведущее значение в формировании залежей нефти глубинным разломам, допускал различные механизмы образования углеводородов. Он отдавал предпочтение синтезу простых углеводородных радикалов ($-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$), выделяющихся из магмы при ее охлаждении, полагая, что в силу высокой реакционной способности радикалы легко вступают в реакции, образуя УВ разного состава и строения. Его взгляды поддерживал И.В. Гринберг, но образование радикалов он связывал с процессами деструкции карбонатов и воды при высоких температурах (более 700°C) в верхней мантии и/или в глубоких зонах земной коры в “вакуумных реакционных ловушках”, формирующихся в узлах пересечения глубинных разломов. В зависимости от соотношения метильных и метиленовых групп формируются нефти разного состава: при избытке метильных радикалов — алканы, при преобладании метиленовых — циклоалканы, арены же образуются при наличии кроме метильного и метиленового радикала, свободного углерода (Баженова и др., 2004).

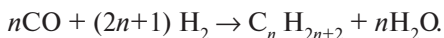
Э.Б. Чекалюк, представитель украинской школы геохимиков, полагал, что нефть образуется в астеносфере, которую называл основным нефтепроизводящим слоем мантии, в условиях высоких температур (более 1200°C) и давлений. Единственными донорами водорода и углерода для синтеза углеводородных систем в глубоких недрах Земли могут быть только вода и двуоксид углерода в среде, не насыщенной кислородом, т.е. в ультраосновных породах верхней мантии, где УВ находятся в термодинамически уравновешенном состоянии. Отсюда следует следующая схема процесса:

гипербазиты + вулканические газы \rightarrow среда астеносферы + нефть.

Интересны и оригинальны взгляды К.Б. Серебровской (1986) о возможной роли абиогенной нефти в возникновении жизни на Земле. По ее представлениям простейшие организмы и нефть образовались на Земле одновременно из абиогенно синтезированных органических соединений. Далее их эволюция пошла в разных направлениях: 1) если органические соединения попадали на поверхность, то их дальнейшие превращения могли привести к возникновению жизни; 2) если они насыщали пористые породы под поверхностью Земли, то процесс приводил к нефтеобразованию.

Многие сторонники абиогенного генезиса нефти объясняют образование УВ каталитическим синтезом, согласно реакциям Фишера—Тропша и метанирования, из оксидов углерода и водорода, которые давно освоены химической промышленностью. Процесс проходит на кобальт- и железосодержащих катализаторах при температурах 150–300°C при атмосферном либо средних давлениях. Реакции могут катализировать также соединения никеля, рутения, родия, которые наносят на диатомиты, аморфные алюмосиликаты, синтетические аналоги природных цеолитов (Лапидус, Локтев, 1986).

Синтетические смеси топливного назначения могут быть получены из оксида углерода (CO) и водорода (H₂) прямым синтезом (Фишера—Тропша):



В процессе реакций образуются смеси алифатических УВ (алканов и олефинов) с числом углеродных атомов от C₁ до C_{30–40} (28–70%), одновременно получается вода и небольшое количество спиртов, карбоновых кислот, эфиров, кетонов (4–12%). В настоящее время искусственное топливо производят только в ЮАР из смеси оксида углерода и водорода, являющихся продуктом газификации бурого угля.

Еще один путь — первоначальный синтез метана из оксида и двуоксида углерода и водорода и превращение метана в легкий конденсат или высшие УВ на природных катализаторах — метанирование.

Рассмотрев химические особенности процесса и геологические условия недр, авторы делают заключение, что в природе имеются исходные газовые смеси подходящего состава, соответствующие термодинамические и реакционные условия для синтеза УВ. Более сложный вопрос с катализаторами — в природе не существует наиболее характерных катализаторов синтеза Фишера—Тропша и метанирования, аналогичных промышленным условиям, более вероятно наличие алюмосиликатных и силикатных пород с невысокой концентрацией металлов. Они не отрицают, что наряду с каталитическим синтезом существует возможность протекания бактериальных реакций в аэробных и анаэробных условиях, этот путь может быть также одним из основных в образовании углеводородных продуктов из оксидов углерода. Известно, что метаболизм бактерий рассматривается специалистами-органиками как один из существенных факторов образования углеводородных флюидов из органического вещества на стадиях седиментогенеза и диагенеза.

Следует отметить, что в результате подобных реакций можно синтезировать *n*-алканы, многие изоалканы, олефины и ароматические УВ, но пока не синтезированы нафтенy и изопреноиды, а также не получены в смесях УВ эпимеры (оптические изомеры).

