

**Нефть.**

**К дискуссии о происхождении.**

**Серосодержание и металлоносность  
как генетические характеристики**

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Мировая добыча, запасы и ресурсы нефти и газа, прогнозы (краткий обзор).....</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Нефть.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2. Газ .....</b>	<b>12</b>
<b>2. Восполнение запасов нефти и газа.....</b>	<b>14</b>
<b>3. К истории дискуссий о происхождении нефти.....</b>	<b>18</b>
<b>4. Состав нефтяной системы. Пространственно-временные показатели .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1. Серосодержащие соединения.....</b>	<b>24</b>
<b>4.2. Асфальто-смолистые компоненты .....</b>	<b>27</b>
<b>4.3. Металлосодержащие структуры нефти .....</b>	<b>30</b>
<b>4.4. Корреляционные связи в составе нефтяных систем. Площадная зональность нефтей по составу .....</b>	<b>37</b>
<b>4.5. Вертикальная зональность .....</b>	<b>40</b>
<b>4.6. Фазовая зональность нефтегазовых систем.....</b>	<b>42</b>
<b>4.7. Неравномерность нефтеобразования во времени, цикличность ....</b>	<b>44</b>
<b>4.8. Рудонафтидные образования.....</b>	<b>46</b>
<b>5. О концепции органического (биогенного) происхождения нефти и газа.....</b>	<b>48</b>
<b>5.1. Базовые положения, разновидности концепции .....</b>	<b>48</b>
<b>5.2. О недостатках концепции органического происхождения нефти и газа.....</b>	<b>61</b>
<b>5.2.1. Элементный состав органического вещества и нефти.....</b>	<b>61</b>
<b>5.2.2. Групповой состав органического вещества и нефти .....</b>	<b>66</b>
<b>5.2.3. О «биомаркерах» нефтей.....</b>	<b>69</b>

5.2.4. Степень превращения ОВ в нафтиды.....	71
5.2.5. Термическое воздействие на ОВ как фактор образования нефти	73
5.2.6. О возможности миграции нефтяного вещества.....	74
5.2.7. Пространственная неравномерность залежей нефти .....	78
5.2.8. О соотношении запасов нефти и массы биоматериала .....	79
5.2.9. Об экспериментальной проверке органической гипотезы .....	81
5.2.10. Достоверность прогнозов .....	83
5.2.11. Заключение.....	84
6. Факторы, указывающие на возможность поступления из глубинных недр Земли углеводородов, образовавшихся в результате эндогенных процессов .....	86
7. Геосферы Земли и их состав .....	96
8. Состав флюидов и их эволюция.....	104
9. Термодинамическое обоснование возможности абиогенного происхождения нефтегазовых систем .....	113
10. Варианты гипотез абиогенного происхождения нефти и газа .....	116
11. Сера, ее свойства, местонахождение в природе, возможная роль в нафтидогенезе .....	130
12. Показатели реальных углеводородных систем как подтверждение гипотезы о конденсационном воздействии эндогенной серы на абиогенный нафтидогенез.....	149
12.1. Нефти.....	149
12.2. Газоконденсаты, природные газы .....	170
13. Газогидраты .....	176
14. Тепловые аномалии в районах нахождения нефти .....	182
15. Связь нефтеобразования и сульфидного оруднения.....	184
16. О полигенности нефтегазовых систем .....	187
17. Изотопия углерода и серы углеводородных систем .....	194

<b>17.1. Углерод.....</b>	<b>194</b>
<b>17.2 Сера.....</b>	<b>200</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>204</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>207</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Концепция полигенности нефтегазовых систем и возможные пути образования их абиогенной составляющей привлекают в последнее время все большее внимание исследователей. Несмотря на обоснованность представлений об активном участии органического вещества в образовании нафтидов и несомненные достоинства теории их биогенного происхождения не удается на основе базовых положений этого подхода убедительно объяснить целый ряд явлений. К таковым относятся, прежде всего, несоответствие в ряде случаев геохимических свойств рассеянного органического вещества нефтематеринских толщ и нефтей, возможность миграции нефтяного вещества и процессов формирования гигантских месторождений углеводородов, а также наличие крупных месторождений в кристаллических породах. Недостаточно обоснованным является также объяснение причин появления в составе нефтей гетерокомпонентов в наблюдаемых количествах. Это прежде всего относится к серосодержанию нефтей. Представления о вторичности процессов проникновения серы и металлов в углеводородные системы не позволяют объяснить устойчивые прямые корреляционные связи между концентрациями серы, металлов, асфальтосмолистых компонентов, количеством тяжелых фракций, плотностью нефтей, масштабом их месторождений. Указанные корреляции проявляются независимо от химических характеристик нефтей, геологического возраста вмещающих пород, глубины залегания нефтей, географического их расположения. Имеющиеся в настоящее время варианты возможных путей образования абиогенного нефтяного вещества также не со-

держат сколько-нибудь удовлетворительного объяснения гетеронасыщенности нефтяных систем и характера наблюдаемых корреляций.

В предлагаемой вниманию читателей книге изложены основные положения органической теории нефтеобразования, ее достоинства и недостатки, а также рассмотрены существующие представления об абиогенном образовании нефтей. С использованием имеющихся знаний о глубокой дегазации Земли, составе глубинных флюидов, реакционной способности входящих в их состав метана, серы, металлосодержащих структур, а также данных о факторах, способствующих поступлению глубинных потоков из недр Земли, предложена новая гипотеза образования абиогенной составляющей нефтей, заключающейся в том, что взаимодействие эндогенных метана (его ближайших гомологов) и элементной серы является начальной стадией образования нефтяных компонентов. Элементарная сера как инициатор и катализатор окислительных конденсационных преобразований обуславливает протекание «каскадных» реакций с образованием различного типа углеводородов и сероорганических соединений. Металлы, находящиеся в составе мантийных флюидов (V, Ni), благодаря своим каталитическим свойствам оказывают существенное влияние на геохимический тип образующихся нефтей.

## **1. Мировая добыча, запасы и ресурсы нефти и газа, прогнозы (краткий обзор)**

### **1.1. Нефть**

Обнаружение нефти и знакомство с ее свойствами послужили основой для зарождения во второй половине XIX века нефтяной промышленности, получившей мощный толчок для дальнейшего развития с изобретением в начале XX века автомобиля на бензиновом двигателе. Примерно в это же время было открыто гигантское месторождение нефти на Ближнем Востоке (Иран) [1]. С тех пор актуальность добычи нефти и ее потребление неуклонно возрастают. Современная энергетика в целом более чем на 90% обеспечивается ресурсами ископаемого топлива (прежде всего нефтью) [2].

Основным продуктом нефтепереработки являются моторные топлива. Анализ развития моторостроения показывает, что в ближайшие 20 лет не произойдет резкой смены типов двигателей внутреннего сгорания (бензиновых, дизельных, реактивных), доля которых составляет более 80% [3]. Наблюдается постоянный рост потребления моторных топлив. Согласно различным прогнозным энергетическим сценариям нефть в виде транспортных топлив сохранит доминирующую роль в мировом энергопотреблении. Бензиновые, дизельные и реактивные двигатели будут и в дальнейшем определять как спрос на моторные топлива, так и масштабы добычи нефти [4].

За прошедшее время из недр Земли извлечены десятки млрд т. нефти [5], что составляет согласно статистическим наблюдениям за 150 лет 33% экономически доступной части разведанных запасов [6]. По данным [7], к настоящему времени из Земли извлечено около 125 млрд т. нефти. В [1, 8] сообщается, что накопленная добыча составляет 153-154 млрд т. К концу XXI века она увеличится до 425-500 млрд т. [8]. За последние 10-25 лет мировая добыча нефти находилась в среднем на уровне 3,2-3,6 млрд т./г. [9, 10]. По сравнению с 1990 г. в 2008 г. добыча увеличилась с 3,16 до 3,94 млрд т., а в сравнении с 2007 г. на 0,9%, при этом 95% роста обеспечивают страны Ближнего Востока, прежде всего Саудовская Аравия [11]. В 2007 г. суммарная добыча нефти и газоконденсатных жидкостей составила 4,06 млрд т. [1].

Прогнозируемые объемы добычи нефти в 2020 и 2030 гг. находятся в диапазоне 4,2-4,6 и 4,7-6,9 млрд т./г. соответственно. Наиболее вероятно, что максимальная добыча нефти в мире будет достигнута в 2020-2030 гг. (4,2-4,7 млрд т./г.). Уровень в 4,2-4,5 млрд т./г. можно будет удерживать до конца 40-ых годов XXI века. К концу его масштабы добычи понизятся до 1,0-1,2 млрд т./г., а увеличить извлечение нефти до уровня 4,0-4,5 млрд т./г. можно будет только за счет «тяжелой нефти» и черных сланцев [8]. Рост добычи к 2030 г. продолжится только на Ближнем и Среднем Востоке и в СНГ. Среднегодовой прирост количества добываемой нефти составлял в этих регионах 1,6% в 1990-2007 гг., за последние годы – 1,5%, а к концу 2030 г. будет менее 1% в

год [1]. В СССР в 80-ые добывалось ~ 600 млн т./г. [12], а в России в 2007 г. ~ 490 млн т. [4]. Более подробные данные о количествах добытой и оставшейся нефти в различных странах и регионах приведены в [7].

Из-за увеличения численности населения давление на нефтяные запасы усиливается, спрос на сырую нефть продолжает расти. Суммарное мировое потребление ее в 2007 г. составило ~ 4 млрд т. [4]. Количество потребляемой нефти в период с 2000 по 2020 г. будет равно оставшемуся на Земле [12]. Количество оставшейся оценивается с использованием двух понятий: ресурсы и запасы. Под ресурсами понимается теоретическая оценка общего его количества, а под запасами – разведанное. С различной вероятностью оценка количества начальных извлекаемых ресурсов нефти колеблется от 380 до 660 млрд т. [8]. На рис. 1 представлена эволюция оценок мировых ресурсов нефти, а на рис. 2 – сравнение мировых извлекаемых запасов. Как видно, представленные показатели не столь разительно отличаются друг от друга.

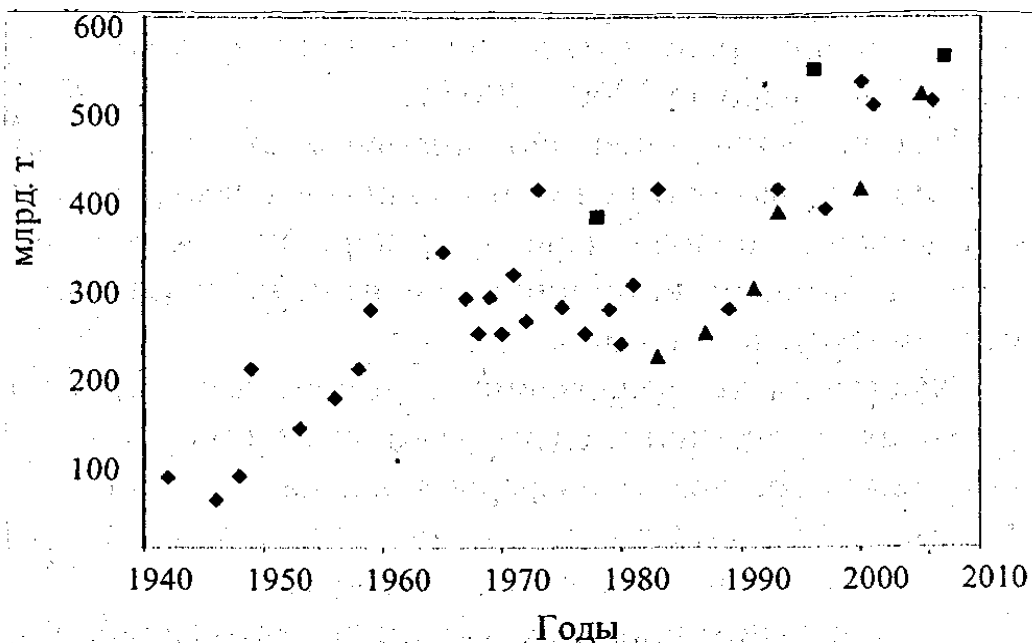


Рис. 1. Эволюция оценок мировых ресурсов нефти [1]

- ▲ – Геологическая служба США; ■ – ВНИИЗаружгеология;
- ◆ – другие организации

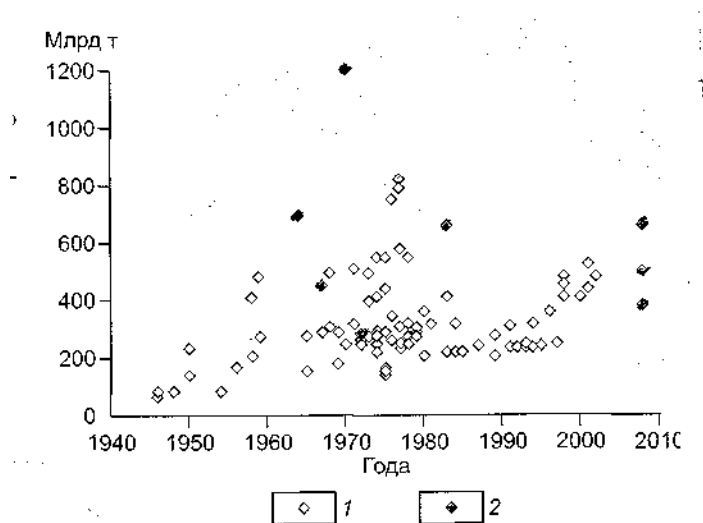


Рис. 2. Сравнение оценок мировых извлекаемых запасов нефти [8]

- 1 – оценки по зарубежным источникам;
- 2 – оценки по российским источникам

Определенная неясность в оценках возникает, видимо, вследствие терминологической неупорядоченности при использовании понятия: «невыявленные глобальные извлекаемые ресурсы», «начальные глобальные извлекаемые ресурсы», «начальные глобальные ресурсы», «доказанные запасы»,



«мировые ресурсы нефти», «извлекаемые запасы нефти». В геологии «запасы» горючих ископаемых определяются как объем ископаемого материала, который можно добывать экономически выгодным способом на основе известной к данному моменту технологии. «Ресурсы» определяются как известное или предполагаемое общее количество ископаемого материала, независимое от его стоимости или разработки технологии его добычи. В середине 1980-ых годов доказанные мировые запасы оценивались в ~ 100 млрд т., а в 1990 г. было добавлено, в основном, за счет Саудовской Аравии, Кувейта, Ирана и Ирака еще ~ 43 млрд т. [7]. На 1999 г. и начало 2000-ых годов экономически выгодные для добычи запасы нефти оценивались по данным [9, 13-16] в 120-142 млрд т. На период 2005-2008 гг. запасы составили 190-206 млрд т. [1, 4, 5]. В [11] сообщается, что к 2009 году по сравнению с 1990 годом, запасы нефти увеличились с ~ 136 до ~ 182 млрд т., рост резервов оценивается по сравнению с 2007 в 0,8%, а наибольшее увеличение (на 1,7 млрд т.) зафиксировано в Венесуэле. Наблюдаемый прирост запасов происходит за счет доразведки [17]. На представлениях об имеющихся крупных недоразведанных запасах основана оценка в 300-400 млрд т. [7]. За последние 40 лет объем доказанных запасов удвоился благодаря открытию новых месторождений и возрастанию цен на нефть; три четверти мировых запасов расположены приблизительно на 370 гигантских месторождениях [18]. Мировые запасы высоковязких тяжелых нефтей и природных битумов в несколько раз превышают запасы легких малосмолистых [19, 20]. Запасы высоковязких нефтей составляют до 360 млрд т. [21], а битумов ~ 250 млрд т. [16].

Лидерство по запасам нефти принадлежит странам Ближнего Востока. Запасы к 2002 г.: страны ОПЕК – 109, страны Америки – 20, Венесуэла – 10, Африка – 10, Ливия – 4, Нигерия – 3, Европа – 9,4 (в том числе Россия – 6,6), страны Востока – 6,8, Китай – 3,3 млрд т. [13]. На 01.01.2005 г. запасы таковы: Венесуэла – 12,4, Ливия – 6,3, Нигерия – 5,7, Россия – 9,7 млрд т. [5]. По данным [22, 23] запасы России составили в 2001 г. 7,3, а в 2004 – 11 млрд т., что составляет 5-6% от мировых. В [24] доля России к 2000 г. оценивается в

12%. К 2009 г. более 56% приходилось на страны Ближнего Востока, доля Америки в целом – 25%, Африки и стран СНГ – 1% [11].

Следует отметить, что наблюдаемые различия в оценках добычи в определенной мере объясняются совершенствованием технологии извлечения нефти из скважин. К 1998 г. российские нефтяники в частности добивались извлечения до 50% залегаемой нефти. Со временем данный показатель постоянно растет [22], и может достигнуть теоретически 60% [25]. В [7] указывается, что извлечение из месторождений может достигать 75%.

Каковы же сроки обеспеченностью нефтью в мире в целом? Поскольку доминирующей долгие годы является концепция органического происхождения нефти, оценки в подавляющем большинстве основываются на осадочно-миграционной теории. Всего в мире на континентах и в океанах имеются около 500 осадочных бассейнов, и только половина из них содержит нефть в промышленных масштабах [10]. К настоящему времени открыто почти 43000 месторождений [1]. Периодически появляются мрачные прогнозы относительно скорого истощения запасов нефти. И каждый раз эти прогнозы становятся несостоятельными из-за открытия новых нефтегазоносных провинций и бассейнов. Оценка запасов и ресурсов нефти зависит от взглядов на природу нефтегенеза. Дебаты о запасах нефти сопровождаются конфронтацией между пессимистами и оптимистами. Первые поддерживаются концепции «Нефтяного пика». Оптимисты считают, что запасы достаточно большие. Такой взгляд поддерживается сторонниками неорганического (абиогенного) происхождения нефти, к которым относятся такие известные ученые, как Gold и Kenney [26-28], а также русско-украинская школа абиогенной нефти.

Прогнозы, сделанные на основе органической концепции, выглядят следующим образом. Пик добычи будет достигнут в период от 2016 до 2037 г., вместе с тем это время постоянно отодвигается [7]. По данным [1, 4, 29] при имеющихся современных запасах нефти хватит на 30-45 лет. Более оптимистические прогнозы указывают на 50-100 лет обеспеченности [21, 30]. В [31] сообщается, что только морских запасов нефти хватит на 100 лет. Во

всех прогнозах делается допущение о том, что приблизительно 90% нефти, которую можно найти, уже открыты [18].

Оценка запасов, как и следовало ожидать, существенно зависит от взглядов на природу нефти [32]. Исходя из абиогенной концепции, запасы существенно отличаются в большую сторону от обозначенных выше. По оценке [30] в этом случае запасы нефти на 2-3 порядка превосходят разведанные. Справедливо отмечается [33], что геологи привыкли искать нефть на территориях, сложенных осадочными породами, и утверждается, что нефтеносность суши и шельфа весьма равномерна и нефти хватит на много сотен лет. Согласно сведениям американских ученых [34] количество нефти, которое может продуцировать вся органика земного шара, можно представить в виде слоя толщиной 2,5 мм, равномерно покрывающего Землю, а в случае неорганической природы толщина слоя равнялась бы 10 км, и нефти хватило бы на тысячи лет.

Завершая обсуждение темы этого раздела, следует отметить, что по данным [21] общие запасы углерода биомассы составляют  $4 \cdot 10^{12}$  т., а ресурсы углерода и водорода планеты в целом столь значительны, что теоретически допускается получение из этого источника почти  $50 \cdot 10^{15}$  т. углеводородного сырья [35], и при современном уровне потребления этих ресурсов должно хватить на долгие годы. Вместе с тем, совершенно ясно, что предсказание точных запасов нефти не может быть однозначным.

## 1.2. Газ

Добыча природного газа в промышленных масштабах началась с 1870 г. [1]. С тех пор по статистическим наблюдениям извлечено 14% экономически доступной его части [6]. В 2005 г. добыча газа в мире находилась на уровне 2.8 трлн  $\text{м}^3$  [36]. На начало 2008 г. накопленная добыча его составила 104.6, годовая – 3.5 трлн  $\text{м}^3$ , а прогнозная на 2010, 2020 и 2030 гг. 3.6, 4.0 и 4.4 трлн  $\text{м}^3/\text{г.}$ , соответственно [1]. Среднегодовой темп роста находится на уровне 1.5%. Уровень добычи в России составляет ~ 0.6-0.7, а к 2020 г. достигнет 0.8-0.82 трлн  $\text{м}^3/\text{г.}$  [4, 37].

Оценка мировых запасов газа заметно изменяется. В 1999 г. – 136 [12], в 2002-2003 гг. – 140-150 [14, 15, 37, 38], на начало 2005 – 169 [5], а на его конец – 180 трлн м<sup>3</sup> [36]. Запасы на 01.01.2008 остались на этом же уровне, и по сравнению с 1991 г. выросли на 1/3 [1]. Прогнозируемые запасы в 2005 г. находились на уровне 280 трлн м<sup>3</sup> [39].

К настоящему времени в мире открыто почти 27000 газовых месторождений [1]. При этом на долю «гигантов» приходится несколько процентов. В России, в частности, из 760 почти 600 месторождений относятся к мелким. Более половины (56%) мировых запасов сосредоточены в России, Иране и Катаре. В России они составляют 47-50 трлн м<sup>3</sup> [1, 12, 37], что обеспечивает ей первое место (32-40% мировых) [23, 24, 38, 39]. В целом в мире обеспеченность добычи газа по доказанным запасам составляет 52 года [1]. Ресурсы природного газа в мире кратно превышают его запасы. Эволюция оценок мировых ресурсов представлена на рис. 3 [1].

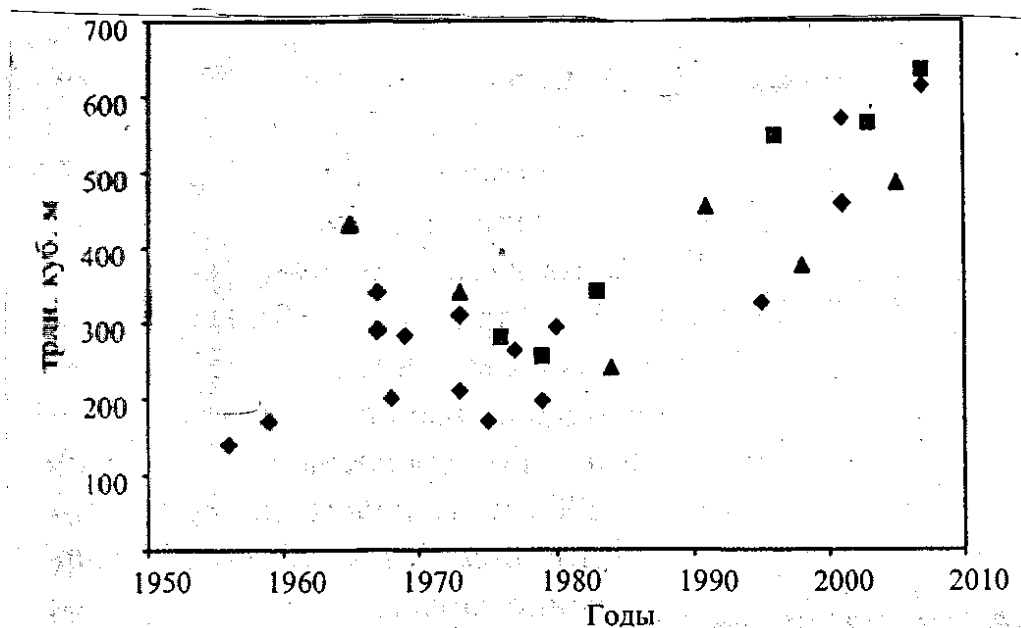


Рис. 3. Эволюция оценок мировых ресурсов газа. Обозначения см. на рис. 1.

В 2004 г. потребление природного газа в мире составляло 21% от глобального объема снабжения первичной энергией, тогда как доля угля была 23, а нефти – 35% [18].

## 2. Восполнение запасов нефти и газа

В последнее время появляется все больше геолого-геофизических, геохимических и промысловых данных, свидетельствующих о наличии постоянного подтока углеводородных флюидов и подпитке нефтяных месторождений. По мере их выработки, когда запасы в ловушке практически использованы, добыча продолжается. В старых отработанных скважинах возобновляется приток нефти. Происходит частичное, а возможно полное восстановление истощенных разработкой нефтяных и газовых месторождений [40]. В мировой практике добычи нефти и газа известно много примеров, когда количества извлеченной продукции превышают установленные запасы в несколько раз, а добыча продолжается. Так, на Самотлорском месторождении имеются отдельные добывающие скважины с большой накопленной добычей (более 2-3 млн т.) нефти, которые продолжают давать малообводненную продукцию [41]. В настоящее время в районе Апшеронского полуострова на поверхность проникают несколько млн т. нефти и 1 млрд м<sup>3</sup> газа в год, что указывает на постоянную подпитку месторождений и восстановление запасов, вероятно, за счет действующих очагов генерации углеводородов [42]. На месторождениях Азербайджана, Средней Азии, Северного Кавказа и других регионов добыча производится с конца XIX века до настоящего времени. В Татарстане через 50 лет эксплуатации оцененные ранее извлекаемые запасы практически выработаны, а добыча продолжается и годовые ее объемы остаются постоянными в течение многих 10-летий, что свидетельствует о подтоке и наличии нефтеподводящего канала [43]. О современном подтоке глубинных углеводородных флюидов по разрывным нарушениям в кристаллическом фундаменте и подпитке действующих нефтяных месторождений Татарстана сообщается в [44, 45].

На Щебелинском газоконденсатном месторождении (Украина) добытое количество газа уже давно превысило начальные запасы, а месторождение продолжает эксплуатироваться. Расчёт [46] показывает, что разработка может продолжаться очень долго. На старых месторождениях Бакинского и

Грозненского районов есть скважины, суммарная добыча нефти на которых давно превысила объемы начальных запасов [47]. В Украине имеются месторождения, из которых выкачано в 3 раза больше углеводородного сырья, чем подсчитанные запасы, а достигнутые коэффициенты извлечения превышают 0,8 [48]. В пределах Татарстана могло быть выкачано 709 млн т. нефти, а извлечено уже 3 млрд т. [49]. Более 65% добычи в Татарстане получают на старых месторождениях, степень выработанности которых превышает 80% [50]. Многократно превышены подсчитанные запасы на Северном Кавказе [49]. По-видимому, существующие месторождения нефти и газа являются постоянно действующими геолого-геохимическими генераторами новых порций углеводородов (УВ). Анализ [17] позволяет считать, что месторождения подпитываются углеводородами из глубин недр. Очевидно, существуют каналы миграции нефтяных флюидов, локализованные в пространстве и связанные с глубокими недрами. Как считается [48], именно благодаря подтоку глубинных углеводородов возможно существование нефтяных и газовых скоплений. В противном случае за многие миллионы лет в результате диффузии и эффузии залежи нефти и газа были бы разрушены. Следует отметить, что на многих месторождениях наблюдается импульсный характер восполнения запасов [41, 49].

Выход УВ из месторождений при их пополнении характеризуется определенными закономерностями. Скорость пополнения примерно пропорциональна запасам, в крупных месторождениях поступает больше нефти и газа, а в меньших соответственно меньше [48, 51]. Восполнение протекает более интенсивно на недавно введенных в эксплуатацию месторождениях [52]. При интенсивной разработке на последних этапах уровень добычи снижается и стабилизируется на уровне 10-20% от максимума на протяжении многих десятилетий. Это характерно даже для небольших по запасам месторождений [53].

Длительное время существовало положение, разработанное в середине прошлого века американским ученым М. Хаббертом и получившее широкое

распространение в мире, о том, что объем добываемой нефти на этапе подъема ( $Q_1$ ) равен таковому на этапе снижения ( $Q_2$ ) (рис. 4). Это положение отобразило представление о конечном объеме нефти, как на отдельном месторождении, так и в мире в целом, а также хорошо согласовывалось с органической гипотезой о конечности ресурсов нефти и газа.

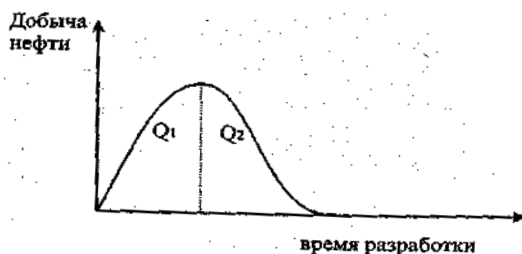


Рис. 4 Динамика добычи нефти и газа по Хабберту

Однако, как показывает многолетний опыт, по мере выработки месторождений нефть в них не исчезает. Типичная кривая добычи нефти [54] представлена на рис. 5

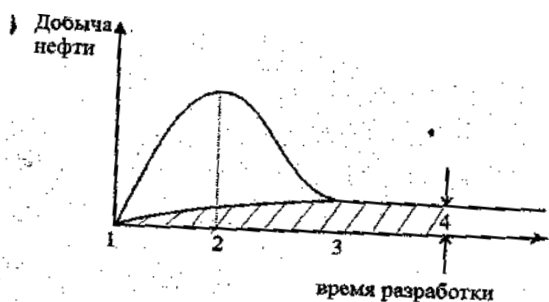


Рис. 5. Динамика добычи нефти. Типичная кривая добычи нефти на большинстве месторождений (штриховкой показан предполагаемый объем добычи за счет подтока)

С начала разработки (точка 1) до стабилизации (точка 3) нефть поступает из ловушки. После этого добыча производится, в основном за счет подтока, а уровень добычи соответствует дебиту подтока [43]. Это возможно, очевидно, благодаря наличию нефтеподводящего канала, сохранившего свою связь с источником.

Новое прогрессивное поколение разведочной и буровой техники превратило некоторые месторождения в рог изобилия [55]. Именно поэтому из

большинства месторождений извлечено гораздо больше нефти, чем ожидалось в начале. Указывается также [55], что тщательному обследованию современных технологий подвергалась всего 1/3 осадочных бассейнов, в которых может содержаться нефть.

В целом, перспективы нефтегазоносности оцениваются в зависимости от взглядов на природу УВ. С позиции глубинного абиогенного происхождения запасы нефти должны быть огромны и даже практически неисчерпаемы [48]. Компенсация залежей происходит за счет эндогенного притока глубинных флюидов [56-59]. Это находится в соответствии со все более частыми установлениями молодого возраста залежей нефти и газа, в том числе в древних породах. В ряде случаев отмечается поступление в функционирующие скважины легкой газированной нефти, а не остаточной тяжелой [17]. В работе [60] высказывается мнение о том, что многочисленные примеры высокого темпа пополнения запасов в процессе эксплуатации месторождений не совместимы с органической теорией, согласно которой для формирования залежей углеводородов требуется время порядка  $10^6$  лет и более. Однако в последние годы сторонники представлений об образовании нефти из биомассы отказываются от идеи о медленном образовании и накоплении нефти и готовы признать, что этот вид полезных ископаемых является возобновляемым [47]. Стремительный по геологическим меркам процесс нефтегазообразования происходит, как предполагается в [49], за счет затягивания осадков в верхнюю мантию Земли, где в условиях высоких температур и давлений происходит быстрая деструкция органики и синтез новых углеводородных молекул с последующим движением их растворов по вертикали в системах трещин и нарушений. По оценке [61], приток УВ в отработанные скважины объясняется быстрым механохимическим механизмом образования нефти из органического вещества (ОВ) в результате воздействия на него глубинного флюида, находящегося в сверхкритическом состоянии.

При всей сходимости взглядов сторонников концепций био- и абиогенного нефтидогенеза на скорости процесса позиции их представителей отно-



сительно источников и механизма образования нефтяных углеводородов кардинально различаются. Происхождение нефти и природного газа наряду с такими загадками природы как появление живой материи и земной атмосферы остается важной естественнонаучной проблемой. Несмотря на то, что ответ на этот вопрос не востребован нефтепоисковой политикой и практикой, происхождение природных УВ продолжает волновать умы вот уже нескольких поколений исследователей (более 100 лет). Представители практики часто говорят, что им все равно какого происхождения нефть, а в поисках и разведки опираются до сих пор на определенные эмпирические закономерности, относящиеся к характеру залегания нефти.

### **3. К истории дискуссий о происхождении нефти**

Проблема образования нефти всегда привлекала внимание выдающихся ученых. Первой на свет появилась биогенная концепция. В 1763 г. М.В. Ломоносов высказал идею органического происхождения нефти из болотного торфа при его обугливания. Идея получила развитие в работах Г. Потонье и Н.И. Андрусова, которые считали, что нефть образуется из рассеянного в глинистых сланцах ОВ сапропелевой природы. Дальнейшее развитие это направление получило в работах А.Д. Архангельского и И.М. Губкина. Позднее Н.Д. Зелинский показал возможность получения нефтеподобного вещества синтетическим путем из органического материала растительного происхождения. Исследования в этом направлении в конечном итоге оформились в виде осадочно-миграционной теории нефтеобразования, основы которой заложил Н.Б. Вассоевич. Большой вклад в дальнейшее развитие биогенной концепции внесли А.А. Трофимук, А.Э. Конторович. Этот подход поддерживают многие другие ученые. В течение последних 50-ти лет биогенная концепция была официально признана, практически и теоретически разрабатывалась, стала приоритетной.

Представление о том, что углеводороды нефти и газа имеют неорганическое глубинное происхождение, были сформулированы М. Бертло (1886 г.), А. Биассоном (1871 г.), Д. Клоэцем (1878 г.) и наиболее полно в виде

стройной научной концепции Д.И. Менделеевым (1877-1897 гг.) [62], считающим, что нефть является продуктом взаимодействия воды с карбидом железа. В тот период эта теория под влиянием Д.И. Менделеева и других выдающихся химиков имела высокую популярность. С таких же позиций в конце XIX века была создана К. Ангерманом основа концепции «геология нефти», который утверждал, что существуют неистощимые нефтяные богатства [32]. Идеи Д.И. Менделеева дали сильный импульс развитию науки о нефтеобразовании. Он учил искать взаимосвязь всех процессов, происходящих в недрах Земли, привлекая для объяснения другие науки. Подробно о работах Д.И. Менделеева в этой области изложено в [63].

В 1939 г. Мак Дермотт предложил схему нефтеобразования, по которой залежи образуются из углеводородных газов, поднимающихся из глубин [64]. Выдающийся русский ученый В.И. Вернадский не отрицал возможность образования нефтяных углеводородов в глубинных частях планеты [65]. Один из главных сторонников органической теории академик А.А. Трофимук также не исключал возможности абиогенного синтеза углеводородов в природе и считал, что оба подхода имеют право на существование. «Человечество в XX веке будет получать УВ от реализации теории биогенного происхождения нефти, тогда как абиогенная теория осчастливит его видимо, после XXI века, когда создадутся технические условия добычи нефти с глубины более 20 км» [64].

Идея об абиогенном происхождении нефти последовательно развивалась в работах Н.А. Кудрявцева, В.П. Порфирьева, П.Н. Кропоткина, показавшими наличие генетической связи нефти с глубинными очагами и процессами глубинной дегазации Земли. Сторонниками этой концепции являются такие известные в данной области науки ученые как А.Н. Дмитриевский, Г.Н. Доленко, Э.Б. Чекалюк, Н.С. Бескровный, В.А. Краюшкин, Б.М. Валяев, нобелевский лауреат англичанин Р. Робинсон и известный американский ученый Т. Голд. Особый интерес в последнее время заслуживают работы D.F. Kenney [27, 28], получившего из мрамора, вюстита и воды УВ. В.Г. Кучеров

и др. [66] при давлении 5 ГПа и 1200 К синтезировали УВ из закиси железа, карбоната кальция и воды. Многие исследователи, в частности С.Д. Chang [67] и К.Г. Ионе [68] показали возможность синтеза различных углеводородов из смеси CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на всевозможных бифункциональных катализаторах.

Противостояние в разрешении проблемы нефтегазообразования сводится к вопросу о природе углерода, пошедшего на образование нефтегазовых месторождений. Сторонники органической теории считают, что углерод поступает из атмосферной CO<sub>2</sub> в процессе фотосинтеза и из бактерий. Представители противоположной точки зрения пришли к выводу, что источником является глубинный углерод, поступающий из фундамента в виде CH<sub>4</sub> и частично в виде CO, CO<sub>2</sub> и др. соединений.

В ходе столетних дискуссий нередко высказывались категорические точки зрения. Например, в [69-71] «карбидная» гипотеза Д.И. Менделеева и другие эманационные гипотезы отнесены к разряду несостоятельных и фантастических. В свою очередь, органическая гипотеза с точки зрения [72, 73] является примером необычайно массового научного заблуждения. Несмотря на более чем столетнюю историю нефтедобычи, гигантский фактический материал, полученный геологами-нефтяниками, многие тысячи статей и книг, посвященных происхождению нефти и газа, единой теории, объясняющей всю совокупность наблюдаемых фактов, не создано. Поэтому в настоящее время следует говорить лишь о концепциях, гипотезах или эмпирических обобщениях. Они содержат определенные уязвимые положения, не позволяющие им превратиться в теорию, способную выполнять точные прогнозы и дать объяснения, касающиеся пространственного расположения и состава нефтегазовых систем. Каждая из гипотез опирается на результаты многих экспериментов, наблюдаемых явлений и теоретических исследований. Вместе с тем это не устраняет известных трудностей и не позволяет сделать окончательный выбор в пользу какой-либо гипотезы. Следует отметить, что долгое время попытки сторонников абиогенной концепции заняться совмест-

ным анализом данных, свидетельствовавших о влиянии эндогенных флюидов, отвергались. Господствовала, таким образом, некая предвзятость и односторонность подходов большинства исследователей.

История многочисленных конференций и симпозиумов, посвященных происхождению нефти и газа, отразила, тем не менее, переход от острой борьбы мнений в 50-60-ые годы XX века к определенной толерантной атмосфере на последующих встречах [74]. Дискуссии продолжаются и перешли в XXI век. В настоящее время в представлениях о происхождении природных УВ между сторонниками био- и абиогенной гипотез нет столь глубокого антагонизма, какой был ранее. Ни та, ни другая не одержала окончательной победы. Между ними появились определенные компромиссные позиции. Под давлением фактов сторонники органической концепции согласились, в частности, с возможностью субвертикальной миграции углеводородов через фундамент осадочных бассейнов и формирования месторождений в самом фундаменте, а также с необходимостью участия в этих процессах конвективных потоков тепла [75].

Авторы лишь кратко изложили историю противостояния двух концепций. Достаточно полно она освещена в [76]. Для того чтобы оценить достоинства и слабые места той или иной концепции нефтегенеза необходимо выделить основные закономерности, наблюдаемые в ходе исследований свойств, качественного состава нефтей, и зависимость показателей нефти от различных факторов.

#### **4. Состав нефтяной системы. Пространственно-временные показатели**

Нефть – это сложная многокомпонентная смесь, проявляющая в зависимости от совокупности внешних условий свойства молекулярного раствора или дисперсной системы. Вместе с тем имеется целый ряд свидетельств об отклонениях в поведении нефти от законов для растворов. В частности, при нагревании ее выпадает осадок. Теоретически рассчитанные доли отгона при выделении легкокипящих компонентов из нефти, сделанные на основе физи-

ческих законов, установленных для молекулярных растворов, не совпадают с экспериментальными данными [77]. Окончательное утверждение коллоидно-химических представлений о строении нефтяных систем произошло в 1971 г. (Москва) на конференции по физико-химической механике. В задачу авторов не входит подробно описывать углеводородный состав нефтей, типизацию их на этой основе и весь комплекс физико-химических свойств нефтяных систем. Этим вопросам посвящено громадное количество работ. Современные взгляды на состав и физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем подробно изложены в [78]. Авторы остановятся главным образом на характеристике сероорганических соединений, металлсодержащих структур, смол, асфальтенов, взаимосвязях между этими группами, зональности нефтегазовых систем по составу и связи с рудами. Отметим, что в качестве основы комплексного описания облика нефтей часто используется их углеводородная часть [79]. По классификации Ал.А. Петрова [80] и др. нефти подразделяются на две категории (А и Б). Каждая из них образует две подгруппы (А-1, А-2, Б-1, Б-2). Эти подгруппы отличаются между собой по относительному количеству нормальных и изопреноидных алканов и по наличию или отсутствию последних. Подгруппы подразделяются на подтипы в зависимости от их генезиса, распределения n-алканов различного молекулярного веса ( $A^a-1$ ,  $A^b-1$ ,  $A^c-1$ ) и преобладания изопреноидных, циклоалкановых, моноциклановых, бициклановых, трициклановых (Б-2и, Б-2ц, Б-2м, Б-2б и Б-2т соответственно).

Проблема типизации нефтей, сложность ее решения, обусловленная отсутствием четко обоснованного набора главных критериев для классификации множества нефтей, освещена в книге А.Э. Конторовича [81]. В результате рассмотрения состава основных нефтей мира им предложено выделить 4 основных типа нефтей (А – алкановый, парафинистый, В – алкановый, малопарафинистый, С – циклоалкановый, Д – циклановый). Как видно, эта схема так же, как указанная выше, базируется исключительно на анализе углеводо-

родной части нефтей, что делает ее недостаточной для охвата всех характеристик нефти как многоэлементной ассоциации.

В настоящее время современными аналитическими методами в нефтях выявлено более 1000 различных соединений, из них 900 относится к УВ парафинового (в том числе газов), нафтенового и ароматического рядов [77, 82, 83]. Они вносят основной вклад в нефть. При этом наблюдается широкое варьирование их концентраций и соотношений. Остальная часть нефти представляет собой смесь гетеросоединений, содержащих S, N, O и металлы [84]. В составе нефтей в незначительных количествах присутствует также P [85].

Долгое время спорным считалось нахождение олефиновых УВ в составе нефтей. По данным [86] олефины содержатся в нефти в очень незначительных количествах, а в [87] указано, что этот тип УВ находится практически во всех изученных образцах нефти из основных российских месторождений (от десятых долей до 15-20%). С ростом молекулярной массы фракций нефти концентрация алкенов увеличивается. Алкены представляют собой сложную смесь УВ алифатического и алициклического рядов, в основном, высокой молекулярной массы с внутренним расположением двойных связей. По сравнению с насыщенными олефины сложнее по составу и более высокомолекулярны. Двойные связи находятся как в цепях, так и в циклах. Алкены нефти являются моноалкенами со средней степенью замещения двойной связи 2,4-3,2 [87]. В [88] появление непредельных УВ связывается с радиолитическим воздействием облучения в природных условиях. При исследовании с использованием ЯМР<sup>1</sup>H [89] эти же исследователи наблюдали линейную зависимость числа двойных связей от числа углеродных атомов для нефтей различных месторождений, что, по их мнению, указывает на единый механизм (радиолитический) генезиса этого типа УВ. Данное заключение противоречит выводу, сделанному в [87] о наличии в алкенах одной двойной связи и не объясняет, в чем причина отмеченного выше их распределения по фракциям и более сложной структуры по сравнению с насыщенными. К тому же точка зрения о радиолитическом происхождении олефинов оставляет за пре-

делами рассмотрения вопросы об источнике образования УВ и о генезисе нефти в целом.

Индивидуальный состав и распределение полиароматических УВ (ПАУ) изучается уже более 30 лет. Накоплен огромный фактический материал. Следует подчеркнуть, что, как указано в [90], факторы, которые позволили бы однозначно определить источники ПАУ или процессы их образования не выявлены. Существенной частью нефтей являются смолистоасфальтеновые структуры, объединяющие в своем составе практически все элементы нефтей.

При добыче и сепарации нефтей из потока водонефтяной эмульсии при снижении давления выделяются газы (метан и его ближайшие гомологи). Они называются попутными. Часть газа остается растворенной и может быть окончательно выделена при стабилизации нефти. Общее количество газа, которое выделяется из нефти на всех ступенях ее сепарации и стабилизации называется рабочим ресурсом газа. На долю попутного газа приходится ~ 30% общей валовой добычи газа в мире и более 25% (150-170 млрд. м<sup>3</sup>/г) этого количества сжигается в факелах из-за отсутствия мощностей по сбору и транспортировке [91, 92]. Количество попутных газов (в нм<sup>3</sup>), приходящихся на 1 т разгазированной добытой нефти, называется газовым фактором.