Здесь приведена незначительная часть имеющихся гипотез, но тем не менее видно, что внутри неорганической концепции нет общего мнения о многих положениях, например, о природе УВ в глубинных зонах Земли, глубине и характере очагов нефтеобразования, химических реакциях, формах поступления соединений углерода из глубинных недр, о конкретных проявлениях процессов миграции, о возможности образования месторождений в кристаллических горных породах на больших глубинах и многое другое.

По представлениям большинства геологов и геохимиков, ресурсы нефти и газа на Земле определяются органическими веществами осадочных пород и поэтому они исчерпаемы в недалеком будущем. Смириться с этим “неорганикам” трудно, и хотелось бы найти источник более “надежный” и длительного действия, каковым им представляется мантия.

Несмотря на объективность критических доводов сторонников органической концепции происхождения нефти, в настоящее время количество минеральных глубинных гипотез не уменьшается, они развивались и развиваются как альтернатива биогенной концепции. Это вызвано тем, что, по их мнению, биогенная концепция при всем ее стремлении к универсальности не может объяснить многие факты или удовлетворительно обосновать некоторые собственные принципиальные теоретические положения. К их числу относятся:

1) крайняя неравномерность в распространении запасов нефти на Земле;

2) наличие во многих районах залежей нефти и природного газа в кристаллических, в том числе изверженных горных породах, залегающих ниже осадочных горных пород;

3) широкое распространение в кристаллических породах и рудах рассеянных углеводородов и углеродистых минералов (в том числе “капель нефти” в кристаллах) вне контактов с осадочными породами;

4) приуроченность нефтяных и газовых месторождений к зонам глубинных разломов;

5) отсутствие каких-либо существенных специфических признаков “нефтематеринских” горных пород, кроме наличия рассеянной нефти, близкой по составу к обычной нефти;

б) невозможность количественно объяснить образование крупнейших и гигантских месторождений нефти и газа за счет рассеянного в окружающих породах ОВ;

7) отсутствие удовлетворительного механизма аккумуляции рассеянных в осадочных породах УВ в крупные залежи и др. (Пиковский, 1986).

7.2. Органическая, или биогенная, концепция

Как уже отмечалось, начало органической гипотезе положил в 1757–1759 гг. гениальный естествоиспытатель М.В. Ломоносов. В труде «О слоях земных» (1763) М.В. Ломоносов обосновал идею об образовании ископаемых каменных углей за счет болотного торфа, путем его обугливания при повышении давления и температуры. С этим же явлением он связывал и возникновение нефти: «Между тем, выгоняется подземным жаром из приуготовляющихся каменных углей она́я бурая и черная масляная материя и вступает в разные расселины и полости, сухие и влажные...». В первоначальном виде эту гипотезу разделяли многие геологи: Ч. Ляйэль, Г. Потонье, Д. Уайт, Н.П. Туаев (Potonie, 1905; White, 1915; Туаев, 1949).

С каждым годом число различных гипотез о генезисе нефти возрастало, и в начале XX в. их насчитывалось уже несколько десятков. Существенный вклад в области химии нефти, жиров и жирных кислот в 80–90-е гг. XIX в. внес немецкий химик К. Энглер. Он привлек внимание химиков и геологов к жирам как наиболее вероятным исходным веществам для образования нефти. К. Энглер в 1890 г. развивал гипотезу о животном ОВ, исходном для нефти, а в 1900, 1907 гг. стал склоняться к гипотезе о смешанном растительно-животном характере исходного вещества (Вассоевич, 1986).

Начиная с 1904 г. провел большую работу Г. Потонье для познания каустобиолитов. Вместе с К. Энглером он показал, что жировыми веществами, которые сейчас называют липидами и липоидами, богаты и низшие растительные организмы — водоросли. Г. Потонье связывал образование нефти с сапропелевым ОВ, обогащенным липидами. «Сапропелитовую теорию» разделял и развивал И.М. Губкин (1937).

В обзоре органических гипотез нефтеобразования необходимо упомянуть о работе Г.П. Михайловского (1906). Его представления о процессе нефтеобразования во многом совпадали с современной осадочно-миграционной теорией, и ряд высказанных им предположений получил в настоящее время подтверждение: 1) исходное для

нефти ОВ является смешанным (растительным и животным); 2) захоронение его приурочивается к глинистым илам (а не к пескам); 3) первая стадия преобразования материнского ОВ связывается с бактериальными (аэробным и анаэробным) процессами; 4) последующие стадии являются физико-химическими, а главнейшими действующими факторами — давление и температура; 5) первичная нефть считается диффузно рассеянной; 6) скопления нефти в коллекторах — вторичны; 7) формирование залежей нефти происходит в результате тектонических нарушений и, в частности, образования антиклиналей (Михайловский, 1906).