#### **4.1. Серосодержащие соединения**

Содержание углерода в нефтях изменяется в пределах 82-87, водорода – 11-15% масс. Концентрации S, N и O колеблются в пределах 0.01-4.3, 0.02-1.7, 0.01-0.27% соответственно [86]. В нефтях имеются металлы. Основные из них V, Ni, Fe, Zn, Cu, Mg, Al [93]. Третьим элементом по концентрации в нефтях после углерода и водорода является сера. На основании этого в дальнейшем при рассмотрении генетического аспекта формирования химического состава нефтей ей следует, видимо, уделить наибольшее внимание.

Учитывая широкий диапазон серосодержания нефтей, концентрацию серы используют как типобразующий признак, по которому нефти делятся на 3 класса: малосернистые (до 0.5%), сернистые (0.5-2.0%) и высокосерни-

стые (от 2.1%). Полный структурно-групповой состав органических соединений серы представляет собой сложный комплект соединений, в который могут входить тиофены, сульфиды, дисульфиды, сульфоксиды, сульфоны и меркаптаны [94]. Чаще всего преобладает один из трех типов (тиофены, сульфиды, меркаптаны). В некоторых случаях нефть содержит  $H_2S$  и свободную серу. Эти компоненты, а также меркаптаны являются наиболее агрессивными из S-содержащих соединений [95]. Циклические соединения серы имеют как правило конденсированное полициклическое или моноциклическое ядро с присоединенной к нему длинной алкильной и / или фенилалкильной цепью и несколькими (от 1 до 5) короткими метильными и этильными заместителями. Ядро может состоять из тиациклоалкана, бензо- и дибензотиофена с нафтеновыми и ароматическими кольцами [94]. По соотношению количеств трех самых распространенных типов S-органических соединений нефти делят на тиофеновые, сульфидные и меркаптановые. Именно последние два типа могут в некоторых случаях содержать  $H_2S$  и  $S^0$  [96].

Сероорганические соединения при нагревании нефти могут разлагаться с образованием  $H_2S$ . Этот процесс и распределение серы по фракциям подробно был изучен в [97]. Интенсивное разложение характерно, главным образом, для меркаптанов (основным компонентом легких фракций). Серосодержащие соединения высших фракций (тиофены) термостабильны. При нагревании легких (меркаптановых) нефтей выделяется в десятки раз больше  $H_2S$ , чем из тяжелых. В первых разложение S-органического компонента может достигать 10-11%. Для нефтей тяжелых от 0,3 до 1%. Содержание серы в последних низкое в наиболее легких фракциях и быстро возрастает с повышением температуры кипения фракции. Эти нефти никогда не содержат  $H_2S$  и бедны меркаптанами. Основная часть серы сконцентрирована в них в высококипящих фракциях. Легкие нефти характеризуются повышенной долей серы в легких фракциях (в основном в виде меркаптанов) и содержат растворенный  $H_2S$ .



Количество химически связанной серы в нефтях всех месторождений находится в прямой зависимости от содержания в них тяжелой фракции, что обусловлено более высоким серосодержанием последней. Чем выше количество тяжелой фракции, тем большая доля общей серы в ней сосредоточена. Как показано в [97], сера распределена в нефтях в однозначной зависимости от распределения в них углеводородов по фракциям, причем ни общие характеристики нефтей (включая серосодержание), ни геологический возраст вмещающих пород, ни глубина залегания, ни географическое положение не отражаются на этой зависимости. Такая детерминированность привела к выводу о том, что УВ и их S-содержащие аналоги образовались в ходе одних и тех же химических процессов из одного и того же исходного материала [98, 99]. Видимо, это обусловлено существованием некоего единого реакционного пути формирования качественного и количественного характера осерненности нефтей и их геохимического типа. В связи с этим следует также отметить, что качественный состав нефтяных сульфидов, выделенных из малосернистых, сернистых и высокосернистых нефтей одинаков и не зависит от окислительно-восстановительных условий осадконакопления и возраста вмещающих отложений [100].

Для тяжелых нефтей характерно не только высокое содержание серы (в основном дибензтиофены, меркаптаны отсутствуют), но также и азота [101]. Азот распределен в нефтях по фракциям еще более неравномерно, чем сера. Так, в нефтях Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции по данным изучения 182 нефтей до 90% общего и основного азота входит в состав смол и асфальтенов [102].

В малосернистых нефтях ( $< 0,5\%$ ) отношение концентраций азота и серы составляет всего 0,3-0,5, а во многих регионах (Ближний Восток, Волго-Урало-Сибирский суперареол, Мексиканский залив) оно близко к 0,1 [103]. Необходимо заметить, что в биомассе данная величина составляет от 6,0 до 7,0 [98]. Эти два элемента сосредоточены, в основном, в белках, наиболее нестабильной части ОВ, «выгорающей» при его преобразованиях. В раститель-

ных белках содержится 15-19% азота и 0,3-2,4% серы [104]. Исходя из этого следует, что соотношение их количеств и концентрация серы становятся одним из главных генетических параметров. Известно, что в нефтях, образование которых связывают с окисленным ОВ, как правило меньше серо- и азоторганических соединений [105].

#### **4.2. Асфальто-смолистые компоненты**

Асфальто-смолистые структуры являются частью наиболее сложных по составу и молекулярному строению самых высокомолекулярных фракций нефти: мазутов (выше 350°C) и гудронов (выше 500-550°C). В этих фракциях находятся УВ сложного строения (полициклические ароматические и нафтенароматические соединения, в том числе содержащие серу, сильно разветвленные парафиновые и нафтеновые УВ) [63]. Содержание асфальтенов в нефтях варьируется в широких пределах. Так, например, в нефтях Западной Сибири концентрация их меняется от 0 до 20% [104]. Асфальтены максимально представлены в нефтях центральной и юго-восточной частях Западно-Сибирской равнины. Нефти указанного региона по соотношению количеств серы и азота можно разделить на 2 группы: 1) при низких значениях S/N широко варьируется отношение смолы / асфальтены; 2) при низких значениях последнего широко варьируется величина S/N [104].

Нефтяные асфальтены характеризуются надмолекулярной структурой и слабовыраженной кристалличностью. Исследование их [106] выявило присутствие двух мезофаз, образованных фракциями с разной степенью высокомолекулярности. При этом установлена возможность межмолекулярного взаимодействия асфальтенов с н-алканами с образованием мезофазы. В процессе изучения абсорбционных электронных спектров нефтей, нефтепродуктов и групповых компонентов нефтей [107] установлено, что асфальтены являются уникальными донорами и акцепторами электронов, не имеющими аналогов в природе. Мицеллы, образованные асфальтенами, обладают специфической активностью, переносят заряд с УВ сольватной оболочки, ионизируют их и ускоряют химические превращения УВ. В нефтях и нефтепро-

дуктах могут происходить, таким образом, донорно-акцепторные процессы. Нефтяная система, характеризуется гетерофазностью. Часть системы представлена кинетически устойчивыми коллоидными частицами разных размеров [108]. Их ядро состоит из асфальтенов и парафиновых комплексов, окруженных оболочкой полярных ароматических и смолистых веществ. Полярные функциональные группы, содержащие S, N и O сконцентрированы ближе к центру мицеллы. Как показано в [109], наблюдается аналогия свойств асфальтенов и синтетических полимеров, имеющих систему сопряженных связей. Вследствие делокализации  $\pi$ -электронов по цепи сопряжения характерны сближения величин потенциала ионизации и сродства к электрону, легкая поляризуемость блоков сопряжения, склонность к донорно-акцепторным взаимодействиям. Вследствие этого асфальтены могут обладать каталитической активностью и играть важную роль в процессе эволюции нефтяной системы, инициируя реакции переноса электронов и гидрирование – дегидрирование, то есть перераспределения водорода в системе. Высокая способность смол и асфальтенов к образованию полимолекулярных агрегатов и мицелл придает нефтям свойства дисперсных динамических систем, способных изменяться под влиянием внешних факторов [110]. Асфальтены наиболее чутко реагируют на процессы, происходящие в ходе генезиса залежей нефтей [111].

Имеется достаточно большое число исследований, подтверждающих, что нефть как дисперсная система имеет спиновую природу. При этом концентрация парамагнитных центров (ПМЦ) асфальтенов нефтей гораздо выше, чем в асфальтенах современных осадков. В пределах залежей концентрация ПМЦ более постоянна, чем содержание самих асфальтенов [104]. Строгим доказательством спиновой природы смол и асфальтенов являются исследования методом фотонной корреляционной спектроскопии. Парамагнитные молекулы, таким образом, могут быть причиной возникновения и существования асфальтенов. Возможность длительного их существования в среде диамагнитных обеспечивается оболочкой, препятствующей рекомбинации

радикалов. Все свойства смол и асфальтенов хорошо объясняются квантово-механическими принципами гомеоплярных взаимодействий и распространяются на все виды углеводородных систем (нефти, битумы, сланцевые смолы, угольные гидрогенизаты и пр.) [112]. Изучения асфальто-смолопарафиновых отложений методом ЭПР [113] позволили установить, что высокий парамагнетизм ( $10^{19}$ - $10^{21}$  спин/см<sup>3</sup>), иногда превышающий число Авогадро, является их неотъемлемым свойством. Такие системы образуют коллоиды, в центре которых располагаются частицы, содержащие неспаренные электроны, а парафино-нафтенновые молекулы располагаются по отношению к этому силовому полю «торчком», образуя крупные сфероподобные ассоциаты. В надмолекулярных структурах нефти между парамагнитным ядром и насыщенными системами располагаются ароматические УВ. Непрерывно происходящие гомолитические переходы (образование радикалов и их рекомбинация) придают нефтяным системам термодинамическую лабильность, что является следствием переорганизации надмолекулярных структур [114]. Предполагается [115] считать, что коллоидное состояние нефти обусловлено силовыми центрами не ионного, а спинового типа, и рассматривать асфальтены, как 100%-ный концентрат свободных радикалов различной химической структуры. В [112] указывается, что процессы рекомбинации в нефти происходят по гомолитическому механизму и при попадании в эту среду избытка насыщенных УВ периферийные слои ассоциатов отрываются от силового поля и силовой центр, окруженный слоем молекул, отторгается из системы и выпадает в осадок в виде ассоциативных комбинаций молекул. По спиновым свойствам в работе [116] на примере Нюрольско-Казанского нефтеносного района проведена классификация нефтей (120 образцов). Отмечена возможность выбора парамагнитных меток для возрастной характеристики нефтяных образований. Светлые (легкие) нефти не проявили парамагнетизма. Остальные имели в спектрах ЭПР линии поглощения С, V, широкую линию многоспиновых комплексов типа Fe.

Экспериментальные данные о структурно-групповом составе и макро-структурных характеристиках УВ, высокомолекулярных соединений, смол и асфальтенов из более, чем 180 образцов нефтей различных нефтеносных провинций Евразии, обобщены в [117]. Установлено, что основой структурных блоков смол и асфальтенов являются полициклические ядра, содержащие ароматические и / или нафтенновые кольца. Асфальтеновые макромолекулы отличаются от смол только большим средним числом блоков в составе «средней молекулы», большими размерами и количеством конденсированных ароматических ядер, большей степенью их пачечной пространственной организованности и, в среднем, меньшей долей атомов углерода в нафтенновых фрагментах.

Как видно из результатов перечисленных исследований асфальтосмолистых структур, каких-либо существенных разногласий и противоречий в представлениях о составе, структуре и свойствах этих нефтяных компонентов не просматривается. Наиболее интересным для изучения генезиса нефтей следует признать обнаружение свойств асфальтенов, благодаря которым они, образуясь на той или иной стадии нафтидогенеза, могут участвовать в дальнейших преобразованиях нефтяной системы и в определенной мере влиять на формирование ее геохимического облика. Видимо, в значительной степени это связано с наличием в их составе различных функциональных групп и гетероатомов, обладающих реакционной способностью.

### **4.3. Металлосодержащие структуры нефти**

В нефтях диагностируются практически все элементы периодической таблицы от крупноионных и высокозарядных несовместимых литофильных до совместимых транзитных, летучих халькофильных и элементов платиновой группы [118]. Металлосодержащие структуры теснейшим образом связаны с асфальто-смолистыми и образуют совместно с ними наиболее высокомолекулярную часть нефти. Принято считать, что поступление микроэлементов (МЭ) в нефть обусловлено двумя процессами: наследованием ею микроэлементного состава ОВ нефтематеринских пород в процессе образования

компонентов нефти и (или) заимствованием из среды кристаллизации минералов с последующим образованием в ходе формирования нефтегазоносного бассейна сложных комплексов с органическими лигандами. Эти точки зрения не предусматривают возможности системообразующей роли некоторых металлов, то есть важной их роли в образовании нефтяного вещества, а предполагают лишь «вторичность» их попадания в нефть в качестве неких «спутников». На наш взгляд, необходимость исследования состава МЭ диктуется, не только геолого-геохимическим, промышленно-сырьевым, технологическим, экологическим, но и генетическим аспектами. В рамках органической теории влияние условий метаморфизма нефтей на накопление металлов изучено очень слабо. До сих пор ее приверженцы считают, что основная масса гетероэлементов попадают в нефть после ее образования и в процессе разрушения нефтяных залежей.

По данным [93] в нефтях выявлено ~ 60 МЭ. Соотношения между МЭ в нефтях, как правило, резко отличаются от таковых в земной коре и глинистых породах [119]. Элементы, содержание которых выше кларков, называют типоморфными, то есть характеристическими. Для нефтей таковыми являются V, Ni, Co, Cr, Cu, Rb и по количеству типоморфных МЭ, так же как по концентрации их в золе, нефти превосходят другие каустобиолиты (угли, сланцы) [120]. Первое место по концентрации в подавляющем большинстве нефтей занимает V. Вместе с Ni он находится в количестве до  $10^{-1}\%$ , за ним следует Fe ( $10^{-2}\%$ ) [84]. Отношение V/Ni является одним из основных параметров микроэлементного состава нефтей. В зависимости от этой величины выделяются различные металлогенические провинции. Особенно высокое значение V/Ni наблюдается для горючих сланцев (1,5-15) [120]. Концентрации V и Ni изменяются в зависимости от различных факторов. Эти металлы входят в группу «транзитных» («мантийных меток») вместе с Cr, Cu и Zn. Максимальное содержание V в нефтях – 6 кг/т, при этом соотношение V/Ni остается очень близким на протяжении тысяч км в различных географических и климатических условиях [93]. Если считать, что эти металлы накопи-

вались только биологическим путем, совершенно непонятно, как достигаются наблюдаемые их концентрации в нефтях. На основании повышенного их содержания в нефтях западной Сибири сделан вывод [121] о возможном их мантийном происхождении при допущении биогенного.

С помощью ЭПР установлено, что форма нахождения V в нефти это  $V^{4+}$ , образующий с кислородом комплекс – ванадил ( $VO^{2+}$ ). Его местоположение – порфирины [84]. На примерах нефтей из отложений Западной Сибири [122] и Босканских тяжелых нефтей [123] показано, что V и Ni находятся в нефти, в основном, в виде порфиринов. Причем в нефтях с высоким содержанием серы присутствуют V- и Ni-порфирины, а в нефтях с низкой ее концентрацией эти металлы отсутствуют или находятся в следовых количествах [122]. Это обстоятельство усиливает их роль как возможных генетических показателей. Следует указать, что порфирины нефти отличаются от порфиринов хлорофилла растений, для которых характерен Mg, и от порфиринов гемоглобина, в которых входит Fe [124]. К тому же металлпорфириновые комплексы, выделенные из нефти, хорошо растворимы в УВ и выделение их из нефти является очень трудной задачей [125].

В основе структуры порфиринов лежит порфин – структура из четырех колец пиррола, соединенных друг с другом ненасыщенными метиновыми мостиками. Нефтяные порфирины представляют собой смесь порфириновых молекул, различающихся между собой, по крайней мере, двумя показателями – степенью цикличности связанного с порфинным ядром углеводородного обрамления и количеством алкильных атомов углерода в молекуле. Порфирины могут взаимодействовать по  $\pi$ -типу с различными молекулярными структурами. В ванадилпорфинах отмечается неоднозначность проявления суперсверхтонкого расщепления линий спектра ЭПР ванадила от четырех атомов N, вместе с тем они являются устойчивыми стабильными структурами [84], способными к образованию комплексов благодаря наличию центров специфической сольватации, к которым относится в первую очередь сопряженная  $\pi$ -система макроколец и центральный атом металла [126]. При исследовании

довании тяжелых Босканских нефтей различными физико-химическими методами предположено, что VO- и Ni-порфирины не связаны химически с другими структурами через серные и кислородные мостики [123].

Металлопорфирины – это геометрические и электронные структуры, сочетающие в себе самые разнообразные возможности взаимодействия с окружающей средой. Обладая уникальными сопряженной  $\pi$ -системой и термической устойчивостью, обусловленными макроциклическим эффектом, они могут участвовать в кислотно-основном, окислительно-восстановительном процессах, комплексообразовании, электростатическом взаимодействии, переходе в ассоциативное и агрегированное состояние. Вполне вероятно, как отмечается в [127], что VO- и Ni-порфирины нефти более устойчивы, чем другие металлокомплексы к действию восстанавливающих компонентов нефти. При высокотемпературной перегонке ( $482^{\circ}\text{C}$ ) горючих сланцев обнаружено, что порфирины имеют высокую термостабильность. Энергия активации разрушения общего порфирина оказалась равной 52,5 ккал/моль [128]. В настоящее время накоплен огромный материал по многочисленным каталитическим процессам с участием порфиринов [125, 127, 129]. В частности, нефтяные металлопорфирины являются эффективными катализаторами окисления [130]. Следует отметить, что V сам по себе или в виде оксида или сульфидов является также эффективным катализатором.

Все вышеизложенное о ванадийсодержащем компоненте нефтей позволяет полагать, что он может оказывать существенное воздействие на геохимический облик нефти уже на самых ранних стадиях ее образования. Тем более, что некоторые нефти очень богаты этим металлом в сравнении с другими, входящими в ее состав. Концентрации V позволяют использовать некоторые нефти для эффективного его извлечения. Особенно много V в тяжелых нефтях, битумах, асфальтах. Ванадиловые комплексы концентрируются в высокомолекулярной части асфальтенов [131]. Это подтверждает его сродство к углеродистым структурам. В некоторых случаях считается установленным, что связь V с асфальтитом является «первичной» [132]. В связи с этим



следует указать еще на некоторые специфические свойства этого металла [132]. По количеству химических соединений он уступает только углероду. В самородном виде V в природе не известен. Сульфиды его представлены патронитом и сульванитом. Оксиды V крайне малочисленны и плохо изучены. Большинство минералов V представляют собой соли различных ванадиевых кислот разной сложности. Он принимает активное участие в окислительно-восстановительных реакциях. Пятивалентный V легко образует комплексные соли. В процессе транспортировки ванадиеносные магматогенные минералы разрушаются, при этом неуклонно продолжается образование  $V_2O_5$  за счет  $V_2O_3$ . Для V характерен очень низкий коэффициент водной миграции, он относится к рассеянным элементам и существует лишь в немногих значительных месторождениях его минералов, в частности патронита ( $VS_4$ ). Он всегда преобладает в золах нефтей. Для некоторых из них содержание  $V_2O_5$  в золе достигает 70% при зольности 0,05-0,20% [133]. Наличие V в значительных количествах является особенностью высоковязких нефтей. Перечисленные свойства V требуют более пристального внимания к его связи с нефтью и другими нафтидами и роли, которую он может играть в их генезисе.

В литолого-геохимических зонах с малым количеством V ничтожно мало и содержание органического углерода. В зонах с отсутствием ОВ содержание V близко к кларку. В то же время битуминозные вещества, в первую очередь асфальтены и смолы, постоянно содержат повышенное его количество. Исследования [133] показали, что V не был привнесен в геологически фазообособленные структуры извне в процессе инфильтрации пластовых вод, а его накопление теснейшим образом связано с концентрацией смолисто-асфальтеновых компонентов. Изучение ванадиеносности битумов [132] показало, что V в них находится в трехвалентной форме и его содержание прямо коррелирует с содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов. Производные от нефти асфальтиты и пиробитумы обычно содержат повышенное количество V, достигающее 65%  $V_2O_5$  в золе, имеющей запах серы. Содержание NiO при этом составляет ~ 7,5%. В работе [134] методом ЭПР

установлено, что основной валентной формой нахождения V в нефтях является четырехвалентная, а часть V находится в миграционно-активном состоянии ( $V^{5+}$ ). Таким образом, очевидно, что не весь V включен в порфирины, а часть его присутствует в нефти в виде других структур.

Обычно в нефтях, связанных с битумами V в 2 раза больше, чем Ni [135]. Твердые битумы и нефти одних и тех же горизонтов характеризуются близкими соотношениями V/Ni, что свидетельствует об их генетическом родстве. Хотя абсолютное содержание металлов в нефтях изменяется сильно, отношение V/Ni меняется в значительно меньшей степени. Обычная прямая зависимость между содержанием V и S иногда нарушается, что указывает на возможность их накопления не единственными путями [132].

По количеству металлов нефти делятся на обогащенные ( $> 10$  г/т) и обедненные ( $< 1$  г/т) ими. Имеются нефти, резко различающиеся по величине V/Ni. Обычно они располагаются на разных горизонтах. «Ванадиевый» тип нефтей ( $V > Ni > Fe$ ) или «железистый» ( $Fe > V > Ni$ ) это тяжелые высокосмолистые, сернистые, залегают на глубинах до 3 км, а «никелевые» ( $Ni > Fe > V$ ) или ( $Fe > Ni > V$ ) легкие, с низкими содержаниями S, смол и асфальтенов залегают на больших глубинах [136]. Следует отметить, что изменения в пространстве нефтесодержащих толщ концентраций VO- и Ni-порфиринов также имеют различный характер [137]. Исследование кернов методом вторично-ионной масс-спектрометрии [138] показало, что V и Ni имеют различное пространственное распределение. Интенсивность пиков V уменьшается с увеличением глубины залегания, а для Ni изменения интенсивности не наблюдалось.

Концентрации металлов в нефтях отдельных месторождений столь высоки, что оказываются вполне сопоставимы и даже превосходят их концентрации в рудах. Из тяжелых нефтей и битумов извлекают не только V, но и Ni и др. металлы. В 1986 г. производство  $V_2O_5$  из отходов переработки нефти составило (Канада, США, Венесуэла) 15,3% от общего его производства [136]. Его получают из пеков, остающихся после перегонки нефти [132]. Ми-

ровые потенциальные ресурсы V в тяжелых нефтях и битумах составляют ~ 125 млн. т., а запасы V в некоторых нефтях значительно превышают его запасы в разрабатываемых рудных месторождениях [136]. В 25 млн.т. тяжелых гудронов с концентрацией V ~ 10<sup>-2</sup>%, которые могут быть получены при переработке 100 млн.т/г нефти, содержится 2,5 тыс. т. V, а мировая его добыча не превышает нескольких десятков тыс.т/г [139]. Ежегодно при сжигании мазутов в атмосферу улетучивается огромное количество V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Так, из мазутов Западно-казахстанских нефтей улетучивается ~ 2 тыс. т/г V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [140]. До сих пор ни одна из существующих концепций образования нефти не объясняет доказательно причин столь тесной прямой связи содержания металлов и прежде всего V со степенью конденсированности нефтяной системы и ее серосодержанием. Исследователи, в основном, ограничиваются лишь констатацией этого явления.

Возвращаясь к вопросу о типизации нефтей, следует отметить, что широкие вариации группового и фракционного состава нефтей также не имеют строго доказанного объяснения. Интересно, что при изменении содержания температурных фракций плотность их остается постоянной [86]. В работах [97, 141-143] на основании использования математических методов установлено, что распределение фракций по температурам кипения подчиняется нормальному закону Гаусса.

Множество факторов, влияющих на геохимические типы нефтей, как указано в [144], не позволяют провести формальную классификацию, основанную на конечном числе типов. В этом отношении полезен опыт проведения геохимической типизации нефтей с использованием в качестве типобразующих признаков изотопный состав углерода нефти и окислительно-восстановительные условия в осадке [104]. Чаще всего исследователи ограничиваются описанием особенностей, которые определяют геохимический облик нефтей конкретных регионов и отдельных комплексов [81]. Совершенно очевидно, что состав нефтяных систем есть результат многофакторного природного преобразования вещества Земли и существуют, видимо, опре-

деленные базовые процессы, обуславливающие наблюдаемые закономерности, о которых упоминалось выше. Имеются ввиду прежде всего корреляции между концентрациями серы, металлов, степени конденсированности углеводородной системы.

#### **4.4. Корреляционные связи в составе нефтяных систем. Площадная зональность нефтей по составу**

При исследовании нефтеносных регионов Мира обнаруживается однонаправленное изменение плотности, концентрации S, N, ванадилпорфиринов, соотношения V/Ni, содержания смол и асфальтенов в отложениях пород различного возраста. Наблюдается парагенез металлов и других гетероатомов. Эти закономерности проявились, в частности, в ходе изучения 100 нефтей Прикаспийской нефтегазонасной провинции [145], на территории Евразии в целом [146-148] и других крупных регионов [79], в пределах Западной Сибири [149-157]. То же самое наблюдается по отдельным более мелким регионам: Оренбургская область [158] (причем асфальтиты в этой области не содержат примесей осадочной породы), Среднее приобье [159], Широтное приобье [160], северные районы Сургутского свода [161]; нефти России в среднем [162], Казахстана [163, 164], Тимано-Печорского и Прикаспийского нефтегазонасных бассейнов [162], нефти месторождений Фуларти и Суньюань (КНР) [165]. В работе [99] также указывается, что наблюдаемое ярко выраженное физико-химическое подобие (прямая корреляция S-содержания с показателями конденсированности системы и соотношения V/Ni) наблюдается повсеместно в нефтеносных провинциях Мира. Зонирование территории Юго-востока Западной Сибири по содержанию гетероатомных соединений в нефти [150] выявило три зоны с различным содержанием гетероатомов. Первая зона характеризуется максимальным содержанием сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений, вторая – территории с минимальным их содержанием, а третья зона занимает промежуточное положение. Интересное явление подобия (более частного) обнаружено при изучении состава нефти Западной Сибири [150]: внутри каждого класса гетероароматических соеди-

нений относительное содержание составляющих существенно не различается.

Наряду с описанной выше положительной связью концентрации  $V$  и соотношения  $V/Ni$  с другими показателями нефтяной системы в [81] указывается, что связь  $Ni$  с серой менее тесная, чем с УВ, а при фиксированных концентрациях асфальто-смолистых веществ и  $V$  частные коэффициенты корреляции концентраций  $Ni$ , серы и ароматических УВ принимают отрицательные значения, при этом связь  $Ni$  с асфальтосмолистыми компонентами не просматривается. В рамках органической теории делается вывод [81], что основная масса  $V$  и  $Ni$  в одних случаях унаследована от материнского ОВ, в других случаях большая их часть накапливается иначе («вторично»).

Вместе с указанными корреляциями показателей нефтей в регионах различного размера или находящихся в различных странах и частях света наблюдается площадная зональность по составу в глобальных направлениях (Север, Юг, Запад, Восток). На пространстве Евразии в азиатской его части нефти в среднем преимущественно малосернистые, с наименьшим содержанием смол и асфальтенов. В европейской части они изменяются от смолисто-сернистых до смолисто-высокосернистых. Содержание парафинов возрастает в направлении Север-Юг [166]. В нефтях Бузачинской нефтегазоносной области в направлении с Юга на Север уменьшается плотность и вязкость [136]. Центральные и Юго-западные районы среднеюрских нефтей Западной Сибири характеризуются повышенным содержанием S-соединений и наличием исключительно ванадиловых комплексов, на Северо-западе и Востоке распространены малосернистые нефти, характеризующиеся отсутствием металпорфиринов [153]. В южном направлении центральной части Западной Сибири содержание серы увеличивается [167]. Общее содержание сернистых соединений в нефтях верхней Юры Западной Сибири выше, чем в образцах из отложений нижней Юры и палеозоя [168]. Систематическое исследование географической изменчивости содержания серы, смол, асфальтенов и парафинов проведено в работах [19, 146]. В них с применением методов стати-

стического и кластерного анализов по базе данных (8000 элементов) по всем основным нефтеносным бассейнам Евразии показано, что наблюдается увеличение содержания серы по мере продвижения с Востока на Запад по континенту. Сернистые нефти расположены, в основном, в средних широтах, а малосернистые находятся на высоких и нижних широтах. Зависимость для асфальтенов аналогична. Малосмолистые, с малым содержанием асфальтенов занимают 93% от общего числа бассейнов. Их площадь составляет 95%. Отмечается также строгая зональность в распределении нефтей по направлениям центр – периферия в пределах целого ряда бассейнов (Маракаибский, Восточно-Венесуэльский) [86]. В центре бассейнов располагаются легкие нефти ( $< 0,825 \text{ г/см}^3$ ), затем следует полоса тяжелых нефтей ( $0,94-1,0 \text{ г/см}^3$ ), а по окраинам находится пояс смолистых с плотностью более  $1,0 \text{ г/см}^3$ . По основным нефтеносным комплексам Западной Сибири также обнаруживается концентрическая зональность [104]. От центра к периферии уменьшаются содержания S, металлов, плотность, величина S/N, доля V, а доля Ni, Fe, Mn и др. возрастает. В этом же направлении увеличивается доля газа относительно нефти и уменьшается температура кровли отложений.

В качестве главной закономерности нефтегазогеологического районирования недр принято рассматривать поясное распределение нефтегазоносных территорий. Под поясом нефтегазонакопления понимается ассоциация территориально близких нефтегазоносных бассейнов или областей, связанных с близкими по свойствам крупными тектоническими элементами земной коры. В пределах этих поясов концентрация нефти и газа в пространстве крайне неравномерна. Выделяются области с аномальной высокой концентрацией запасов – это полюса (центры) нефтегазонакопления. Их происхождение, как указано в [169], является в рамках органической теории на сегодняшний день загадкой. Анализ пространственных изменений показателей состава нефтей с использованием геоинформационного подхода показал, что содержания серы, смол, асфальтенов и парафинов в среднем изменяются синхронно в несколько раз при переходе от пояса одного типа к другому

[170]. Например, на территории Евразии нефти Западного Тихоокеанского пояса являются в среднем малосернистыми, малосмолистыми и малоасфальтовыми, а нефти палеозойского пояса характеризуются высокими содержаниями серы, смол и асфальтенов [147].

#### **4.5. Вертикальная зональность**

Одной из устойчивых закономерностей изменения качественного состава нефтей является его вертикальная зональность. С глубиной снижаются концентрации олефинов, ароматических соединений и всех гетероатомов [102, 151, 171-178]. Такая же закономерность наблюдается и для содержаний смол, асфальтенов, остаточных фракций, вязкости и плотности [86, 99, 110, 136, 161, 162, 166, 172, 173, 177, 179-181]. В приповерхностных слоях скапливаются тяжелые нефти [166, 182-184]. Противоположная тенденция выявлена для легких фракций, газоносности [86, 99, 102, 136, 161, 172, 180, 181, 184-186], а также содержания алканов [178, 187] и нафтенов [175].

Приведенные данные относятся к нефтям Западной Сибири, Казахстана, Тимано-Печорского и Прикаспийского бассейнов, Монголии, месторождений Тенгиз и Бузачи, Евразии в целом. В нефти Западной Сибири (Новосибирская обл.) [178] в интервале 3900-4600 м находится легкая нефть ( $0,78 \text{ г/см}^3$ ), почти не содержащая серы и асфальтенов (0,08 и 0,02% соответственно), с низкой концентрацией аренов, малосмолистая с высоким выходом бензиновой фракции (41%). Концентрация асфальтенов вверх по разрезу увеличивается от 0,02 до 1,5%, а смол с 1,5 до 11,5% [178]. В верхнем слое высоковязких нефтей [182] содержание асфальтосмолистых компонентов составляет ~ 22, а в нижележащих 15%. Большая часть (~ 70%) высоковязких нефтей Тимано-Печорского и Прикаспийского нефтегазоносных бассейнов залегает на глубинах от 1000 до 2000 м и только 20% в интервале от 2000 до 4000 м [162]. Исследования [179] нефтей Монголии показали, что с глубиной уменьшаются размеры молекул смол, среднее содержание в них конденсированных полиареновых ядер и крупных алифатических фрагментов. Из 250 рассмотренных в [86] случаев в 70% выход светлых увеличивается с увели-

чением глубины залегания, в 20% определенной зависимости не наблюдается, в 10% – обратная зависимость. В нефтях Бузачинской нефтегазоносной области с глубиной залегания от 460 до 1400 м и уменьшением вязкости и плотности повышается газонасыщенность [136]. В глубоких залежах в большинстве случаев выявляется высокое газосодержание. Например, по отдельным месторождениям Северного Кавказа оно достигает  $700 \text{ м}^3/\text{т}$ , на месторождении Тенгиз –  $600 \text{ м}^3/\text{т}$ , а в случае «Белого Тигра» –  $200 \text{ м}^3/\text{т}$  [185]. С увеличением глубины залегания зачастую появляются газоконденсатные залежи [181].

По данным [183] скопления тяжелых нефтей в целом приурочены к приповерхностному интервалу разрезов бассейнов осадконакопления с глубиной до 1000 м. и по масштабам ресурсов эта зона сопоставима или превышает запасы нефти и газа в зонах от 1000 до 4000 м, а ресурсы тяжелых нефтей оцениваются в 850 млрд. т. Среднее содержание высокомолекулярных гетероатомных соединений снижается с погружением залежей и наблюдается «метанизация» нефтей, проявляющаяся в трансформации их типа из нафтенного или нафтометанового в метанонафтенный и даже метановый. Проблема генезиса нефтей, расположенных на глубинах до 2 км и имеющих повышенные плотность, концентрации асфальто-смолистых компонентов, сернистость остается до сих пор не решенной. Планетарную закономерность изменения плотности нефти с глубиной не представляется возможным [86] объяснить процессами окисления ее в пластовых условиях, этот процесс не играет решающей роли в возрастании плотности нефти вверх по разрезу.

Как видно из изложенных данных об изменении состава нефтей по вертикали, в этом направлении также, как и в случае площадного изменения качественного состава нефтей, строго соблюдается прямая корреляция содержания гетероэлементов, асфальтосмолистых компонентов, конденсированности системы в целом. Видимо, существует сложный детерминированный механизм, контролирующий формирование качественного состава нефтей и



имеющий в своей основе комплекс базовых реакций, обуславливающий наблюдаемые явления.

#### **4.6. Фазовая зональность нефтегазовых систем**

Площадная зональность распределения промышленных скоплений УВ различного фазового состояния является глобальной особенностью распространения нефти и газа на Земле [188-191]. Как указано в этих работах, в пределах нефтегазоносных провинций выделяются или чисто нефтяные или газоносные районы. В них и сосредоточены наиболее крупные нефтяные и газовые месторождения. В крупных мегабассейнах четко выделяются зоны определенного фазового состояния УВ. Это характерно, например для бассейнов Персидского залива, в котором отчетливо выявляются 3 крупные зоны: нефтеносная, газонефтеносная и конденсатогазоносная [188]. В мире открыто почти 43000 нефтяных и около 27000 газовых месторождений, при этом на долю 78 уникальных запасов нефти (с запасами свыше 300 млн. т) приходится 38% начальных разведанных, а на 44 уникальных газовых месторождений (с запасами свыше 500 млрд. м<sup>3</sup>) – 36% мировых запасов газа [1]. Наибольшее количество уникальных месторождений нефти (46) находится в ближневосточных странах, а газа – в России (17). В Амударьинском бассейне имеются многочисленные гигантские газовые месторождения и единичные нефтяные. В Месопотамской провинции доля запасов нефти составляет 90%. В центральной части крупнейшей Западно-Сибирской провинции развиты главным образом крупные нефтяные месторождения (Сургутский, Нижневартовский и др.), а на Севере – газовые (Уренгойский, Надымский и др.). Нередко зоны распространения нефти и газа характеризуются примерно одинаковыми глубинами залегания и близкими значениями температуры и давлений, при этом нет особенной разницы в возрасте и составе осадочных пород и содержания в них ОВ [189]. В работах [189-191] справедливо отмечается недостаточность положений биогенной концепции для объяснения данного явления и отсутствия промышленных скоплений газа в районах чистого нефтенакпления, а также незначительного количества газа в районах с по-

давлиющим распространением залежей нефти, поскольку образование углеводородных газов в той или иной степени должно сопровождать все этапы преобразования ОВ в нефть.

Наблюдается и вертикальная фазовая зональность углеводородных залежей [180, 186, 192]. Ее характер не зависит от возраста вмещающих толщ, их свойств и подстилающего фундамента. Выделяется 4 основные зоны (табл. 1) [192].

Таблица 1

Глубинная зональность УВ-залежей

<b>Зона глубинности</b>	<b>Интервал глубины, м</b>	<b>Тип залежей</b>
1	До 1350-1500, иногда до 1900	Чистый газ и утяжеленная нефть
2	До 4000-5000	Легкая газонасыщенная нефть, иногда газоконденсат и газ
3	До 6000-8000	Газоконденсат
4	До 10000-120000 и более	Сухой (метановый) газ

По данным [186] вертикальная зональность выражается в последовательности: верхний газоносный этаж (сухие газы) – нефтеносный этаж – этаж газоконденсатных залежей – нижний этаж метановых залежей – этаж залежей газа сложного состава (со значительным содержанием  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $N_2$ ). При некоторых различиях принципиальной разницы между этими схемами нет. Вероятность появления газовой шапки в залежах легких нефтей выше, чем в залежах тяжелой нефти при одинаковых глубинах залегания [86]. Для некоторых случаев наблюдаются определенные отклонения по глубине от схемы табл. 1. Так, в большинстве нефтегазоносных комплексов Виллюйско-Приверхоянского осадочного бассейна газоконденсатные залежи с нефтяными оторочками расположены на глубине 2300-3000 м, газоконденсатные в интервале 3000-3500, а газовые на глубине свыше 3500 [193]. Единства взглядов на причину вертикальной зональности нефте- и газонахождения в рамках органической теории нет [194].

#### **4.7. Неравномерность нефтеобразования во времени, цикличность**

Неравномерный, циклический и пульсационный характер нефтенакпления является важной его особенностью, повторяясь с различной интенсивностью по мере эволюции Земли [195]. В [196] утверждается, что изменение интенсивности нефтенакпления в истории Земли есть детерменистический хаотический процесс, контролируемый геодинамической эволюцией Земли, эволюцией жизни и, возможно, воздействием на планету космических факторов. Цикличность нефте- и газообразования связана с глобальными циклическими процессами раскрытия и закрытия океанов [169]. Эти процессы объединены в крупные океанические тектонические циклы (циклы Вильсона) продолжительностью ~ 600 млн. лет. Полный геодинамический цикл состоит из двух крупных этапов: образование океанов и континентов. Для нефтегазообразования наиболее благоприятны отдельные фазы этих процессов.

Выделено и зафиксировано несколько «мегациклов» и временные максимумы нефтенакпления, имеющие глобальный характер [197]. В [103] указывается, что нефтеносными являются породы, приуроченные к грандиозному интервалу времени (от кембрия до плиоцена), а максимальной нефтеносностью обладают отложения кайнозоя и палеозоя, минимальной – отложения мезозойской эры. Аналогичная закономерность отмечена и для разведанных запасов каменных углей. Позднее [198] выделено три аналогичных пика интенсивности нефтенакпления. Указано, что палеозойский максимум (263 т/г) уступает по интенсивности кайнозойскому (400 т/г). Впоследствии Конторовичем [199] выделено в общем пять максимумов интенсивности нефтеобразования: 1) Раннепротерозойский, 2) Позднепротерозойский, 3) середина Палеозоя (6% мировых запасов), 4) самый крупный в позднем Юре и Мелу (72% мировых запасов), 5) Кайнозойский (12% мировых запасов). Более подробно циклический характер нефтеобразования и нефтенакпления и факты, подтверждающие гипотезу о связи этих процессов в геологической истории Земли с геодинамическими циклами Вильсона изложены в [81].

Обнаружены также [198] периоды падения и роста массы углеводородной оболочки Земли с продолжительностью 50-70 млн. лет и периоды переходного характера в 10-20 млн. лет, а при исследовании циклического характера распределения массы разведанных запасов нефти и газа и средних содержаний органического углерода на временной шкале обнаружено, что кривые запасов УВ и РОВ во времени оказались симбатными [85]. На наш взгляд, это явление не может быть строгим доказательством исключительно биогенного происхождения УВ, так как они могут образоваться вследствие циклической эманации углерода из недр Земли как за счет окислительной его формы ( $\text{CO}_2$ ) в результате фотосинтеза, так и из восстановленной ( $\text{CH}_4$ ) в процессе конденсационных превращений.

Анализ состава нефтей в зависимости от геологического возраста [19, 162, 200, 201] выявил циклический характер изменения содержания серы, смол, асфальтенов и парафинов. На рубеже смены геотектонических циклов концентрации серы, смол и асфальтенов принимают минимальные значения, а парафины – максимальное. Сделан вывод, что цикличность обусловлена именно сменой геотектонических циклов. Максимальное значение вязкости высоковязких нефтей (а, следовательно, содержания асфальтенов, смол и серы) наблюдается в мезозойских породах, в палеозойских и кайнозойских – пониженные (~ равные), а в протерозойских отложениях, то есть малопродуктивных [199] – минимальное. Максимальная доля асфальто-смолистых нефтей относится к палеозою и кайнозою [19]. Как видно, выявленные прямые корреляции между количественными показателями по серы, смолам и асфальтенам для разнообразных по пространственному расположению нефтей соблюдаются и во временном аспекте. К настоящему времени ни одна из имеющихся концепций нефти не может однозначно ответить на вопрос, в чем причина приуроченности нефтяных и битумных скоплений к определенным геологическим периодам на всех континентах Земли.

#### 4.8. Рудонафтидные образования

Термин «рудонафтидные» возник в связи с развитием концепции общности процессов рудо- и нефтегазообразования, возникшей на основе выявленной структурно-морфологической аналогии рудных и нефтегазовых месторождений. Совместно с нефтегазовыми месторождениями формируются обширные группы различных типов рудных месторождений, образуя парагенезы [202]. Детально проблема парагенезисов руд и нефти рассматривалась на примере различных регионов мира многими исследователями, отмечавшими структурную и генетическую сопряженность рудных поясов и нефтегазоносных регионов. Глубинная связь рудогенеза и нефтегазообразования прослежена на примере более 200 бассейнов. Анализ огромного фактического материала [203] показал, что все нефтегазоносные бассейны одновременно являются угленосными, соленосными и рудоносными. В работе [203] представлены убедительные доказательства структурной, генетической сопряженности нефтегазоносных бассейнов с угленосными и рудоносными регионами. По мнению автора этой работы флюиды, поднимающиеся из ядра Земли, дифференцировались с образованием рудных, углеводородных и иных магм и растворов, что и обусловило взаимосвязь разнообразных полезных ископаемых.

Вокруг нефтегазоносных бассейнов некоторых провинций расположены рудные районы, содержащие V, Ni, Zn, Pb, Mo и другие металлы. Парагенетические связи и развитие рудообразования и нефтегазообразования в рамках единого процесса обусловлены, видимо, контролирующим воздействием флюидного режима. Важной чертой сходства гидротермальных рудных месторождений и нефтяных считается формирование тех и других в одном и том же диапазоне глубин (от 200-300 м до 5-6 км от поверхности) [204].

В настоящее время развивается направление геохимических исследований, называемое нафтометаллогения, закладывающее основы концепции единства нефте- и рудообразования [93]. Предметом исследования являются пространственная связь нефтей и руд, нафтометаллогенические провинции,

битуминозность некоторых из них, а также металлоносность нефтей и битумов, качественный и количественный состав металлосодержащих компонентов нефтей.

Существует несколько типов рудонафтидных месторождений [16]:

1. Рудогазовые (нафтидами являются углеводородные газы и газоконденсаты).
2. Рудонефтяные и рудобитумные (нафтиды: легкая и тяжелая нефть, битумы).
3. Рудоуглеродистые (связаны с черными сланцами).
4. Рудоуглеродные (основная часть углеродистого вещества превращена в графит).

Проявление параллельной (нафтометаллогенической) зональности в размещении нефтегазовых бассейнов и рудных поясов часто фиксируется в виде взаимного перекрытия нефтеносных и рудоносных зон [93]. Формирование рудонафтидных месторождений обусловлено существованием единого мантийного рудоносного углеводородно-неорганического флюида [16, 205]. Концепция единства условий образования эндогенных металлорудных месторождений и месторождений нефти и газа способствует созданию универсальной эндогенной парадигмы, отражающей явление парагенезиса нефти и газа с целым спектром рудных и нерудных полезных ископаемых [190]. Взаимодействие мантийных и коровых флюидов с обогащенными органикой породами способствует формированию целого комплекса месторождений различных полезных ископаемых в том числе УВ-ных и рудных. Термодинамический и физико-химический режимы функционирующей флюидной системы приводят к отделению от нее на разных гипсометрических уровнях рудных и УВ-ных месторождений [206].