В начале XX в. свою концепцию Г.П. Михайловский мог аргументировать еще очень слабо, вероятно, он больше удачно угадывал, чем доказывал. Эта общая схема получила свое развитие в работе И.М. Губкина “Учение о нефти” (1937) и более поздних гипотезах органической концепции.

Следующий этап укрепления позиций “органиков” связан с работами выдающихся русских геологов Н.И. Андрусова, А.Д. Архангельского, Н.М. Страхова, немецкого геолога К. Крейчи-Графа.

Н.И. Андрусов и А.Д. Архангельский, применив метод актуализма, сравнили нефтеносные отложения Кавказа и осадки Черного моря и тем самым углубили знания геологов об условиях отложения нефтематеринских пород и коллекторов нефти. А.Д. Архангельский в 1927 г. впервые осуществил обширное специальное исследование, направленное на решение проблемы генезиса нефти. Он во многом способствовал развитию теории нефтематеринских отложений. Его выводы сводятся к следующему: 1) нефтематеринскими породами (НМП) являются глины и мергели, но не пески, как предполагали К.П. Калицкий и некоторые другие геологи; 2) такие глины должны содержать $C_{орг} > 2\%$, они формировались в условиях сероводородного заражения придонных слоев воды.

А.Д. Архангельский придавал этому выводу особое значение. Однако, позже это положение было отвергнуто Н.М. Страховым.

В 1926 г. в Американском институте нефти (API) начали проводиться исследования по проблеме нефтематеринских отложений. П. Траск в поисках современных аналогов нефтематеринских пород в течение пяти лет изучал большое количество проб различных осадков из разных водных бассейнов. В 1931 г. П. Траск с другими геологами-нефтяниками начали новый цикл исследований, на этот раз уже предполагаемых нефтематеринских пород. В 1942 г. была опубликована сводка результатов десятилетних работ американских

исследователей П. Траска и Г. Патнода. Ими была установлена зависимость содержания ОВ от типа осадков (пород): в глинах содержание $C_{\text{орг}}$ в среднем в два раза больше, чем в алевритах, в которых примерно в два раза больше, чем в песках (Trask, Patnode, 1942).

В Западной Европе гипотезу нефтематеринских отложений развивал К. Крейчи-Граф. Ему принадлежит идея о необходимости “перенасыщения” материнских пород битумами (битумоидами): при малом содержании битумоидов они оказываются полностью сорбированными, для образования залежей нефти необходимы “свободные битумы”, существование которых возможно лишь при избытке битуминозных веществ (Крейчи-Граф, 1934). Эту идею развивал В.А. Соколов (1951), также считавший, что начальная миграция нефти (как компонента битумоидов пород) возможна лишь при высокой концентрации жидких УВ в исходном органическом веществе. Их работы послужили отправной точкой разработки взглядов на первичную и вторичную миграцию углеводородных флюидов.

Взгляды И.М. Губкина на условия образования нефти близки к изложенным положениям Г.П. Михайловского. И.М. Губкин также разделял сапропелевую гипотезу Г. Потонье, которая касается исходного для нефти материала — смешанного, растительно-животного, сапропелитового или сапропелито-гумусового. Процесс нефтеобразования представлялся ему длительным и непрерывным, начинающимся еще в мелководных органогенных илах на дне морских водоемов и продолжающимся в течение всего диагенеза, вплоть до начала орогенеза, когда нефть получала возможность мигрировать.

И.М. Губкин вслед за В.И. Вернадским считал, что в диффузно рассеянном состоянии нефть занимает огромные пространства на земной шаре, и подчеркивал, что всякая теория ее происхождения должна прежде всего удовлетворять этому условию (1975).

В середине 40-х — начале 50-х гг. XX в. число работ, посвященных проблеме нефтеобразования, стало быстро расти как в СССР, так и за рубежом, главным образом в США. Необходимо отметить выдающихся советских геологов-нефтяников и геохимиков: основателя кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых Н.И. Брода, его соратников и соавторов Н.А. Еременко, И.В. Высоцкого, В.Б. Оленина, А.М. Серегина, Н.Б. Вассоевича, Б.А. Соколова, А.Н. Гусеву, В.В. Семеновича, Ю.И. Корчагину, О.К. Баженову и многих их учеников, которые в настоящее время продолжают обосновывать эти идеи на новом, более высоком уровне, используя современную аналитическую технику.