Имеются многочисленные примеры существования нефтей, содержащих промышленные концентрации различных металлов. В этих нефтях большая часть металлов (V, Ni, Co, Cr и др.) связана с асфальтосмолистыми компонентами, а меньшая часть (Fe, Cu, Pb и др.) с масляными фракциями. В

некоторых месторождениях (Тимано-Печорский бассейн) до 30% (отн) в нефти (тяжелой) достигает содержание  $TiO_2$  [207]. Включение разнообразных металлов наблюдается обычно в черных сланцах. В некоторых их видах (месторождение штата Айдахо в США) во время Второй Мировой войны в промышленных масштабах добывали V. Его содержание составляет от 1,5 до 2,5%  $V_2O_5$  [42, 208]. Что касается V и Ni, то их высокое «средство» к углеводородсодержащим системам и присутствие в различных нефтидах в виде V- и Ni-органических соединений и комплексов может быть обусловлено непосредственным участием этих металлов в нефтидогенезе, начиная с ранних стадий этого процесса.

## **5. О концепции органического (биогенного) происхождения нефти и газа**

### **5.1. Базовые положения, разновидности концепции**

Органическая концепция берет свое начало из взглядов М.В. Ломоносова и в дальнейшем формировалась и развивалась в трудах многих выдающихся ученых. В задачу авторов не входит подробное изложение ее обоснований, сущности и достоинств. Это потребовало бы огромного количества страниц. Тем более, что имеется множество публикаций, содержащих подобный материал, полученный за последние 50-100 лет. Целесообразно достаточно кратко остановиться на вопросах, обозначенных в названии раздела. За указанное время в рамках этого подхода были выдвинуты различные варианты биогенной гипотезы и предпринимались неоднократные попытки создания универсальной теории генезиса нефтегазовых систем. На протяжении более 100 лет нефтяники отдавали предпочтение представлениям об органическом генезисе нефти и газа.

В первой половине XX в. органическая гипотеза оформилась в виде теории нефтематеринских свит. С учетом новых данных в связи разбуриванием более глубоких горизонтов возникла вторая концепция – осадочно-миграционная или теория микронепфти. В последние годы преобладает флюидодинамическая модель.

Во второй половине XX в. произошла смена идеологического фундамента геологических наук. Взамен теории, объясняющей развитие геологических структур и все многообразие геологических явлений как результат вертикальных тектонических движений, пришла новая модель, названная тектоникой литосферных плит. Согласно этой концепции главным процессом является горизонтальное тектоническое движение литосферных плит по земной сфере. Основные идеи геологии нефти и газа формировались в рамках первой из теорий, в соответствии с которой образование УВ должно происходить в осадочных бассейнах – областях длительно и устойчиво испытывающих тектоническое прогибание и погружение земной коры. Органические структуры, находящиеся в верхних слоях, погружаются на глубину 2-3 км и более. Под действием увеличивающихся при этом давления и температуры образуется нефть в «капельно-жидком» виде. Под действием давления вышележащих толщ она выдавливается из материнских пород, мигрирует, попадает в «ловушки» и образует залежи. Таково упрощенное описание осадочно-миграционной теории нефтегазообразования. Однако дальнейшее развитие этой концепции стало претерпевать значительные трудности и к концу XX в. стало ясно, что осадочно-миграционная модель начинает быть тормозом дальнейшего развития геологии нефти и газа. Появление и становление во второй половине XX в. тектоники литосферных плит привело к смене взглядов и в геологии нефти и газа. В соответствии с новыми представлениями образование УВ может происходить в различных геологических условиях. Наряду с традиционными областями устойчивого тектонического прогибания образование УВ стало возможным ожидать в районах столкновения литосферных плит. Новые подходы оформились в геодинамическую модель образования нефти, по которой процесс генезиса нефтегазовых систем связан генетически с глобальными процессами раскрытия и закрытия океанов [169]. В соответствии с этими представлениями процесс преобразования ОВ в капельно-жидкую нефть активизируется сильным тепловым потоком, поэтому интенсивное погружение не обязательно, или РОВ затягивается с осадками в



зоны с жесткими термобарическими условиями (100-400°C). В последнем случае газы и капельно-жидкая нефть вовлекаются в общий глубинный водотермальный поток и далее попадают в зоны, благоприятные для аккумуляции [169]. Таким образом, образование УВ может происходить не только по «бассейновой» теории, но и в зонах столкновения литосферных плит. Допускается при этом неорганический синтез, но только лишь  $\text{CH}_4$ .

Все подходы к созданию биогенной концепции объединяет положение о том, что процессы генезиса происходят за счет преобразования ОВ на стадиях диагенеза и катагенеза осадков и осадочных пород. Под обобщающим термином ОВ имеется ввиду соединения углерода с водородом, гетероэлементами (O, N, S) и некоторым количеством элементов-примесей (металлы, Si, P и др.). ОВ слагается двумя группами структур: растворимой и нерастворимой фазами. Растворимые (битумоиды) подразделяются на предельные УВ (алканы, нафтены), непредельные (изопреноидные, моно- и полиароматические УВ), асфальтены и смолы. Нерастворимые фазы ОВ (кероген) состоит из высокомолекулярных соединений углерода с плотной упаковкой атомов и структурной упорядоченностью (типа сажи, графита, фуллерена). Кероген различен по элементному составу и структуре. По данным [180] кероген, входящий в состав горючих сланцев и других осадочных пород, представляет собой геополимер нерегулярной структуры.

Диагенез (второе рождение – греческ.) – это один из этапов превращения рыхлых осадков (литогенеза) в твердые осадочные породы. В данном процессе большую роль играют бактериально-микробные сообщества, разлагающие и уничтожающие ОВ. Происходят также и физико-химические процессы под действием кислорода и температуры. На этой стадии уже может частично происходить полимеризация и генерироваться кероген [208]. Диагенезу предшествует седиментогенез. Вслед за диагенезом протекает, по мнению создателей органических теорий, катагенез, метагенез, метаморфизм и другие процессы не совсем определенного содержания. Катагенез разделяется на три подстадии, которые в свою очередь состоят из этапов и подэта-

пов. Эта достаточно громоздкая схема нефтегенеза, по-мнению авторов органической теории, обусловлена изменениями минерального состава и структуры пород, состава РОВ и определенными термодинамическими условиями [81].

Важнейшим источником нефтяных УВ считается сапропелитовое ОВ осадочных пород. По данным [199] источником нефти и газа в осадочной оболочке Земли являются различные типы ОВ. Белки, жиры и углеводы ОВ преобразуются уже на стадии диагенеза в кислоты и их эфиры с последующим декарбоксилированием и образованием алканов, что происходит, видимо, под воздействием различных минералов [209]. В зоне повышающихся температур и давлений продукты диагенеза преобразуются в кероген (стадия катагенеза – каталитические преобразования), который в конечном счете разлагается, давая начало жидким и газообразным УВ. Возможные катализаторы преобразования ОВ описаны в [209].

Возникшие из керогена битумоиды эмигрируют за пределы системы, а остаточное РОВ обуглероживается [208]. Так завершается катагенетическое преобразование РОВ. Именно кероген, по-мнению сторонников биогенеза нефтей, является основным источником большинства нефтей и природных газов и содержит основную массу органического углерода осадочных пород [180, 210].

Среди большого числа компонентов ОВ главная роль принадлежит липидно-липоидным компонентам. Считается, что они являются исходным материалом для образования керогена, деструкция которого в зоне катагенеза приводит к генерации нефтяных соединений [211, 212]. Повышенным содержанием липидов и липоидов характеризуется фитопланктон, являющийся основным поставщиком ОВ в осадок [211, 213]. Предшественниками ОВ многих осадочных пород являются также липиды животного планктона и бактерий [214]. Липидо-липоидные компоненты в живом веществе наиболее обогащены водородом, а нефть отличается от ОВ более высоким содержанием этого элемента [213].

Факторами превращения ОВ пород и генерации УВ являются температура, давление, качественный состав ОВ [47, 215]. В работе [71] главным фактором нефтеобразования признается тепловая деструкция созревшего керогена при достижении породами в процессе погружения температур  $110 \pm 45^\circ\text{C}$  на глубинах от 1,5 до 7,5 км. Существует также мнение, что энергетическим источником преобразований является не столько теплота, сколько упругие деформации горных пород под воздействием сейсмических процессов. Другие исследователи отводят главное место в нефтеобразовании биохимическим процессам, происходящим на самых ранних стадиях литогенеза [216]. В рамках биогенной концепции развивались также представления о необходимости учитывать вещества глубоких зон Земли. Имеется ввиду, в частности, гипотеза гидрогенизации биогенного вещества осадочных пород глубинным водородом [217].

Биогенная концепция безусловно базируется на результатах экспериментальных исследований и фактах. К ним прежде всего относятся данные о том, что во всех осадочных породах со времени зарождения жизни на земле содержится РОВ и продукты его преобразований в количестве 0,2-0,9% от массы осадочных пород. Основными стадиями преобразования ОВ по представлениям [186, 218] являются следующие. После отмирания растительных и животных организмов начинается биохимическая стадия преобразования остатков бактериями, при этом образуется большое количество  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и незначительное количество жидких и твердых УВ. Количество газов – до 1% от массы ОВ. Таким образом, верхний интервал до 1,5 км (до  $60^\circ\text{C}$ ) зона преимущественного газообразования. По мере погружения идет процесс диагенеза – уплотнения осадка и превращения его в осадочную породу. Она при погружении попадает в зону катагенеза ( $60-160^\circ\text{C}$ ; 1,5-2 км), где огромную роль играют температура и давление, образуются газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , битумоиды и кероген), определенное количество жидких УВ. По достижении  $150-200^\circ\text{C}$  (до 5-6 км) начинается интенсивная деструкция и образование газоконденсатов и  $\text{CH}_4$ . На этой стадии заканчивается термokatалитиче-

ский этап преобразования ОВ. Образуется глубинная зональность: верхний газоносный этаж – нефтяной этаж – слой газоконденсатных залежей – нижний этаж метановых залежей – этаж залежей сложного состава (со значительным содержанием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ). В приповерхностном слое вследствие окисления образуются огромные залежи битумов. На уровне  $60\text{-}100^\circ\text{C}$  находится тяжелая (незрелая) нефть, а легкая (зрелая) – при  $120\text{-}150^\circ\text{C}$ . Верхний слой газа (биогенный) располагается до  $30^\circ\text{C}$ , «жирный» до  $150\text{-}170^\circ\text{C}$ , а глубже – «сухой» термогенный газ. Следует отметить, что уровень описанных выше физико-химических моделей основных стадий нефтидогенеза носит скорее всего феноменологический полуэмпирический характер.

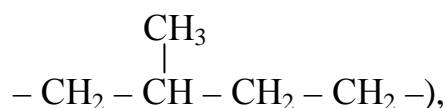
Сложнейший вопрос, на который необходимо ответить сторонникам биогенеза нефтидов, это вопрос, каким образом из нефти, образовавшейся в капельно-жидком состоянии, формируются огромные ее залежи. Одним из ответов является установление возможности растворения битумоидов и микронепти сжатыми газами  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  и его гомолагами, а также водой [53]. Считается в целом, что миграция УВ в недрах может протекать в различных формах в виде самостоятельной фазы, эмульсий, коллоидных или истинных растворов в седиментационных водах, отжимаемых из глин или ретроградных растворов жидких УВ в газах, генерируемых ОВ в процессе его углефикации [81], то есть в виде грубодисперсных и тонкодисперсных систем. Одна из предложенных моделей относится к объяснению скоплений нефтегазовых УВ в фундаменте. Их источником предложено считать УВ, образовавшиеся в осадочных породах и по разломам из осадочного чехла попадающие в кристаллический фундамент с последующим просачиванием обратно в осадочные отложения в периоды активного проявления тектонических процессов [219]. Вместе с тем, предложенные модели миграции мало пригодны для количественной оценки тех или иных стадий процессов нефтидогенеза [220].

Совокупность палеонтологических и палеобиохимических данных свидетельствует, что фотосинтезирующие организмы уже существовали на Земле 4-3,5 млрд. лет тому назад. Несмотря на то, что значительная часть некар-

бонатного углерода покидает углеродистую породу в виде  $\text{CO}_2$ , биологическая продуктивность обусловила наличие в породах 2-15% углерода, а первоначальная масса органического материала в некоторых видах пород, как минимум, в 2-3 раза выше современной [199]. Первой временной точкой отсчета при анализе эволюции нафтидогенеза следует считать время зарождения биосферы (3,8-4,0 млрд. лет тому назад). Так считают сторонники биологической природы нефти.

В океанических осадках обычно содержится ~ 0,5% ОВ, из которых в УВ может перейти только 30%, и под все континентальные плиты ежегодно затягивается ~ 3 млрд. т осадков [221]. Ежегодно в зонах поддвига плит может генерироваться ~ 5 млн. т УВ. За последние 500-600 млн. лет таким путем могло образоваться ~  $(2,5 - 3,0) \cdot 10^{15}$  т нефти и газа, то есть в 1000 раз больше, чем масса общих запасов этих горючих ископаемых, выявленных на Земле к началу 70-ых годов XX века [221].

Одним из существенных аргументов в пользу биогенного происхождения нефти, по-мнению сторонников этой концепции, является сходство элементного, компонентного составов ОВ (в частности, липидов), продуктов его преобразования (керогенов, битумоидов), микронепти и нефти, корреляция состава нефтей конкретных залежей с составом органических компонентов конкретных осадочных толщ [10, 53, 82, 149]. В нефтях и ОВ вмещающих пород найдено более 800 сходных органических соединений [86]. О том, что нефть есть продукт преобразования биосферы свидетельствуют присутствие биомаркеров в нефти и УВ пород, а также ее способность вращать поляризованный свет против часовой стрелки (оптическая активность). За последние три десятилетия в нефти и ОВ, продуктах термолиза керогена открыты сотни биомаркеров (хемофоссилий). Это нормальные и изопреноидные алканы (изоалканы с регулярным строением структур:



циклические изопреноиды [10, 82, 213]. Определенное количество изомеров УВ в нефтях есть следствие избирательного накопления их в живых организмах [213]. В настоящее время около половины из 1000 различных идентифицированных УВ могут рассматриваться как биомаркеры, сохранившие структурную связь с их биоорганическими молекулами [144]. В нефтях охарактеризовано более 300 УВ, являющихся биомаркерами [184].

Источники биомаркеров – это ископаемые молекулы (хемофоссилии) органических структур, унаследовавшие химическую структуру и многие элементы стереохимии от липидного комплекса живых организмов. Доминирующая роль, как уже указывалось выше, принадлежит липоидиновым (липидам и липоидам) компонентам. К липидам относятся природные производные жирных кислот (триглицериды кислот, свободные кислоты, жиры, стероиды, хлорофиллы, спирты и др.). Липоиды – это природные производные изопрена (терпеноиды, каротиноиды, стероиды) [222]. Жирные кислоты липидов являются источниками алканов; терпеноиды и стероиды липидов живых организмов и высших растений являются источниками изоалканов, а липоиды – циклоалканов [223]. В ходе диагенеза и катагенеза по данным [199] липиды растительных организмов продуцируют n-алканы, алканы изопреноидного строения, монометилалканы, стераны, трицикланы и тетрацикланы.

Убедительным доказательством нефтеобразования за счет ОВ принято считать [213] приуроченность месторождений нефти и газа к осадочным бассейнам, преимущественно к отложениям, содержащим ОВ. Особенно следует отметить пространственно-временную связь месторождений-гигантов с обширными осадочными бассейнами большинства тектонических и тектоно-геофизических подразделений без явных черт присутствия продуктов магматической деятельности, но с наличием рассеянного ОВ [224]. Считается [43], что за пределами осадочных бассейнов промышленных скоплений нефти практически нет.

О связи нефти с живым веществом свидетельствуют масштабы генерации УВ в осадочной оболочке Земли [10]. Общая масса ОВ стратисферы, являющейся результатом преобразования биосферы  $-109,5 \cdot 10^{20}$  г органического углерода, что вполне гармонирует с запасами нефти и других каустобиолитов [208]. В естественных условиях пластовых систем реальное содержание ОВ в породах достаточно для формирования залежей УВ на месте их современного залегания, при этом имеются статистически значимые положительные связи между суммарной мощностью осадочных пород и запасами УВ [86]. Выявление связи между масштабами накопления углеводородной оболочки и запасами нефти, а также связи между масштабами выделения кислорода и накоплением органических остатков по 44 нефтеносным районам мира служит, как утверждается в [225], аргументом прямой зависимости нефтегазообразования от интенсивности фотосинтеза в растительном мире.

Следует отметить, что изотопно-геохимические методы не дают определенного ответа на вопрос об источниках нефти и газа и выявляют лишь возможности трансформации ОВ. Сопоставление изотопного состава углерода в отдельных фракциях ОВ выявили [226] признаки индивидуальных реакций (карбонизация, деструкция, ароматизация, поликонденсация, полимеризация, диспропорционирование водорода, окисление, сшивание и их сочетания). При этом  $\delta^{13}\text{C}$  существенно варьируется у асфальтенов, рудоносных битумов, керогена, n-алканов и полиароматических УВ. Тем не менее изотопный состав Не в залежах нефти и газа характерен для осадочной оболочки [82]. Органическая теория опирается также на геодинамические закономерности развития осадочных бассейнов и флюидо- (гидро) геологические закономерности (совмещение процессов эмиграции вод и нефтеобразующих УВ). Дополнительным аргументом являются результаты моделирования процессов термолиза сапропелевого вещества, горючих сланцев, бурых углей и пр., при нагревании которых получены были битумоиды [53]. Сделана попытка также создания моделей последовательных преобразований липидов микроорганизмов в осадочное ОВ и в нефтяные соединения и показано, как под

действием гидротермальных процессов земной коры сапропелитовое ОВ преобразуется в нафтено-ароматические и ароматические УВ, типичные для нефтей «высокотемпературного» происхождения [214]. Имеется еще определенное количество примеров экспериментального подтверждения справедливости биогенной концепции.

Из изложенного выше следует, что анализ некоторых стадий формирования углеводородных скоплений на основе осадочно-миграционной теории проводится на достаточно высоком теоретическом и методическом уровнях. Несмотря на это, в целом, остается определенное количество дискуссионных вопросов, касающихся тех или иных аспектов нефтегазообразования. Не случайно поэтому в последние годы появилось несколько разновидностей трактовок биогенеза нефтяных систем, пытающихся привести в соответствие теоретические представления с пространственно-временными аспектами нефтегенеза и качественными свойствами реальных нефтегазовых систем. Наибольший интерес с этой точки зрения представляет флюидодинамическая концепция, предложенная Б.А. Соколовым [14, 47, 181, 206, 227], которая объясняет ряд факторов, прежде не объяснимых с позиций осадочно-миграционной теории. Под флюидодинамикой понимается восходящая миграция растворов, нефтей и газов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и др.). Нельзя не заметить, что она является шагом навстречу минеральной гипотезе происхождения нефти. Флюидодинамическая концепция опирается прежде всего на положение о связи нефтегазообразования и нефтегазонакопления с мощными осадочными толщами. Исходным веществом служат захороненные остатки жизнедеятельности различных элементов биосферы. Подъем разогретого мантийного вещества приводит к деструкции (дробление, раскол и раздвигание) земной коры. По этим зонам происходит перемещение из глубин Земли флюидных потоков. Это обеспечивает усиление теплового потока и создает условия для катагенеза отложений и активизации процесса. Очагами разогрева является погруженная часть нефтематеринских отложений. Продукты дегазации мантийной магмы выступают не только в качестве теплоносителей



теля, но и как средство преобразования осадочных пород. В условиях интенсивного прогрева происходит дегидратация и дефлюидизация минералов и одновременно с этим распад ОВ (главным образом сопропелевого) с образованием жидких и газообразных УВ. Нефть и газ, таким образом, возникают в осадочных бассейнах в результате взаимодействия двух разнонаправленных вещественно-энергетических потоков. К сожалению, остается неясным, что подразумевается под преобразующим воздействием глубинных флюидов на ОВ. Только распад или взаимодействие с образованием новых структур и соединений.

Неудовлетворенность определенного числа исследователей описанными выше концепциями, неполнота описания ими всех аспектов нефтегенеза или игнорирование некоторых породили появления новых подходов. Один из таких подходов [86, 228, 229] отталкивается от положения о том, что для разрыва связи – С – С – необходима энергия в 50-60 ккал/моль и с учетом молекулярной массы битуминозных пород это соответствует 300-320°C, а таких температур в нефтегазоносных бассейнах земной коры нет и никогда не было. Следовательно, существует другой энергетический источник для разрыва углеродных связей. Таким источником являются, по-мнению автора указанного подхода, появляющиеся неспаренные электроны углерода в группах – СН<sub>2</sub> или – СН<sub>3</sub>. В живых организмах нет таких нефтяных структур, как СН<sub>4</sub>, его гомологи, метильные и метиленовые группы. Предполагается, что они появляются из тканей зоофитоценов при отмирании и захоронении в осадках в восстановительной среде. Жиры, белки и углеводы на стадии диагенеза под влиянием бактериологической деятельности видоизменяются с образованием – СН<sub>2</sub> и – СН<sub>3</sub>. Возникают неспаренные электроны и магнитное поле, а это есть энергия, способная разрушить углеродные цепи. Дополнительная энергия возникает при тектонических процессах, при которых возникают за счет трения электромагнитные поля с потоком электронов, взаимодействующих с неспаренными электронами и перемещающих их на нейтральную орбиту с выделением энергии, достаточной для разрыва связей С – С. Залежи нефти

находятся на месте своего образования, так как миграция в принципе не возможна. За счет увеличения температуры при погружении пород количество неспаренных электронов увеличивается до  $2 \cdot 10^{20}$  спин/г. Таким образом, главной движущей силой процесса разрыва связей С – С в ОВ является внутренняя (спиновая) его энергия, которая реализуется при погружении бассейнов седиментации в ходе уплотнении осадочных пород. Экспериментальное моделирование предполагаемых процессов завершилось положительно [228, 229].

Еще одна идея, претендующая быть обобщающей («осадочно-неорганическая») заключается в том, что нефть является продуктом синтеза, происходящего в результате взаимодействия глубинного водорода с седиментогенным углеродом [230, 231]. Синтез протекает не на глубинах, а в приповерхностных участках Земли, где и формируются нефтяные УВ. Ювенильный водород по зонам глубинных разломов поступает в места больших скоплений осадочных пород, где сосредоточены крупные массы углерода. Процесс происходит постоянно. Такова основа гипотезы. Слабым местом гипотезы является игнорирование того факта, что глубинный водород поступает по глубинным разломам в смеси с другими компонентами ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.), также обладающими определенной реакционной способностью, что может привести к очень незначительной роли водорода в приповерхностном слое. К тому же давление в этой зоне незначительно, поэтому рассчитывать на протекание реакций гидрирования не приходится.

Другая гипотеза [232, 233] более комплексно использует физико-химические свойства глубинных флюидов, содержащих в своем составе  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ . Предлагается учесть, что при пронизывании флюидами осадочных пород, содержащих рассеянное ОВ, в условиях главной фазы нефтеобразования (1,5-3-5 км,  $110 \pm 45^\circ\text{C}$ )  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  находятся в сверхкритическом состоянии. Вода и  $\text{H}_2$  способны растворяться в сверхкритической среде. Сверхкритический флюид благодаря сверхтекучести внедряется в структуру керогена, разрывает структурный скелет и переводит систему в растворимое

состояние, способное перемещаться по микропорам. В результате возникающего деформационного напряжения инициируются механохимические реакции, включая разрыв связи C – C. Образующиеся фрагменты преобразуются в нефтяные компоненты. Образование микронепти и ее первичная миграция идут одновременно в потоке сверхкритического флюида. Далее происходит выделение фазы жидкой нефти и разгрузка потока в породах-коллекторах с образованием залежей. Вода и H<sub>2</sub>, растворенные в сверхкритической среде, обладают высокой химической активностью, поэтому происходят гидрирование, перераспределение H<sub>2</sub>, циклизация и ароматизация. Экспериментальная проверка данной гипотезы показала [234], что сверхкритический флюид способен растворять, переносить и в некоторой степени химически преобразовывать и концентрировать ОВ. Одним из выводов проверки является допущение, что обнаруженные преобразования могут идти достаточно быстро в сравнении с диа- и катагенетическими, длящимися миллионы лет. Наряду с перечисленными разновидностями биогенных гипотез выдвинута еще геосинергетическая [235].

В работе [236] сообщается, что для одной из нефтесодержащих территорий (Днепровско-Донецкая впадина) закономерностям пространственного размещения скоплений УВ и данным о корреляции ОВ пород и залежей УВ по биомаркерам, изотопным составам углерода и других элементов в полной мере не отвечает ни одна из существующих концепций нафтидогенеза. Вместе с тем данные хорошо объясняются комбинацией имеющихся моделей биогенеза, соответствующей современному эмпирическому геологическому материалу и установленным закономерностям пространственного размещения скоплений УВ. Осадочно-миграционная концепция, в частности, достаточно хорошо объясняет закономерности в нефтегазовых бассейнах и районах со слабым проявлением флюидодинамических и геосинергетических процессов и не соответствует таковым в зонах их активизации [236]. Видимо, каждая из концепций отражает прежде всего отдельные стороны такого сложного многостадийного процесса как нефтегазообразование. Сторонники

концепций ссылаются на подтверждающие факты, противники – на противоречия. К тому же каждая из сторон по своему их интерпретирует. Причиной этому является сложность нефтяной системы и процессов, ее образующих.

Несмотря на успехи [81] теории биогенного происхождения нефти и газа в осмыслении процессов формирования углеводородной сферы Земли, а также в области совершенствования методов количественного прогноза нефтегазоносности существует несомненно необходимость дальнейшего развития теории нафтидогенеза. Это обусловлено, во-первых, важностью проблемы для естествознания в целом, а кроме того необходимостью синтеза имеющихся представлений для более полного объяснения ряда явлений и противоречий. В связи с этим следует остановиться подробнее на некоторых недостатках органической концепции.

## **5.2. О недостатках концепции органического происхождения нефти и газа**

Возможно главным недостатком является непроясненность всего комплекса химических реакций, которые должны протекать в течение процесса нефтеобразования. Вследствие этого характер превращений РОВ описывается неопределенными с точки зрения точных наук терминами: «диагенез», «катагенез», «зрелость», «метаморфизм», «термокаталитические реакции» и пр. Целый ряд вопросов возникает также при сопоставлении элементного и группового составов ОВ и нефтей. Рассмотрим далее этот и другие аспекты.

### **5.2.1. Элементный состав органического вещества и нефти**

В соответствии с данной концепцией микробиологическое разложение липидного и гумусового ОВ в дальнейшем сменяется полимеризацией с образованием керогена, состоящего, в основном, из поликонденсированных ароматических ядер и имеющего зачастую соотношение Н/С, близкое к 1, а некоторые составляющие керогена имеют элементный состав, схожий с углями [237]. Последующие термолиз и термокатализ ведут к формированию жидких и газообразных компонентов, а нефть в конечном итоге характеризу-

ется величиной Н/С, равной ~ 2. Возникает вопрос, откуда берется дополнительное количество  $H_2$  для гидрирования и возможно ли оно в РТ-условиях пласта.

Известно, что в живом веществе мало  $H_2$  (5-6%) [238] и для разрыва связей С – С необходимо достаточное большое количество энергии [184]. Дефицит  $H_2$  в процессах диа-катагенического преобразования ОВ является одной из главных проблем образования нефти. Седиментация и диагенез протекают в окислительных условиях, в которых интенсивно протекает окисление  $H_2$ , имеющегося в ОВ, вследствие чего в последнем должно происходить резкое уменьшение величины Н/С. Если предположить, что в ходе процессов деструкции ОВ, дальнейших поликонденсации в кероген и образования нефти происходит перераспределение  $H_2$ , следует ожидать образования огромного количества сопутствующего углерода (коксового остатка), которое не обнаруживается ни в «нефтематеринских», ни во вмещающих, ни в транзитных породах. Затруднительно кроме того предполагать в едином процессе протекание разнонаправленных реакций при незначительных изменениях термобарических условий: вначале деструкция исходного ОВ, затем конденсационные процессы с образованием керогена, затем опять деструкция и образование нефтяных УВ. Необходимо также учесть, что в керогене содержится существенное количество серы (до 6,4%) [239]. При его каталитическом деструктивном гидрировании следовало бы ожидать выделение  $H_2S$ . Однако в подавляющем большинстве нефтей последний отсутствует. В керогенах при более высокой их осерненности наблюдается более высокое отношение Н/С [240], а для нефтей характерна противоположная закономерность. Возможность дезинтеграции керогена сомнительна. При его термокatalитической деструкции должно выделиться 500-700 г углерода на каждый кг нефти [98], но никто, нигде и никогда, как уже указывалось выше, не обнаруживал таких отложений в различных породах. Не учитывается также торможение реакций крекинга продуктами реакций и неизбежная дезактивация катализаторов, способствующих этому процессу. Длительность процессов нефтегазообразо-

вания с участием реакций крекинга должна быть, как считается [98], в миллионы и миллиарды раз больше, чем возраст жизни на планете.

Количества связанного  $H_2$  в нефти недостаточно для обеспечения реакций превращения ее из более тяжелой в легкую при увеличении глубины залегания. Даже если бы это и происходило должен был бы накапливаться с глубиной углерод в результате перераспределения водорода, но этого не наблюдается. Таким образом, можно предполагать подток  $H_2$  из недр Земли. Но следует заметить, что в нефтях свободный  $H_2$  не обнаруживается. К этому необходимо добавить, что разрыв связей  $C - C$  с последующим насыщением водорода процесс более медленный, чем биодegradация  $OB$  и окисление его на стадии диагенеза [241]. Биоконцепция важным доводом считает нарастание с глубиной доли наиболее летучих компонентов, так называемую «метанизацию» нефти. В [99] отмечено, что если исходить из этого положения, то жидкая нефть не должна практически встречаться на глубинах более 4 км и даже газоконденсатные системы должны быть редкостью, что не соответствует имеющимся данным.

Сильно отличается нефть от  $OB$  и по абсолютному и относительному количеству серы. В современной биомассе в целом на 1000 атомов углерода приходится  $\sim 0,7$  атомов серы [242]. Богаче всего серой планктон, но и для него соотношение  $S/C$  не превышает 1:220, а данная величина для нефтей составляет от 1:120 до 1:10 [98, 243]. Известны нефти с содержанием серы до 6-7 и даже 14%, для которых это соотношение еще выше [97]. Для некоторых нефтей оно на 2 порядка больше, чем в биомассе. Сера входит в состав всего двух из двадцати основных аминокислот (метионина и цистеина), образующих белки всех высших организмов [244]. Количество ее в белках относительно углерода в 10-30 раз выше, чем в углеводах, морских и наземных растениях, организмах животных, а концентрация в растительной массе составляет всего 0,34% на сухую биомассу [237]. Но именно белковые структуры прежде всего разрушаются при преобразовании биомассы, так что ожидать существенного перехода  $S$  в нефть из биосистем не приходится. Несоответ-

стве наблюдается также и по содержанию азота. Соотношение N:S в биомассе от 6:1 до 7:1, а в нефтях оно на 2-3 порядка ниже [98, 243]. И это не смотря на то, что при деструктивных превращениях углеводородных систем N-содержащие структуры более устойчивы.

Математический анализ распределения серы, азота и УВ во множестве нефтей из залежей различного возраста (от кембрия до неогена) указывает на одновременность образования углеводородных и гетероатомных компонентов и на неизбежную близость соотношения N:S:C в исходном материале и образовавшейся нефти [242], чего не наблюдается, если считать ОВ исходным материалом. Исходя из биогенной концепции нельзя объяснить ни единообразия соотношений параметров распределения серы и УВ, ни общеизвестную симбатность содержания азота и серы в нефтях каждого региона. С позиций биогенеза эти закономерности обосновать трудно, если не невозможно.

Общим для нефтей является также значимое количество в них целого ряда металлов, которые вообще не характерны для ОВ биогенной природы, либо присутствуют в намного меньших количествах [245]. Например, V находится в биосфере в несравненно меньшем количестве, чем в нефти, что характерно и для Ni [136]. По данным [244] V и Ni в организмах обнаруживаются в следовых количествах, да и то не у всех видов организмов. В [120] указывается, что в другом типе нафтидов (морских сланцах) обычно V превалирует над Ni, Cr и Cu, а в планктоне, из которого формировалось ОВ, V по количеству значительно уступает этим металлам и, в целом составом исходного ОВ нельзя полностью объяснить содержание МЭ в подобного типа нафтидах. Близкие концентрации металлов в нефтях разновозрастных отложений [120] также трудно объяснить с позиций биогенеза. В некоторых нафтидах присутствуют совершенно не свойственные живому веществу ураганные содержания S, V и Ni [205].

Остановимся подробнее на содержании серы как третьего по количеству элемента в нефти. В соответствии с представлениями сторонников биоген-

неза «вторичное осернение» нефти происходит в период диагенеза или на более поздней стадии в результате деятельности сульфатредуцирующих анаэробных бактерий или за счет химической сульфатредукции, а «первичная» сера переходит из биоматериала – источника нефти. Сразу же следует заметить, что, как уже указывалось выше, серы в биомассе мало и сосредоточена она, в основном, в белковых структурах, легко разрушающихся в процессе преобразований. Процесс «вторичного осернения», продолжающийся в течение нескольких стадий должен привести к усилению серосодержания по мере созревания нефти, тем не менее этого не происходит. Более зрелые нефти («легкие») оказываются менее сернистыми [242]. «Вторичное осернение» не могло не сказаться на распределении серы в зависимости от возраста нефти, вместе с тем корреляция по возрасту отсутствует [242]. Явление устойчивой закономерности повышения серосодержания по мере роста молекулярной массы, плотности, вязкости нефтей также трудно объяснить «вторичным осернением».

Необходимо заметить, что это понятие носит умозрительный характер. В какие структуры внедряется сера, какие связи она образует, до появления керогена или после этого, на стадии деструкции или в ходе поликонденсации, совершенно не ясно. Если полагать, что все-таки тот процесс имеет место, то следует ожидать определенной зависимости от размеров нефтяной массы. В случае осернения только на стадии «капельной» нефти, объединяющейся затем в крупные образования, скорее всего, зависимость отсутствовала бы. Если осернение происходит и после стадии объединения в большие скопления следовало ожидать уменьшение серосодержания с увеличением размеров залежей, так как доступ сульфатсодержащих вод должен быть ограничен во внутренние части залежи или прекратиться совсем. В действительности же наблюдается абсолютно противоположное явление. С увеличением масштабов залежей происходит усиление серосодержания. Причем это происходит как на уровне стран и континентов, так и на локальном уровне (Западная Сибирь) [104]. К этому следует добавить, что масштабы запасов тяжелых, высоко-



ковязких нефтей, битумов, то есть более высокосернистых систем намного превосходят и в несколько раз превышают запасы обычных нефтей [19, 21, 91, 97, 162, 246-248].

Одной из причин маловероятного попадания серы в нефтяные структуры в результате сульфатредукции может быть малая реакционная способность выделяющегося при этом  $H_2S$  по отношению к восстановленным системам ОВ. К тому же выделение  $H_2S$  как правило незначительно из-за наличия железа, пространственно связанного с залежами ОВ [237]. Несмотря на положительные результаты экспериментов, посвященных возможности протекания реакций осернения ОВ, данные исследования [249] свидетельствуют о преимущественно межмолекулярном направлении внедрения серы в исходные биомолекулы и она в структуре ОВ обнаруживается, в основном, как сульфидные или/и полисульфидные мостики.

Гипотеза о неизбежной «вторичности» процессов внедрения серы в молекулы УВ поставлена также под сомнение в результате математического анализа распределения серы, азота и УВ в множестве (1500) нефтей из различных залежей [242]. Этот вывод сделан на основании того, что нефти, как оказалось, подчинены универсальной закономерности нормального распределения гетерокомпонентов и фракций по температурам кипения. Подтверждением обоснованности изложенных сомнений о реальности протекания сульфатредукции могут служить наблюдения нефтяных выходов по гидротермальному полю на Камчатке. Обнаружена [250] бесцветная нефть, а следовательно она является легкой и минимально сернистой при том, что воды, содержащие нефть характеризуются значением рН 1,9-2,3 и высоким содержанием сульфат-аниона. Это должно было привести к образованию сернистой нефти, что не подтверждается наблюдаемым типом нефти.

### **5.2.2. Групповой состав органического вещества и нефти**

В «Очерках теории нефтидогенеза» [81], посвященных биогенной концепции, указывается, что УВ нефти существенно отличаются от УВ, имеющих в живом веществе и образующихся на стадии даигенеза. В последних:

1) отсутствуют УВ  $C_2 - C_3$  и бензиновые и керосиновые фракции; 2) среди *i*- и циклоалканов резко циклоалканы; 3) среди *n*-алканов современных осадков нечетные резко преобладают над четными в то время, как в большинстве нефтей соотношение между ними близко к 1; 4) сравнительно низка концентрация аренов. Утверждается [81], что дальнейшее новообразование и созревание микронефти происходит на стадии катагенеза.

В живом веществе отсутствуют алканы, нафтены и гетеросоединения с высокими концентрациями  $-CH_2-$  и  $-CH_3-$  групп, а в нефтях они представлены в большом количестве [35]. В последнее время склоняются к тому, что значительное количество полиаренов, обнаруженное в некоторых наземных растениях, аккумулированы из воздуха [251]. Убедительных доказательств синтеза ароматических УВ живыми организмами не найдено и окончательно не выявлены параметры, которые позволяли бы однозначно определить источники этих соединений или процессы их образования, к тому же полициклические ароматические УВ не всегда обнаруживаются и в осадках [90]. Трансформация других УВ в направлении образования ароматических соединений в условиях пластовых температур и давлений, по-прежнему [252], невозможна. В то же время обнаружен широкий спектр полициклических ароматических УВ в условиях, где нет нормальных толщ осадочных пород [74].

Аренов крайне мало в нефтематеринских веществах и, в частности, в биолипидах [253]. Если арены унаследованы от лигнинов растений, то трудно объясняется их присутствие в «древних» нефтях [104]. В случае возникновения парафинов вследствие фоссилизации ОВ или в результате деятельности нефтесинтезирующих бактерий молекулярно-массовое распределение, как указано в [60], вряд ли было бы таким, как для некоторых нефтей (Тенгизская).

В природной биомассе отсутствуют адамантоидные структуры [254], в то же время во многих случаях в составе ОВ материнских пород имеются соединения, отсутствующие в нефтях (например, фталаты) [255, 256]. Целый

ряд типичных нефтяных УВ обнаруживаются при отсутствии осадочного чехла [257]. Странным представляется отсутствие в нефтематеринских породах остатков ОВ, не преобразованных полностью в нефть (целлюлоза, хитин и др.), а в лабораторных условиях не доказана возможность преобразования органических остатков в нефти [231]. Имеются также существенные различия по содержанию и составу N-органических соединений ОВ и нефтей. Исследование нейтральных N-содержащих соединений свободных липидов озерных осадков показало, что этот тип структур представлен, главным образом, алифатическими амидами, отсутствующими в нефтях (Западная Сибирь) [258]. На примере азотистых оснований выявлено, что нефтяные соединения отличаются по химическому составу от входящих в липиды современного осадка [259-261]. Азотистые основания липидов являются насыщенными структурами и содержат повышенное количество малоэкранированных структур, а нефтяные представлены гетероциклическими аминами. Авторы этих работ делают выводы о происходящих в ходе генезиса нефти преобразованиях, не указывая каких именно.

Известно, что в биоструктурах находятся комплексы Fe (в гемах) и Mg (в хлорофилле). Ни в одной нефти не обнаружены хотя бы остатки этих комплексов, имеются лишь VO- и Ni-порфирины (см. выше). Следует заметить, что обнаруживаемые в нефтях порфирины могут иметь и неорганическое происхождение [262]. В спектрах ЭПР современных осадков находят лишь признаки комплексов меди, а данными спектроскопии в видимой области установлено присутствие хлоринов [263]. Ванадил- и Ni-порфирины не обнаруживаются и предполагается, что комплексы меди замещаются ванадиевыми и никеливыми комплексами на более поздних стадиях преобразования нефти [264]. По данным ЭПР-спектроскопии асфальтеновые структуры современных осадков характеризуются более низкими концентрациями парамагнитных центров ( $10^{15}$  пмц/г) по сравнению с асфальтенами РОВ ( $10^{18}$  пмц/г) [265]. В асфальтенах нефтей концентрация углерода достигает 90%, а в асфальтенах аквагенного ОВ не превышает 85%. Аналогов асфальтенов

террагенного ОВ в нефтях (Западная Сибирь) также не обнаруживается [149]. В нефтях имеются асфальтены, заведомо исключаящие участие живого вещества в их образовании [135]. Кероген, даже с наибольшим для этой структуры соотношением Н/С не коррелирует [266] по своим показателям ни с современными, ни с древними гумидными кислотами, которые должны входить в состав этих керогенов.

К вышеизложенному следует добавить, что химико-математические исследования техногенных и природных углеводородных систем [98, 243] показали, что в не полностью конвертированных системах остаточное сырье занимает вполне определенное место на диаграммах «температура кипения – состав». Во всех природных углеводородных системах, для которых характерны следы незавершенности химических превращений с сохранением остатков непревращенного сырья, им неизменно оказывается  $\text{CН}_4$ , а не какой-либо более высокомолекулярный продукт биогенного происхождения [99, 242], что ставит под сомнение возможность образования нефти из высококипящего сырья, например, керогена. Видимо, мы имеем дело с одним из проявлений несоответствия фактического источника (сырья) нефти и предполагаемого в рамках биогенной концепции. Таким образом, проследить во всех деталях путь от исходной биомассы до конкретных нефтяных соединений современное состояние теоретической органической геохимии не позволяет.

### **5.2.3. О «биомаркерах» нефтей**

Как указывалось выше, некоторые УВ относятся к «биомаркерам», то есть имеющих непосредственно биологическое происхождение. Это прежде всего относится к изопренам. Их привлечение в таком качестве само по себе гипотетично, тем более переносить биопроисхождение на всю нефтяную систему. К тому же среди изопреноидных соединений имеются низкомолекулярные алканы, не характерные для живых организмов [257]. Следует заметить также, что «биомаркеры» – это не биологические молекулы, а их возможные фрагменты [267]. Попадание реликтовых УВ в нефть может быть вызвано контаминацией потоком абиогенных УВ [268]. Некоторые «биомар-

керы» (пентациклические тетратерпаны) по структуре ближе к гопаноидам, имеющимся в мембранах зубактерий, которые содержат полициклические изопреноиды [269], а на дне океанов бактериальный синтез сложных УВ ( $C_{14}$ - $C_{36}$ ) идет за счет глубинного неорганического углерода [270].

Большая часть биомаркеров-хемофоссилий, видимо, не может считаться биомаркерами, так как возможен их привнос в состав нефти в результате бактериальной деятельности в процессах формирования нефтегазовых скоплений неорганического происхождения из глубинных флюидов [56, 271]. Археобактерии – обитатели глубоких недр могут перехватывать наиболее химически активные простые летучие компоненты ( $CH_4$ ,  $CO$ ) и синтезировать из них нормальные линейные липиды, моноароматические соединения и изопреноидные УВ [269, 272]. Происхождение хиральных компонентов в нефтях, углях и сланцах может быть обусловлено самыми разнообразными причинами. В частности, микробная жизнь распространяется глубоко за пределами осадочной оболочки. В толще пород на глубине более 4 км обнаруживаются анаэробные термофильные бактерии [273]. Практически все «биомаркеры» могут быть следствием жизнедеятельности микроорганизмов, обитающих в нефти, являющейся хорошей питательной средой.

В нефтях отмечается как левое, так и правое вращение плоскости поляризованного света, а в биологических объектах – преимущественно левое [274]. Наряду с этим встречаются нефти, лишенные оптической активности, когда пластовая температура превышает  $70^{\circ}C$  [275], что может быть связано с прекращением определенного вида бактериальной деятельности. Полагают [276], что способность нефти вращать плоскость поляризации вправо обусловлена селективной переработкой левовращающихся соединений теми бактериями, которые живут в нефти и питаются ею, а левовращающие компоненты нефти есть не что иное, как остатки самих бактерий. В связи с этим придавать оптическим свойствам нефти генетическое значение вообще не имеет смысла. Как указывается в [269], растительное происхождение «био-

маркеров» является сомнительным, так как в нефти имеется много бактерий, способных перерабатывать ее содержимое.