Основываясь на достижениях геологии и геохимии, в рамках биогенной концепции выделились положения *осадочно-миграционной теории образования нефти*, т.е. гипотеза перешла в ранг теории (Вассоевич, 1967, 1986). Суть этой теории сводится к следующему. Все горючие ископаемые (нефть, природный газ, нафтиды, уголь, горючие сланцы) признаются генетически родственными образованиями, связанными с биогенным живым веществом. Они возникли из отмерших концентрированных (угли, горючие сланцы, частично газ) или рассеянных (нефть, газ) остатков ОВ живых организмов, обитавших на Земле в прошлые геологические эпохи, с протерозоя до голоцена включительно. Исходным веществом для образования нефти и газа были продукты распада и преобразования биогенного материала, рассеянного в донных отложениях водных бассейнов, в основном сапропелевого (некрома водорослей, бактерий) или гумусово-сапропелевого (с добавлением высшей растительности) состава, главным образом липидов, липоидов и родственных им веществ (панлипоидинов). Повышенные концентрации ОВ обычно накапливались в глинистых или глинисто-карбонатных, карбонатно-кремнисто-глинистых осадках, в относительно восстановительных придонных обстановках. Концентрации ОВ ($C_{\text{орг}}$) более 0,1% для сапропелевого и более 0,2% для смешанного гумусово-сапропелевого ОВ позволяют выделять их как потенциально нефтегазоматеринские. В процессе литогенеза, начиная с седиментогенеза и далее в диагенезе и катагенезе, происходили преобразования донных отложений в осадочные горные породы, вместе с породами в результате геологических, биохимических и химических процессов происходило преобразование (фоссилизация) находящегося в них органических веществ в высококонденсированные макромолекулы и/или ассоциаты — кероген. Дальнейшее созревание керогена в зоне мезокатагенеза (главная зона нефтеобразования с температурами 60–180°C) сопровождалось постепенным отделением от керогена углеводородных компонентов — микронепфти, генерация сопровождалась первичной миграцией углеводородных флюидов. Этот процесс был длительным и стадийным, продолжался десятки и сотни миллионов лет. Микронепфть и газ мигрировали из нефтегазоматеринской породы в проницаемые пласты, коллекторы-проводники, по которым под действием градиента давления (вторичная миграция) флюиды мигрировали в основном в собственной фазе (газ в водорастворенном состоянии) в ловушки (пласты-коллекторы, ограниченные слабо проницаемыми породами-флюидо-

упорами) и формировали в них скопления — залежи нефти и/или газа. Таким образом, для формирования месторождений нефти и/или газа необходимым является наличие в осадочном бассейне нефтегазоматеринских пород, прохождение ими главной зоны нефтеобразования и/или главной зоны газообразования, т.е. наличие “очага” генерации углеводородных флюидов, а также условий для аккумуляции образовавшихся флюидов и консервации залежей. Главная черта процесса нефтеобразования — его “повсюдность”, универсальность в осадочных бассейнах. Н.Б. Вассоевичем (1967) суть нефтеобразования кратко сформулирована в определении термина “нефть” с позиций генетической сущности: «Нефть — это выделившиеся в отдельную фазу наиболее стойкие жидкие гидрофобные продукты фоссилизации органического вещества, захороненного в субаквальных отложениях».

Биогенная концепция происхождения нефти объясняет основные особенности распространения, залегания и состава нефти:

- более 99% месторождений нефти и газа сосредоточено в осадочных породах, т.е. в породах образовавшихся из осадков древних водных бассейнов, где жили различные организмы, среди которых преобладали по массе планктонные формы (фито- и зоопланктон), куда сносилась вместе с терригенным материалом некрома наземной растительности;
- осадочные породы (глины, песчаники, известняки, доломиты и др.) характеризуются широким распространением дисперсных и в разной степени концентрированных битуминозных веществ (“диффузно-рассеянной нефти”), близких по составу к сырой нефти. Общее количество рассеянных нефтяных и газовых флюидов в осадочной оболочке Земли намного превышает общие запасы нефти и газа в месторождениях;
- в нефтегазоносных регионах залежи нефти и газа стратифицированы, т.е. в каждом регионе приурочены в основном к пластам горных пород определенного возраста, в которых выделяются нефтегазоматеринские породы, и степень их зрелости соответствует главной зоне нефте- и/или газообразования;
- химический состав нефти в залежах и состав микронепти в горных породах имеет много сходных черт с составом живого вещества (начиная от элементного и кончая молекулярным), в них присутствуют молекулы или их фрагменты, имеющие структурную связь с биомолекулами (н-алканы, изопреноиды, стераны, гопаны, порфирины и др.), их называют хемофоссилиями или био-