«Биомаркеры» обнаруживаются в местах отсутствия осадочных пород, в частности, в глубоких слоях кристаллического фундамента [267]. Высокомолекулярные алканы вместе с пристаном и фитаном обнаружены в мантийных ксенолитах [277]. Относить некоторые УВ к «биомаркерам» следует, во всяком случае, осторожно, поскольку они могут образовываться абиогенным путем, что подтверждается современными данными [268]. Гомохиральность может возникать, например, даже в плазме [273] и обнаруживается в метеоритах [135, 278]. К этому нужно добавить, что количество вещества, соответствующего любой из биометок, ничтожно мало по сравнению со всей массой нефти [279].

#### **5.2.4. Степень превращения ОВ в нефтиды**

Существенным моментом для обоснования «жизнеспособности» органической теории является вопрос о том, какая доля ОВ (некарбонатного углерода) превращается в нефтиды. Значительная его часть покидает породу в виде «летучих продуктов»: легких УВ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и пр. [199]. Увеличение длительности взаимодействия органических остатков с кислородом, а также повышение температуры системы способствуют уменьшению массы захороняющихся остатков. По данным [85, 208] подавляющее количество биопродукции «сгорает», и областей осадконакопления в океане достигает лишь ничтожная часть. В каплях «микронефти», образовавшейся из рассеянного ОВ сразу же должны начаться процессы, которые приводят к деструкции нефти в залежах – ее окислению и потере легких фракций, при этом эффект подобных реакций пропорционален поверхности капель. Такая высокодисперсная система, состоящая из бесчисленного количества капель недолговечна и, следовательно, как указывается в [280], образование крупных скоплений маловероятно.

Более 90% первичной биопродукции окисляется еще не достигнув дна бассейна осадконакопления, а из оставшейся до 90% окисляется при участии

аэробной микрофлоры и лишь 5-10% анаэробной [104]. В окислительной обстановке легко окисляемые ненасыщенные жирные кислоты, а также компоненты белково-углеводного комплекса практически полностью выводятся и не участвуют в процессе нефтеобразования, при этом сульфат-редукция должна идти очень слабо и только в восстановительных условиях процессы протекают иначе и накопление некромассы, богатой липидными компонентами, может происходить более интенсивно [104].

Увеличение длительности взаимодействия ОВ остатков с кислородом и повышение температуры способствуют уменьшению массы захороняющихся органических структур, а свободный доступ кислорода способствует быстрому разложению ОВ. Даже устойчивый лигнин быстро разлагается в аэробных средах, причем в субаэральных обстановках (суша) ОВ разлагается более интенсивно, чем в субаквальных [208]. Подавляющее количество продукции живых организмов «сгорает», и областей осадконакопления в океане достигает лишь ничтожная ее часть. Средний коэффициент фоссилизации в океане (доля захороненного от общей суммы ОВ, поступающего с суши и образующегося в морской воде) определяется величиной 0,1-0,4%, а в самих морских осадочных породах не выше 1,5% [281, 282]. Биогенное вещество при морской седиментации, в отличие от континентальной, в подавляющих случаях распадается на 92-97% до растворимых форм и поэтому не часто образует большие локальные скопления. При этом содержание аминокислот и белковоподобных соединений в ОВ уменьшается в 10-100 раз и на этапе седиментации и диагенеза разлагается не менее 90-95% ОВ, которые превращаются в газообразные продукты окисления, растворимые кислоты, гуматы, а дальнейшее преобразование остаточного ОВ на этапах катагенеза есть продолжающееся термическое разложение [281]. Анаэробной микрофлорой до  $\text{CH}_4$  разлагается примерно половина всего количества ОВ [283]. Окисление большей части биогенного ОВ, формирующегося в морской среде, способствует практически полному возвращению углерода в  $\text{CO}_2$  [266]. В континентальной обстановке ОВ в меньшей степени подвергалось такому процессу [284].

### 5.2.5. Термическое воздействие на ОВ как фактор образования нефти

Наблюдаемые температуры в осадочных породах, где имеются залежи нефти, по мнению многих исследователей, недостаточны для разрыва связей С – С в ОВ и протеканию предполагаемых биогенной концепцией преобразований. По данным [228] для разрыва С – С связей в твердом ОВ необходима энергия не менее 50-60 кал/моль при 320<sup>0</sup>С. Таких температур нет в осадочных породах, где имеются залежи УВ. При нагревании до 320<sup>0</sup>С в нефти практически не наблюдается каких-либо превращений. С этим согласуются результаты глубокого бурения [285]. В достаточно жестких РТ-условиях с признаками нефте- и газонасыщения каких-либо существенных изменений в составе нефтей при 300<sup>0</sup>С в сравнении с залегающими выше не наблюдалось, а первые признаки их крекирования появлялись лишь при температуре более 400<sup>0</sup>С. Это косвенно указывает на более высокую, чем в осадочных бассейнах, температуру образования. Образование тяжелых УВ требует особенно высоких температур и давлений, при которых менее устойчив  $\text{CH}_4$  [74]. Результаты термодинамического вычисления температур образования многих нефтей мира указывают на высокотемпературное происхождение их, а нефти с низкотемпературными показателями синтеза до сих пор не найдены [286]. Расчеты приводят к выводу, что нефть и газ возникают при очень высоких давлениях и температурах, которые существуют в мантии Земли на глубинах не менее 70-100 км [287]. Определение энтальпий образования, летучести, коэффициентов активности гептанов, содержащихся в нефтях показало, что температура образования этих УВ выше 400-420<sup>0</sup>С [252, 288]. Такие же результаты (>400<sup>0</sup>С) получены при рассмотрении геологических материалов, проведении термодинамических и экспериментальных исследований, посвященных воспроизведению процесса образования нефти и газа [192]. Другие работы по определению температурных условий образования УВ также свидетельствуют о необходимости более жестких термических условий их синтеза. Сопоставление концентраций изомеров природных УВ и равновесного состава их в зависимости от температуры показало, что уровень ее должен



быть  $> 700^{\circ}\text{C}$  [289]. С этим результатом согласуются данные работы [98], в которой указывается, что температуры нефтегазообразования должны составлять от 700 до  $1500\text{-}2000^{\circ}\text{C}$ .

### **5.2.6. О возможности миграции нефтяного вещества**

Среди различных базовых положений органической парадигмы генезиса нефти и газа наиболее трудно доказуемой следует считать представления о миграции и аккумуляции рассеянной микронефти в осадочных породах. Достаточно убедительных фактов, свидетельствующих о миграции капельно-жидкой нефти не существует. Перемещение микронефти (иногда на сотни км) по осадочным коллекторам строго не доказано. На этом пути она может встретить барьеры в виде зон разломов и другие геологические структуры, мешающие миграции [290]. Лишь немногие исследователи, придерживающиеся осадочно-миграционной концепции, пытаются рассмотреть механизм первичной миграции рассеянных УВ из материнских пород в коллекторы в промышленных масштабах. В некоторых слоях осадочных пород отсутствуют капли микронефти и даже следы пребывания нефтяного вещества, при этом нужно учесть физическую невозможность полного выхода дисперсно-рассеянных капель нефтяного вещества из нефтеобразующих слоев [231]. Для так называемых нефтематеринских формаций до сих пор не обнаружен процесс, позволяющий «выжать» нефть из нефтематеринской породы без растворителя [252]. Содержащиеся в минеральной части горных пород в рассеянном состоянии УВ могут быть извлечены только в лабораторных условиях при воздействии на порошки пород высоких температур или сильных химических реагентов. Подобных условий в осадочных бассейнах нет, поэтому, как указано в [291], рассеянное ОВ не должно принимать участие в процессах нефтеобразования и остается захороненным во вмещающих породах в виде микровключений.

Процессы предполагаемой миграции, ведущей к образованию залежей нефти и газа противоречат законам диффузии [233, 234]. В работах [292, 293], отмечено, что аргументация физического аспекта предполагаемых про-

цессов концентрирования и передвижения рассеянной нефти слаба, а тем более не состоятелен механизм непрерывного на протяжении миллионов лет «капельного» заполнения огромных резервуаров кристаллического фундамента. Выдающиеся ученые-исследователи нефтегенеза П.Н. Кропоткин [62] и А.Н. Дмитриевский [294] считают, что общепринятые представления о процессах миграции нефти и газа как диффузии и медленной фильтрации выглядят упрощенно и возможность отделения капель «микронепфти» от зерен биогенного ОВ, рассеянных в осадочных отложениях, и перемещения этих капель в залежи остается под вопросом. Модель механизма сбора рассеянных и диспергированных УВ из огромных объемов горных пород в локализованные концентрированные потоки отсутствует, поэтому невозможно количественно оценить и объяснить образование крупнейших и гигантских месторождений нефти и газа и ответить на вопрос, как мигрирует тяжелая часть, содержащая основную массу стеранов, тритерпанов, гопанов, смол, асфальтенов с порфинами и микроэлементами [76, 295].

Сторонники биоконцепции полагают, что нефтяные залежи образуются либо за счет всплывания нефти в водонасыщенных породах, либо за счет переноса из нефтематеринских пород в виде раствора (газового, водного или мицеллярного). Однако, как указано в [296], некоторые нефти всплывать не могли, ибо нередко ее плотность превышает  $1 \text{ г/см}^3$  и, кроме того, нефть, застывшая в пористой среде, пропитанной холодной пластовой водой не растворяется ни в воде, ни в газе.

В соответствии с органической теорией образование крупных скоплений возможно только при существовании интенсивной латеральной миграции. Но возможно ли это? По-видимому, пластово-блоковое строение коры должно препятствовать латеральной миграции УВ и формированию крупных залежей. Многими исследователями действительно подтверждается, что общей закономерностью и неотъемлемой особенностью строения нефтегазонасыщенных горизонтов является пластово-блоковая структура. К тому же наличие разнонаправленных латеральных градиентов пластовых давлений всту-

пает в противоречие с представлениями о латеральном движении флюидов на большие расстояния [53]. Латеральная миграция, по-видимому, ограничена размерами блоков. Поэтому закономерен вопрос, поставленный в работах [35, 229], почему при латеральной миграции из 100 ловушек, способных вместить объем в 1 млн. м<sup>3</sup>, только в одной есть залежь, а при этом пустые и продуктивные пластовые системы на месторождениях по химическим и физическим параметрам не отличаются друг от друга, и ни одна модель миграции не объясняет причин отсутствия залежей УВ в ловушках между продуктивными пластовыми системами. Материалы, относящиеся к некоторым месторождениям, в частности к Самотлорскому, показывают, что миграцию УВ из зон, удаленных от современных залежей, объяснить не удастся [35]. Одна скважина на этом месторождении дает громадное количество нефти, а рядом пробуренные десятки и сотни скважин ничего не дают, что вызвано, видимо, малой вероятностью латеральной миграции из-за разноблоковой структуры осадочного чехла. Для другого гигантского месторождения (Ромашкинского) показано, что его образование должно происходить без подпитки за счет миграции нефти из соседних нефтяных районов, к тому же наблюдается нехватка местного ОВ осадочных отложений [297]. Из 1000 ловушек с объемом 1000 млн. бареллей жидкие УВ встречаются только в одной, а остальные не отличаются от этой по своим физико-химическим показателям [86]. В поверхностных условиях тяжелая, вязкая нефть имеет вид пасты, которая не способна к латеральной миграции, так как закупорила бы любые резервуары [298]. Если бы миграция УВ в гранитный фундамент из осадочных пород была бы горизонтальной, она не смогла бы создать в массивных монолитных гранитах огромных камер, вмещающих большие нефтяные залежи [259]. Практически исключается возможность латеральной миграции также из-за высокой адсорбционной способности асфальтенов, смол, порфиринов и некоторых твердых парафинов [128]. В кернах за пределами регионов нефтегазовых залежей нигде не обнаруживаются частицы капельно-жидкой нефти [299]. Таким образом, представления о существенной роли миграции УВ из

так называемых нефтематеринских свит по латерали не является, очевидно, достаточно обоснованной.

В глубоких горизонтах нефтегазовых бассейнов вертикальная миграция флюидов (вода, газы, нефть) преобладает над горизонтальной и, возможно, является единственным направлением движения [53]. В некоторых случаях отмечена очень быстрая вертикальная миграция (до сотен метров в год или ~ 1 м в сутки), а скорость движения жидких УВ в направлении к дневной поверхности в масштабах всей планеты оценивается величиной  $3,8 \cdot 10^6$  т/год [49].

В работах [35, 228] следующим образом оценивается возможность транспорта нефти в ловушку в виде растворенного состояния в газовых смесях и в воде. В среднем при давлении 30 МПа и температуре 90-100<sup>0</sup>С для переноса 1 кг нефти требуется 15-20 м<sup>3</sup> газа. При снижении давления на 0,1 МПа из 1 м<sup>3</sup> газа выпадает всего 0,6 г нефти. При таком процессе для образования запасов нефти только одного Самотлорского месторождения при снижении давления газовой смеси на 10 МПа потребуется более 80 трлн. м<sup>3</sup> газа, а из-за низкой растворимости нефти в воде для данного месторождения потребуется «прокачать» через продуктивные пласты около 120 трлн. м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>О с растворенной нефтью и это также не выполнимо. Поэтому модель, предложенная в [35, 228] отвергает и вертикальную миграцию, предусматривая лишь миграцию только в пределах локальной площади контактов нефти с газом и водой. Для спонтанной миграции УВ в водной среде необходимо, чтобы весь путь миграции был прогрет до критической температуры воды (> 400<sup>0</sup>С)? Иначе растворения не будет. Согласно [61, 233] образование микро-нефти и ее первичная миграция в растворенном виде в потоке сверхкритического флюида (СО<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub>О, Н<sub>2</sub>) идут одновременно.

Предполагаемые к настоящему времени типы, механизмы, движущие силы, пути и масштабы предполагаемой миграции описаны в [300]. По мнению А.Н. Дмитриевского [193], проявление всех их в чистом виде в природных условиях редки, их реконструкция затруднительна главным образом

из-за сильного проявления вертикальной миграции флюидов. В [128] утверждается, что рост количества гипотез миграции УВ не проясняет проблему генезиса залежей нефти. Абсолютизация роли подземных вод, как важнейшего агента ее переноса, очевидно, ошибочна, так как гидрогеологические исследования свидетельствуют об относительной статичности масс подземных вод нефтегазоносных бассейнов и, как следствие, очень малой роли как подземных вод, так и растворенных в них газов в формировании нефтегазовых залежей.

В связи с вышеизложенным представляет интерес отметить недавно изложенную [301] точку зрения сторонников биогенной концепции (А.Э. Конторович, С.Г. Неручев). Они полагают, что большая часть пришедшей в движение микронефти рассеивается, а доля аккумулирующихся УВ невелика – всего несколько % и, таким образом, главным по массе является не процесс аккумуляции и формирование фазово-обособленных скоплений УВ, а их рассеивание. Но если это так, тогда обостряется проблема соотношения количеств биомассы и запасов нефти. Небезынтересно также окончательное мнение одного из создателей нефтегазовой науки (академика А.А. Трофимука). Он утвердился во мнении, что «месторождения нефти есть место её рождения». Способность нефти к миграции при этом не отрицается, но ставится под сомнение абсолютизация этого явления как универсального механизма формирования залежей, что является определённым пересмотром теоретических основ нефтяной геологии.

### **5.2.7. Пространственная неравномерность залежей нефти**

Известно, что запасы УВ распределены на Земле крайне неравномерно, их значительная часть сосредоточена в малом числе крупнейших месторождений. Из 160 разведанных нефтегазоносных провинций в 8 заключено свыше 80% мировых запасов нефти и газа, а в целом на пяти континентах свыше 75% извлекаемых мировых запасов нефти содержится в 80-ти месторождениях-гигантах из более, чем 35 тысяч разведанных; из 15 тысяч газовых место-

рождений в 24-х газовых гигантах содержится 70% мировых запасов газа (данные к середине 80-ых годов) [302.]

По ориентировочным подсчётам на 20% площади Западно-Сибирского бассейна сосредоточено больше 90% его углеродного ресурса [303]. Аналогичная ситуация наблюдается и в других районах Мира. Площадь Персидского залива, где сосредоточено более 50% мировых запасов нефти, составляет менее 1% суши [298]. Не редки случаи, когда за пределами нефтеносных районов осадочные породы, содержащие ОВ и подвергшиеся воздействию температуры, давления и пр., не породили сколько-нибудь значительных количеств нефти [62], а в самих нефтематеринских породах отсутствуют нефть и газ [231]. Из многочисленных осадочных бассейнов только 1/3 нефтеносна [43]. В регионах с толщами, обогащенными ОВ (на 20%) ресурсы нефти весьма скромные и нет месторождений-гигантов (США, Канада). Вместе с тем имеются толщи, которые не могут быть нефтепроводящими, но нередко содержат залежи нефти и газа, причём генетически связанные с этими толщами.

К необъяснимым органической теорией явлений можно отнести наличие гигантских месторождений УВ в кристаллических породах [53]. Основные положения осадочно-миграционной гипотезы трудно согласуются, как подчёркивается в [40], с геологическими условиями залегания крупных нефтяных залежей в основании осадочных бассейнов и в кристаллическом фундаменте. На основе имеющихся геологических, геохимических и физико-химических данных не удаётся [304] согласовать основные положения органической парадигмы генезиса нефти и газа с данными о крайней неравномерности распространения скоплений УВ как в различных осадочных бассейнах, так и в пределах отдельных бассейнов, а также объяснить несовпадение в пространстве залежей ОВ и нефти.

#### **5.2.8. О соотношении запасов нефти и массы биоматериала**

Общее количество УВ, генерированных целым рядом нефтематеринских толщ, оказалось по данным [292] явно недостаточным для обеспечения

имеющихся нефтяных запасов. Не подтверждается [304] ожидавшаяся корреляция между ресурсами нефти и газа и объемами осадочных пород в нефтегазоносных бассейнах или обогащенностью их пород ОВ. Масштабы разгрузок (утечек) УВ в атмосферу и гидросферу почти на три порядка превышают возможные масштабы генерации УВ в осадочных породах нефтегазоносных бассейнов, а чтобы обеспечить «геологическую» эмиссию  $\text{CH}_4$  ( $1,7 - 25,5 \cdot 10^{14}$  г/год) необходимо преобразовать в УВ более половины рассеянного ОВ, по этому локализация генерированных при этом УВ не реальна [304]. В работе [305] утверждается, что каждый год из биосферы в осадочные породы уходит  $2 \cdot 10^{14}$  г углерода и если бы существовал процесс образования нефти из биоматериала, то в течение нескольких десятков тысяч лет активный углерод практически исчез бы из экзогенных процессов и жизнь на Земле прекратилась бы, но она существует, значит это может продолжаться только благодаря постоянному поступлению углерода из земных недр. В ряде регионов, в частности, в нефтегазовом бассейне Персидского залива измеренные запасы нефти многократно превышают теоретически возможные, исходя из концепции биогенеза [98]. Еще большее несоответствие можно было ожидать, если бы удалось учесть огромные потери ОВ. Самые богатые нефтегазоносные регионы Ирана и Саудовской Аравии характеризуются недостатком нефтематеринских пород [306]. Биогенные вещества позднеюрских карбонатных нефтематеринских отложений Саудовской Аравии согласно расчётам могут дать 7,5 млрд.  $\text{м}^3$  нефти, тогда как её геологические запасы составляют 160 млрд.  $\text{м}^3$ , а в Венесуэле в полосе длиной всего 700 км и шириной 50-80 км сосредоточены колоссальные запасы вязкой и тяжёлой нефти ( $480 \text{ млрд. м}^3$ ) [296]. Аналогичные соотношения наблюдаются для Западно-Сибирской и для всей Волго-Уральской нефтегазоносной провинций. Нефтегазоматеринские породы могли произвести в пределах Татарстана 709 млн.т. в то же время из недр этого региона уже извлечено  $\sim 3$  млрд.т. нефти [49]. Как указывается в [307], современную оценку начальных потенциальных ресурсов нефти Татарстана невозможно объяснить с позиций осадочно-миграционной теории.

Таким образом, нет доказательств, что биоматериала достаточно для образования всех УВ. Масштабы накопления нефти не согласуются с традиционными представлениями о генерации УВ из ОВ осадочных пород, и органическая концепция не даёт ответа на этот вопрос.

К настоящему времени в кристаллических породах фундамента открыто более 450 месторождений нефти и газа, в том числе 40 относятся к числу гигантских с ресурсами более 300 млрд.т. нефти и 3,7 трлн. м<sup>3</sup> газа [308]. Много месторождений открыто на больших глубинах (4-5 км и более) при температуре выше той, которая соответствует «главной фазе нефтеобразования» [62]. Крупные скопления нефти обнаруживаются на глубинах до 6 км [309]. На территории США с 1965 по 1985 г. число промышленных месторождений при глубине бурения до 8 км выросло с 60 до 800 [99]. В кристаллическом щите Австралии имеются признаки генерации УВ, а включения битума обнаружены в древнейших структурах (2,75-3,46 млрд. лет) [310]. В Украине найдены в кристаллических породах фундамента ниже осадочного слоя промышленные залежи УВ [98].

Полагают [62], что при любом варианте органической теории необходима большая длительность (десятки и сотни млн. лет) для образования УВ и формирования залежей нефти, а разрушение их начинается с момента формирования, при этом временной диапазон, необходимый для полного разрушения залежи не должен превышать десятки тысяч лет. В то же время очень глубокое расположение некоторых месторождений указывает на возможность образования декембрийской нефти [68]. Сторонники биоконцепции время от времени сигнализируют о приближающемся истощении запасов нефти и газа, но каждый раз эти оценки не подтверждаются.

### **5.2.9. Об экспериментальной проверке органической гипотезы**

Эксперименты Тиссо и Вельте (1982 г.), в которых удавалось получить ничтожное количество жидких УВ в зернах рассеянного ОВ при нагревании осадочной горной породы в автоклавах, не могут служить подтверждением органической теории. Такие условия (замкнутая система) не позволяют уда-



ляться метану, а при повышении давления он должен смещать равновесие в сторону образования жидких УВ. В природных условиях система открытая и  $\text{CH}_4$  мигрирует в верхние слои [280]. Экспериментальные данные, как указывается в [68], о возможности некаталитического пиролиза биомассы в углеводородные смеси с составом, типичным для нефти, довольно скудны.