маркерами, часть из которых обуславливает оптическую активность нефти, присущую биополимерам живого вещества, и т.д. Установлено сходство оптической активности геохимически юной микронепти из осадков и нефти из залежей по тождественности знака и близости величины вращения и по аналогичному распределению этой активности по фракциям с различными молекулярными весами. Многие сходные черты относятся к УВ, основному компоненту микро- и макронептей. В нефтях, как и в микронептях, УВ представлены одними и теми же классами — метановым, нафтеновым и ароматическим, а также гибридными соединениями. В большинстве случаев в микронепти из глинистых и глинисто-карбонатных пород преобладают, как и в нефтях, алкановые и нафтеновые УВ, обычно их в три раза больше ароматических.

Биогенная концепция происхождения нефти, так же как и минеральная, не представляет собой единой законченной теории.

Среди современных гипотез нефтеобразования, развиваемых в рамках биогенной концепции, появляются разнообразные представления о ведущей роли вещества и энергии глубоких зон Земли. К наиболее давним из таких представлений относятся гипотезы гидрогенизации биогенного вещества осадочных пород глубинным водородом (Стадников, 1937, Соколов, 1967). Развивалась гипотеза очагов-реакторов, образующихся в зонах глубинных разломов. Согласно другой гипотезе, потоки глубинных флюидов активизируют процесс нефтегазообразования в осадочных породах и извлекают из них УВ, участвуя тем самым в формировании месторождений. Следует упомянуть гипотезу субдукции, согласно которой морские осадки, содержащие биогенное органическое вещество, затачивались и затачиваются по крупным разломам под литосферную плиту в зону мантии Земли, из этого ОВ в высокотемпературной области синтезируются углеводороды, которые мигрируют затем вверх и образуют залежи (Сорохтин и др., 1974). По другим представлениям, процесс биогенного нефтеобразования продолжался также и в зоне метаморфизма, т.е. глубокого химического и физического изменения горных пород в области высоких температур, давлений и интенсивных деформаций горных пород (Сидоренко, 1984).

В рамках биогенной концепции находится генезис “гидротермальных” нефтей (Баженова, Лейн, Арефьев, 1998, 2001). Отличительной особенностью гидротермальных нефтей, приуроченных к зонам “черных курильщиков” (зоны современного гидротермального образования колчеданов), является присутствие специфиче-

ских олефинов (алкенов), не свойственных обычным нефтям, а также значительное различие “зрелости” разных компонентов нефти. В этих нефтях присутствуют “отпечатки пальцев” прокариот (архей) и синезеленых цианобактерий, такие, как высшие изопrenoиды — регулярный фитан ($C_{20}H_{42}$), нерегулярные сквалан ($C_{30}H_{62}$) и дифитил ($C_{40}H_{82}$), а также стераны C_{27-29} и гомогопаны C_{31-35} , кислородные производные (фитанильные эфиры, стеролы, бактериогопанотетрол), которые входят в состав мембран этих микроорганизмов. Полученные из битумоидов руд гидротермальных зон УВ существенно изопреноидного состава подтверждают их генетическую связь с бактериальной жизнью, так же как и открытие проявлений нафтидо-нафтоидов гидротермальных систем океанов служат бесспорным доказательством того, что образование УВ и нефтеподобных продуктов в современных гидротермальных системах представляет собой процесс быстрого современного нафтидогенеза, генетически связанного с биогенным органическим веществом.

В рамках биогенной концепции содержатся гипотезы, имеющие иногда принципиальные разногласия друг с другом, и по сей день остаются дискуссионные вопросы: положение основной зоны генерации в литогенезе; источники энергии для генерации нефтяных УВ из керогена; источники водорода для гидрирования ненасыщенных соединений, механизм аккумуляции рассеянных УВ в скопления; формы и движущие силы как первичной внутри нефтематеринской породы, так и вторичной миграции нефти в коллекторах-проводниках; происхождение типов нефтей и др. На некоторые вопросы биогенная концепция пока не дает однозначных ответов, многие решения имеют альтернативы.

Тем не менее значительная часть сторонников биогенной концепции разделяет положения осадочно-миграционной теории образования нефти, которые были рассмотрены выше.

Хочется обратить внимание, что одни и те же геологические факты, рассмотренные с разных позиций, могут иметь и разные заключительные выводы. Например, непреложным фактом является широкое распространение ОВ в подавляющей массе разнообразных субаквальных осадков и осадочных горных пород. Среднее содержание органического ($C_{орг}$), или некарбонатного углерода, для осадочных пород составляет около 0,55–0,6%, что соответствует 120–150 г органического углерода на $1 м^3$. $C_{орг}$ отсутствует вовсе или составляет ничтожную примесь лишь в особых фациальных типах отложений, главным образом в некоторых (но далеко не во всех) крас-

ноцветных, эвапоритовых, эоловых, ледниковых и грубообломочных толщах, играющих лишь подчиненную роль в сложении осадочной оболочки Земли. При обобщении опубликованных данных и нескольких тысячах анализов содержания органического вещества Н.Б. Вассоевичем приняты следующие субклакки $C_{\text{орг}}$ для осадочных пород: глинистые — 0,9%, алевроитовые — 0,45%, песчаные и карбонатные — 0,2%, все типы пород — 0,58%. Огромная масса ОВ, захороненного в осадочных породах, и почти повсеместное его распространение в стратисфере являются следствием жизни на Земле, результатом влияния биосферы на процессы седиментации. Захораняется в стратисфере нашей планеты лишь ничтожная доля того ОВ, которое продуцируется основными биопродуцентами. С позиций “органиков” эти факты подтверждают основной тезис органической концепции.

С позиций “неоргаников” — нефть и газ могут залегать в любых горных породах, имеющих пустотное пространство (коллекторы) и условия для консервации находящихся в них флюидов. Этим условиям отвечают главным образом осадочные горные породы, а углеводородные флюиды поступают в осадочные породы из мантии, где образуются из простых соединений углерода и водорода, поскольку 99% углерода находится вне осадочной оболочки Земли и биосферы.

“Органики” не отрицают, что в благоприятных геологических условиях (температура, катализаторы) может происходить синтез УВ нефтяного ряда из простых минеральных соединений по рассмотренным ранее реакциям, но подобные условия вряд ли будут присутствовать во всех нефтегазоносных бассейнах и иметь повсеместный характер. Непримиримым борцом с нападками “неоргаников” на органические гипотезы и их оппонентом был выдающийся геохимик XX в. Н.Б. Вассоевич, заведующий кафедрой геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что самым важным доказательством образования нефти из остатков живого вещества основных биопродуцентов (фито-, зоопланктона, бактерий и высшей растительности) является молекулярный состав УВ и гетероатомных соединений нефти. Как часто подчеркивал Н.Б. Вассоевич, нефть образуется из некромы живых организмов абиогенным путем. С каждым годом количество биологических меток пополняется новыми структурами, которые являются “отпечатками пальцев” определенных организмов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данный учебник предназначен для студентов, обучающихся по специальности “Геология и геохимия горючих ископаемых” геологических факультетов классических университетов России, и в первую очередь МГУ им. М.В. Ломоносова.

В учебнике даны основные сведения о главных (“органогенных”) элементах в составе горючих ископаемых, об отдельных группах органических соединений в составе живого вещества (биоты), подчеркнуты особенности липидов и липоидов — основных биопродуктов ОВ (бактерии, фито- и зоопланктон, высшие растения).

Описан состав природных газов, нефти и ее производных (нафтидов) и твердых горючих ископаемых, образованных из разных типов биоты (углей, сапропелитов, горючих сланцев) и преобразованных на различных стадиях литогенеза в недрах.

Подробно освещены современные представления об особых пространственных (оптических) изомерах органических соединений, характерных для живых организмов, обнаруженных в нефтях и углях, их изменении во времени и под влиянием различных факторов уже в некроме, попадающей в осадки и затем фоссилизированной в осадочных породах, о так называемых “хемофоссилиях”.

В настоящее время получено много новых сведений о составе вещества пород глубоких, разных по геологическому возрасту горизонтов Земли (даже глубже литосферы), о наличии представителей биоты в значительно более жестких термобарических условиях, чем предполагалось ранее (термофильные бактерии), о составе глубинных газовыделений. Существует множество противоречивых интерпретаций этих данных. Особенно это касается генезиса горючих ископаемых — нефти, газа, нафтидов и нафтоидов — т.е. углеводородных растворов.

Опираясь на имеющийся в настоящее время фактический материал по изучению земных недр и итогах лабораторных исследований, а иногда и промышленных разработок, связанных с искусственным синтезом составных частей углеводородных растворов, и анализируя многочисленные публикации, можно прийти к заключению, что следует четко разграничить два основных направления в проблеме генезиса как нефти, так и других горючих ископаемых.

Первое направление касается вещества, его источников, изменений в условиях недр во взаимосвязи с окружающей средой, а для нефти — генерации основных ее компонентов углеводородов — и ряда других гетероатомных составляющих. Важно отметить, что все процессы химических преобразований идут с позиции геологического времени при благоприятных условиях мгновенно.

Исходное вещество для образования нефти и других горючих ископаемых образуется в биосфере, в пределах которой организмы могут жить в наземных, водных и подземных условиях, причем в настоящее время трудно определить долю каждого из них. Биосфера поставляет некрому организмов, которая в ходе геологической истории может дать, в зависимости от условий, ту или другую массу УВ. Основное качество УВ — плохая растворимость в воде, что способствует их выделению в отдельную фазу. Возможность синтеза органических соединений при благоприятных термобарических условиях и наличии катализаторов не исключается, но он идет за счет фрагментов той же некромы. Другими словами, некрома организмов биосферы — основное сырье для образования углеводородных растворов.

Второе направление — причины, условия и время образования скоплений (залежей) разного агрегатного состояния (газы, жидкости, твердые вещества). Их образование измеряется геологическим временем.

Решение этих проблем требует комплексного подхода с учетом всех элементов геологической истории того участка Земли, где можно ожидать открытия тех или других месторождений горючих ископаемых.

Надеемся, что усвоение знаний по химии горючих ископаемых, иллюстрируемых в данном учебнике, вместе с приобретенными знаниями по другим геологическим дисциплинам поможет решить ряд генетических и прикладных проблем в научных и практических работах.

ЛИТЕРАТУРА

Баженова О.К., Арефьев О.А. Особенности состава биомаркеров докембрийского органического вещества Восточно-Европейской платформы // Геохимия. 1998. № 3.

Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. М.: Изд-во МГУ, 2004.

Бушнев Д.А. Основы геохимической интерпретации данных по составу и распределению индивидуальных органических соединений в нефтях и осадочных породах. Сыктывкар, 1999.

Биологический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1989.

Вассоевич Н.Б. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. М.: Наука, 1986.

Вернадский В.И. Избранные сочинения. Т. V. М.: Изд-во АН СССР, 1960.

Гаджи-Касумов А.С. К вопросу о превращении нефти в сформировавшихся залежах // Изв. вузов. Нефть и газ. 1971. № 8.

Гаджи-Касумов А.С., Карцев А.А. Газонефтепромысловая геохимия. М.: Наука, 1975.

Грин Н., Стаут У., Тейлор Д. Биология. Т. I. М.: Мир, 1996.

Губкин И.М. Учение о нефти. М.: Наука, 1975.

Гусева А.Н., Лейфман И.Е., Вассоевич Н.Б. К биогеохимии липидов, липоидов и родственных полимерных соединений // Исследования органического вещества современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1976.

Гусева А.Н., Лейфман И.Е., Вассоевич Н.Б. Биогеохимия нефти. М.: Наука, 1976.

Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гагарин С.Г. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей. М.: ООО «НТК “Трек”», 2007.

Забродина М.Н., Арефьев О.А., Макушина В.М., Петров Ал.А. Химические типы нефтей и превращение нефтей в природе // Нефтехимия. Т. XVIII, № 2. 1978.

Калинко М.К. Геология и геохимия нафтидов. М.: Недра, 1987.

Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990.

Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983.

Корженевская Т.Г., Запольнова И.Б., Гусев М.В., Соколов Б.А. Роль микроорганизмов в преобразовании состава нефтей и нефтяных биотехнологиях // Обзорная информация. Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья. Вып. 1. М., 2002.

Карцев А.А. Основы геохимии нефти и газа. М.: Недра, 1978.

Липидус А.Л., Локтев С.М. Современные каталитические синтезы углеводов из окиси углерода и водорода // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. Т. XXXI, № 5. 1986.

Макагон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974.

Марч Дж. Органическая химия. Т. 1. М.: 1987.

Муратов В.Н. Геология каустобиолитов. М.: Высшая школа, 1970.

Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972.

Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Недра, 1984.

Петров Ал.А., Абрютин Н.Н. Изопреноидные углеводороды нефти // Успехи химии. Т. LVIII, вып. 6. 1989.

Пиковский Ю.И. Две концепции происхождения нефти: нерешенные проблемы // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. Т. XXXI, № 5. 1986.

Русьянова Н.Д. Углекислота. М.: Наука, 2003.

Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998.

Сауков А.А. Геохимия. М.: Наука, 1975.

Соболева Е.В. Состав хемофоссилий — геолого-геохимическая история нефти // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1995. № 2.

Соболева Е.В., Гусева А.Н. Практикум по геохимии горючих ископаемых. М.: Изд-во МГУ, 2004.

Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие / Под ред. А.И.Богомолова и др. Л.: Недра, 1984.

Соколов В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972.

Стадников Г.Л. Происхождение углей и нефти. Л.: Изд-во АН СССР, 1937.

Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981.

Тугаринов А.И. Общая геохимия. М.: Атомиздат, 1973.

Успенский В.А. Введение в геохимию нефти. М.: Недра, 1970.

Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982.

Killops S.D., Killops V.J. An Introduction to Organic Geochemistry. Longman Group UK Ltd, 1993.

Milner C.W., Rogers M.A., Evans C.R. Petroleum transformations in reservoirs // J. Geochemical Exploration. 1977. № 7.

Peters K.E., Moldowan J.M. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1993.

The Biomarker. Catalogue Expert. Trondheim, 1997.

Tissot B.P., Welte L.H. Petroleum Formation and Occurrence. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Введение</i>	3
Раздел I. БИОСФЕРА, РОЛЬ ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА В ФОРМИРОВАНИИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ	8
<i>Глава 1. Органогенные элементы</i>	14
<i>Глава 2. Состав живого вещества</i>	39
2.1. Углеводы	41
2.2. Белки	46
2.3. Лигнин	49
2.4. Панлипоидины	51
2.5. Особенности состава липидов и липоидов живого вещества основных биопродукторов	67
Раздел II. СОСТАВ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ	79
<i>Глава 1. Природные газы</i>	79
1.1. Свободные газы	81
1.2. Растворенные газы	84
1.3. Сорбированные газы	87
<i>Глава 2. Нефти и нафтиды</i>	89
2.1. Свойства и состав нефти	89
2.2. Молекулярный состав нефти	105
<i>Глава 3. Вторичные изменения нефти в залежах</i>	149
3.1. Состав “первичных” нефтей	149
3.2. Изменение нефтей в зоне гипергенеза	157
3.3. Изменение нефтей в зоне катагенеза	169
3.4. Нафтиды и нафтоиды	178
<i>Глава 4. Хемофоссилии и их использование для геолого-геохимических интерпретаций</i>	185
4.1. Классификация хемофоссилий по степени сохранности биомолекул ..	186
4.2. Использование хемофоссилий для геолого-геохимической интерпретации	190
<i>Глава 5. Твердые горючие ископаемые</i>	234
5.1. Торф	234
5.2. Технический анализ угля	239
5.3. Угольная стадия углефикации	241
5.4. Сапропели и сапропелиты	253
5.5. Горючие сланцы	255

Глава 6. Принципы построения вещественных и генетических классификаций горючих ископаемых	260
6.1. Использование аналитических данных для классификаций на примере нефтей	260
6.2. Примеры генетических классификаций каустобиолитов	271
6.3. Классификация углей	277
Глава 7. Происхождение нефти	289
7.1. Неорганическая, или минеральная, концепция	290
7.2. Органическая, или биогенная, концепция	299
Заключение	307
Литература	309

Учебное издание

**СОБОЛЕВА Елена Всеволодовна
ГУСЕВА Антонина Николаевна**

ХИМИЯ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Зав. редакцией *Г.С. Савельева*

Редактор *Г.С. Савельева*

Художественный редактор *Ю.М. Добрянская*

Переплет художника *В.А. Чернецова*

Технический редактор *З.С. Кондрашова*

Корректор *В.А. Ветров*

Компьютерная верстка *К.В. Москалев*

Подписано в печать 31.08.2010. Формат 60×90 ¹/₁₆.

Бумага офсет №1. Гарнитура НьютонС.

Усл.-печ. л. 19,5. Уч.-изд. л. 19,20.

Тираж экз. Заказ № Изд. № 8836

Тел.: 629-50-91. Факс: 697-66-71

939-33-23 (отдел реализации)

E-mail: secretary-msu-press@yandex.ru

Сайт издательства МГУ

www.msu.ru/depts/MSUPubl2005

Интернет-магазин:

<http://mspublishsing.ru>