Основная доля запасов нефти и газа разведана в отложениях, температура которых не достигает  $100^\circ\text{C}$ , а для многих месторождений доказано, что они и в геологическом прошлом не подвергались воздействию высоких температур. В опытах, проведенных при  $70\text{-}100^\circ\text{C}$  процесс нефтеобразования не моделируется, так как образование УВ из ОВ в таких условиях термодинамически не выгодно [311]. Поэтому экспериментальное моделирование нефтеобразования обычно проводятся при  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  и выше. Для образования легких компонентов путем термодеструкции из керогена, в частности, требуются более высокие температуры, чем  $150\text{-}200^\circ\text{C}$ , поскольку при последних скорости этого процесса должны быть очень низкие, что кстати, указывает на протекание процесса образования нефти продолжительностью в миллионы лет [233]. Поэтому для доказательства органической гипотезы используют пиролиз керогена при температурах от  $300$  до  $600^\circ\text{C}$  с раздроблением породы [312]. Поскольку в действительности существуют монокристаллические породы, температура которых обычно не превышает  $150^\circ\text{C}$  [298], подобные исследования не информативны.

На большом массиве данных об изотопном составе фракций нефти показано, что нет прямой корреляции  $\delta^{13}\text{C}$  с биогенным типом ОВ осадочных отложений, а средние значения изотопного состава углерода алифатических и ароматических УВ нефтей не зависят ни от возраста вмещающих пород, ни от глубины залегания «нефтематеринских толщ» и залежей [313]. Разнообразие значений  $\delta^{13}\text{C}$  для нефтей противоречит предположению о только биологическом происхождении нефти.

Одним из выводов органической концепции является так называемая метанизация нефти, т.е. её разрушение с глубиной (при погружении). Если

исходить из этой концепции, то жидкая нефть не должна практически встречаться на глубинах более 4 км и даже газо-конденсатные системы должны быть редкостью среди глубоко-расположенных УВ [99, 141, 142]. Эти исследования показали, что нефть из более высоких горизонтов обеднена метаном вследствие облегчённой дегазации, а в нефти глубоких горизонтов сохраняется неконвертированный в нефть  $\text{CH}_4$ , и это объясняется меньшей глубиной внутрипластовой дегазации, а не деструкцией сырья нефтегазообразования. С таким выводом согласуются данные [104] о том, что роль катагенеза несколько преувеличена и показано на примере Западно-Сибирской нефти, что процессы деструкции УВ в залежи не имеют места. Об этом свидетельствуют результаты многочисленных лабораторных исследований и соответствующие расчёты [285, 314], которые показывают, что  $E_a$  реакций крекирования жидкой нефти варьирует в пределах 50-70 ккал/моль (210-290 кДж/моль), т.е. в целом она даже несколько ниже, чем энергия, необходимая для разрыва связи  $\text{C} - \text{C}$  (80 ккал/моль). По расчётам полного крекирования нефти до сухого газа (метанизация) при  $200^\circ\text{C}$  не происходит и разрушение нефти идет медленно даже при высоких температурах, а для превращения в  $\text{CH}_4$  только половины содержащегося в нефти н-гексана при  $180^\circ\text{C}$  требуется 800 млн. лет, а при  $217^\circ\text{C} \sim 1,3$  млн. лет.

#### **5.2.10. Достоверность прогнозов**

Недостаточное знание закономерностей генезиса нефтяного вещества и пространственного размещения месторождений обуславливает невысокую эффективность поисковых и разведочных работ. Органическая теория, в частности, не вмещает в свои традиционные рамки все многообразие типов нефтей. Невыясненность процессов образования и закономерностей распространения УВ на Земле усиливают сложность поисковой политики. В качестве материнских пород, способных породить нефть, рассматриваются обычно обогащенные (до 1,5-2% и более) органическим веществом сапропелевого типа, при этом допускается возможность генерации УВ в породах с меньшим содержанием ОВ, а на практике нефть и газ находят в геологических струк-

турах, не удовлетворяющих хотя бы в минимальной степени критериям пород, способных генерировать нефть [315].

Выбирая в качестве объектов поиска осадочные бассейны, геологи считают, что нефть там всегда есть, так как других критериев поиска органическая теория не представляет, а в подавляющем большинстве случаев находят залежи в глубоко погруженных осадочных бассейнах. В других геотектонических зонах земной коры нефти быстро окисляются или рассеиваются. Обычно бурят огромное число скважин, а открытые месторождения все равно окупают расходы [75]. Таким образом, технология поисков все еще далека от высокой эффективности, а это означает, что существующие модели нефтегазообразования и нефтегазонакопления не обладают высоким прогнозным потенциалом.

#### **5.2.11. Заключение**

Несмотря на определенные успехи в теории и практике нефтегазовой деятельности, осадочно-миграционная концепция сужала горизонты геологии нефти и газа, создавала рамки для понимания процессов нефтегазообразования и аккумуляции УВ, ограничивала мировоззрение тех, кто занимался поиском нефти и газа. Разные подходы в рамках органической теории объединяет положение о том, что вещества, образующие нефть, проходили в своей истории биологическую стадию и на одной из стадий оказались рассеяны в осадочных бассейнах. Однако весь цикл предполагаемых преобразований, как указано в [316], не удалось смоделировать ни теоретически, ни экспериментально. Схемы формирования залежей нефти и газа представлены в самом общем виде Единой балансовой системы уравнений, служащей моделью каталитического преобразования рассеянного ОВ, пока не создано.

Органическая теория не проясняет до конца следующие аспекты всего комплекса нафтидогенеза. Отсутствие месторождений нефти и газа в самих нефтематеринских породах [231]. Наличие осадочных пород, которые при равных термодинамических условиях с другими, не являются нефтематеринскими [53]. Присутствие нефти в тех бассейнах, где согласно указанной тео-

рии не предполагается наличие нефтяного вещества. Разные уровни преобразованности ОВ и зрелости нефти в очень близких термических условиях [317]. Отсутствие микронефти в бассейнах, где есть нефть. Возможность полного выхода из нефтеобразующего слоя капель нефти. Каковы источники энергии для синтеза УВ из керогена при необходимых температурах для этого в 300-320°C, которых нет и не было в нефтегазоносных бассейнах [229]. Механизмы разрушения сложных исходных структур [104], образования отдельных компонентов и формирования месторождений, форм и движущих сил миграции [231, 318]. Недоказанность в ходе экспериментов возможности преобразования остатков растительного и животного материала в готовое нефтяное вещество [231]. Нахождение в нефти в растворенном состоянии биогенных соединений не является строгим доказательством органического ее происхождения [280]. Неравномерность распределения месторождений нефти по площади при более равномерном распространении нефтематеринских пород, наличие месторождений-гигантов и приуроченность месторождений к разломам земной коры [76]. Наличие залежей нефти в нижних частях осадочного чехла и в кристаллических породах фундамента. Термическая устойчивость нефти при температуре выше 230°C [76, 104]. Несоответствие состава нефти и ОВ, особенно соотношения S/N. Достаточно быструю восполняемость эксплуатационных запасов на месторождениях. Отсутствие надежной связи между масштабами запасов ОВ и нефти [316]. Тесную связь рудообразования и образования УВ [62]. Существование длительно действующих узлов (центров) нефтенакопления [169]. Дефицит водорода в керогене и отсутствие ясности, за счет какого источника восполняется этот дефицит при образовании нефти. Отсутствие связи между большим количеством скоплений УВ и нефтегазосборными пространствами осадочных бассейнов и их «нефтематеринских свит» по схеме: генерация, миграция, аккумуляция [319].

В работе [320] с использованием законов информатики и термодинамики на основании оценки изменения энтропии и объема информации при преобразовании исходного вещества по биогенной и абиогенной моделям

показано, что трансформация ОВ в нефть в верхней зоне осадочного слоя земной коры не реализуема, так как не соответствует общим законам развития материи, а нефть не может быть более простым веществом по сравнению с исходным.

Наличие перечисленных недостатков послужили одной из причин для выяснения роли эндогенных факторов в процессах нефтегазообразования и развития представлений о процессах формирования абиогенных нефтяных компонентов.

#### **6. Факторы, указывающие на возможность поступления из глубинных недр Земли углеводородов, образовавшихся в результате эндогенных процессов**

К обозначенным в названии факторам относится, прежде всего, наличие в земной коре субвертикальных геологических тел – участков повышенной геодинамической активности и проницаемости земной коры. Наиболее часто они представляют собой цилиндрические «трубки», имеющие промежуточные камеры с размытыми, реже четкими боковыми границами [321]. Субвертикальные зоны, являющиеся каналами для активного тепло- и массопереноса, формируются в связи с кольцевыми структурами – диапирами (всплывающими относительно легкими веществами), имеющими разные размеры и конфигурации и выраженными в рельефе или других компонентах ландшафта [322, 323]. Эндогенные кольцевые структуры и, прежде всего, те из них, которые возникают в местах тройного сочленения рифтов, выступают в роли главных каналов поступления глубинных флюидов в осадочную оболочку Земли [322].

Наиболее важными для проявления геодинамической активности являются разломы – сложнопостроенные геологические тела, имеющие различные параметры. Ширина подобных зон достигает 40 км, протяженность от 200 до 2000 км, глубина заложения – до 50 км. [53]. Под воздействием тектономагматической активности разломы могут обновляться и появляются новые трещины [324]. В случае мест сопряжения зон глубинных разломов возникают каналы, представляющие собой уходящие на большую глубину ква-

зицилиндрические объемы горных пород, обладающих повышенной проницаемостью и благоприятные для миграции больших масс флюидов и переноса эндогенной энергии [303]. В результате над активными разломами в осадочном чехле образуются проницаемые зоны [325]. Это области, где толщи осадочных пород могут подвергаться воздействию флюидов, поступающих из верхней мантии Земли. На пресечении двух и более глубинных и сверхглубинных разломов под воздействием мантийных газов создается давление, возникают «трубы дегазации». Имеются многочисленные примеры различного типа разломов и разрывных нарушений с приуроченными к ним месторождениями нефти и газа [326]. Все типы разломов являются сквозьмантийными, поэтому, как указывается в [327], под ними происходит «расщепление» мантийного вещества, обуславливающее дегазацию Земли. Она «дышит» через глубинные разломы. Исследования с применением водородометрии и метода микросейсмического зондирования в некоторых областях России (Воронежской и Волгоградской) выявили на поверхности Земли ярко выраженные кольцевые структуры, дешифрируемые даже на космических снимках, а на глубине от 700 м до 14 км и ниже отчетливо просматриваются вертикальные трубообразные блоки и каналы шириной от 0.4 до 2 км [328]. Подтверждение наличия вертикальных структур получено также в рамках геосолитонной концепции дегазации [329]. Проведение объемной сейсморазведки, гравиразведки, магниторазведки и применение тепловых методов выявило на горизонтальном сечении волнового поля ярко выраженные аномалии кольцевой формы в виде правильных концентрических окружностей. Причем кольцевые формы проявлялись не только в геофизических полях, но даже в ландшафте и растительном покрове. Особенностью вертикального разреза является увеличение площадных размеров и амплитуды тектонических разрушений снизу вверх в форме вертикального веера и наблюдается веерная форма волнового поля, расширяющегося в сторону дневной поверхности. Отметим, что солитоны – это структурно устойчивые уединенные волны, распространяющиеся в нелинейной среде.

Зоны нефтенакопления контролируются системами глубинных разломов и вертикальных каналов, уходящих корнями в мантию и обеспечивающих вертикальный поток флюидов, что подтверждается обнаруженными связями формирования залежей УВ с данным направлением массопереноса [330]. В результате все известные нефтегазоносные бассейны локализируются в единой трансглобальной системе глубинных разломов [203]. Анализ зон трещиноватости верхней коры [331] показал, что она разделена множеством трещиноватых слоев, которые простираются до глубин около 25 км, образуя сложную слоистую систему, при этом движущей силой вертикального транспорта флюидов в верхней коре являются колебательные процессы, что и дает возможность вовлекать в процесс нефтеобразования источники УВ.

Субвертикальные зоны дегазации часто рассекают осадочный чехол, в том числе и его верхнюю часть, и имеют диаметр от нескольких сот метров до 1 км и высоту в несколько км [332]. О том, что субвертикальные динамические аномалии обусловлены реальными геологическими образованиями и что существует связь нефтеносности осадочного чехла со строением земной коры и мантии убедительно свидетельствуют результаты сейсмических исследований [333]. Выявлены [308] локальные, узконаправленные потоки глубинных флюидов, разгружающихся по глубинным разломам с образованием в толщах осадочных пород огромных скоплений УВ. Нефтеподводящий разлом имеется под каждым нефтяным месторождением [42]. Подробное исследование строения и структуры нефтеподводящих каналов проведено в [334]. Связь месторождений нефти и газа с наиболее проницаемыми зонами земной коры (глубинными разломами и рифтами) общеизвестна, а без подпитки восходящими потоками сохранность залежей в течение млн. лет, как указано в [62], была бы маловероятной.

К числу свидетельств связи нефтегазонакопления с системами глубинных разломов относятся гигантские месторождения Персидского залива, находящиеся в зонах пересечения разломов разных направлений (субширотного и субмеридиального) [302]. Колоссальные запасы вязкой и тяжелой нефти

(480 млрд. м<sup>3</sup>) сосредоточены в Венесуэле в полосе длиной в 700 км, простираемой вдоль глубинного разлома, сопровождаемого тепловой аномалией [290].

Интересно отметить, что величины геологических и извлекаемых запасов нефти и газа не зависят от площади залежей и месторождений, а продолжительность эксплуатации малоразмерного месторождения может быть очень длительной. К выводу о наличии «труб дегазации», в пределах которых видны следы вертикальной миграции УВ приводит также рассмотрение распределения нефти и газа в пределах многоэтажных месторождений, причем по мере удаления от контуров «трубы» давление и содержание УВ снижаются [280].

К настоящему времени обнаружено огромное количество нефти на больших глубинах (7-8 км), в нижних слоях осадочных бассейнов и, особенно в породах фундамента [14, 42]. Суммарно промышленных нефтяных и газовых месторождений, запасы которых частично или полностью залегают в кристаллическом фундаменте, открыто уже более 450 [219]. Например, в породах фундамента и нижней части осадочного чехла Сибирской платформы обнаружены тяжелые УВ [335]. Тяжелые УВ и битум содержатся на глубине ниже 8800 м. в Кольской сверхглубокой скважине [280]. Большинство включений битума в древнейшие песчаники кристаллического щита Австралии получено из пород, возраст которых 3.46 млрд. лет, то есть в то время, когда ОВ на планете еще не существовало [336]. Большое количество вязкой нефти, расположенной в кристаллическом фундаменте земной коры, пронизанном густой сетью разломов и трещин, уже добывают в интервале глубин 4500-8100 м. [296]. Выявлена тесная генетическая связь разломов кристаллического фундамента с месторождением нефти, а о возможности вертикальной миграции нефтяных флюидов по разломам кристаллического фундамента свидетельствуют множество данных промысловых и геолого-тектонических исследований [17, 292, 337].



Кристаллический фундамент – это реальное звено, связывающее обменом веществом и энергией различные оболочки верхней литосферы (осадочный чехол, кору и верхнюю мантию) [53, 338]. Формирование крупных месторождений в осадочном чехле происходит, как считается [219], в основном за счет подтока основной массы нефти и газа из фундамента.

Проведение комплексных исследований микроэлементного состава проб битумов и керитов с использованием нейтронно-активационного метода и масс-спектрометрии [245] показало, что образование твердых углеродистых веществ связано с дегазацией кристаллизирующихся магм, которые в процессе длительного существования мантийной системы продуцируют восстановленные металлоносные флюиды, порождающие битумы и другие углеводородные скопления. Использование этих же методов и выявленное наличие РЗЭ в углеродсодержащих породах позволило заключить [339], что они формируются под влиянием глубинных флюидов, являющихся продуктами дегазации, а источником глубинных газовых эманаций, имеющих восстановленный характер, являются поступающие по каналам магмы. К признакам эндогенной природы нефти можно отнести ее металлоносность, что свидетельствует [273] о связи образования нефтидов с эволюцией земного ядра. В пользу связи происхождения нефтяных месторождений с эндогенной активностью Земли, обусловленной дегазацией жидкого ядра, свидетельствуют геохимическая характеристика нефтей по распределению в них металлов и выявленные корреляции [322]. О привносе углеродсодержащего вещества из глубины указывается в [135] на основании аномально высоких содержаний V и других металлов в черных сланцах. Содержащиеся в нефтях такие элементы, как V, Ni, Hg, S и др., свойственны мантийным структурам [224].

В кристаллических породах, содержащих нефть, УВ никак не могли мигрировать из осадочного чехла [224]. Такие геологические условия залегания нефтей (глубоко в фундаменте) не позволяют предполагать существование под ними продуцирующих осадочных горизонтов, а масштабы залежей нефти также свидетельствуют о привносе УВ из глубины [135, 273]. Поступ-

ление УВ на океаническое дно вдоль глобальной системы рифтовых зон не имеет связи с осадочными отложениями [273]. Данные, полученные при изучении дна мирового океана, демонстрируют гигантские масштабы и темпы генерации и выносы глубинных УВ локализованными потоками, что не сопоставимо с ресурсной базой осадочного чехла [189, 246].

Известна пространственная приуроченность к кольцевым структурам (всплывающим относительно легким веществам) таких гигантских скоплений УВ, как битуминозные пески Атабаски, Ромашкинское и Апшеронское нефтяные месторождения, газовые месторождения Ставрополя [323]. Данные глубинной сейсморазведки [43] позволяют обнаружить под крупными нефтяными месторождениями обширные объемные на глубине 15-20 км и вертикальные сужающиеся вниз аномалии, отображающие каналы, которые соединяют глубинные резервуары с ловушками.

Тяжелый по изотопному составу углерод компонентов нефти и газа также является признаком их глубинно-эндогенного генезиса [224]. Устойчивость высокомолекулярных УВ в верхней мантии, сосуществование с ними элементо-органических соединений и возможность прорыва потока тех и других по направлению к поверхности Земли обосновано различными аргументами и прежде всего результатами термодинамических исследований [340]. К перечисленным основным факторам, указывающим на глубинную и эндогенную нефтегазоносность, следует добавить случаи обнаружения в пределах каналов глубинного теплопереноса и скоплений нефти эманации  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ , где их концентрация в 10 000 раз превышает фоновые значения [341].

В [342] выявлено, что все нефти обнаруженные в фундаментах осадочных бассейнов различных регионов планеты, могут иметь единый или близкий генетический источник, что подтверждено сходством состава на молекулярном уровне и величинами физико-химических параметров флюидов из кристаллических фундаментов месторождений Белый Тигр, Южно-Татарского свода и Западно-Сибирского региона.

Очевидно, что процессы образования и накопления УВ в значительной мере есть следствие «газового дыхания» Земли и тесно связаны с развитием глубинных слоев планеты и с процессами дифференциации ее вещества на оболочке. Подтверждается правило Н.А. Кудрявцева [343]: сквозная миграция УВ от фундамента вверх до неглубоко залегающих горизонтов, в результате которой нефти и газ, скапливающиеся в каком-либо горизонте разреза, имеются в том или ином количестве во всех нижележащих горизонтах (хотя бы в виде следов миграции по трещинам). В многоэтажных месторождениях можно обозначить почти вертикальным (внешним) контуром «трубу дегазации», а внутри нее создается зона с восстановительным режимом, которая предохраняет мигрирующие УВ от окисления в более верхних слоях [124].

Исследования состава микроэлементов в нефтях различных регионов и из отложений различных возрастов [120, 344] показали, что для нефтей характерна одна и та же группа элементов (V, Ni, Zn, Mo, Pb и др.), содержание которых намного превышает их кларки в глинах [120]. Полученные данные позволили полагать [344], что в нефтях присутствует эндогенная составляющая.

Важнейшим фактором, указывающим на глубинное происхождение нефти и газа, является их связь с проявлениями вулканизма. По данным вулканологов на суше известно более 600 вулканов, действовавших в историческое время, а на дне Тихого океана, в частности, установлено более 10 000 вулканических конусов [345]. Существует связь накопления УВ с интенсивностью синхронных вулканогенных процессов [266], а некоторые нефтегазные провинции практически параллельны линии вулканов [346]. Родственность нефтеобразования и вулканизма проявляется в близости газонефтяных месторождений к активным вулканическим поясам [347] и цепочкам вулканотектонических структур [332]. В продуктах извержения современных вулканов фиксируется специфический набор органических соединений, происхождение которых связывают [348] с синтезом их в высокотемпературной зоне (3500-4500 м). Обнаружены полиароматические УВ (пента- и тетрацик-

лы), ванадил-порфирины, образование которых относят к проявлениям интенсивного магматизма, а не обычной трансформации биогенных молекул [348]. Анализ стерильно чистых вулканических пеплов показывает, что они содержат многокомпонентные смеси сложных органических соединений, в том числе аминокислоты [59, 298]. Таким образом, в вулканических процессах синтезируется абиогенное ОВ, не отличающееся в целом от обычного ОВ биогенной природы. Наряду с соединениями углерода во время извержений выделяются  $H_2$  и соединения серы [349]. В стерильном пепле Курильского вулкана найдены абиогенные аминокислоты, а в раскаленных до  $400^\circ C$  газовых струях, выходящих из трещин –  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  и  $H_2O$ . Все вулканы планеты ежегодно выбрасывают в среднем 10 т абиогенных органических соединений [296]. В продуктах вулканической и поствулканической гидротермальной деятельности обнаруживаются УВ и, в частности, полиароматические [53], а генерация УВ в зонах подводного вулканизма и гидротерм в значительных объемах является обычным процессом [350]. В вулканических выбросах всегда присутствуют имеющиеся в нефтях Р и S [244]. В раскаленных пеплогазовых струях УВ окисляются, двигаясь по жерлу вулканов, до  $CO_2$  и  $H_2O$ , а если подъем флюида происходит в замкнутом пространстве с постепенным снижением температуры и давления, создаются благоприятные условия для образования компонентов нефти и формирования ее скоплений и газов [59, 298]. Наблюдается тесная ассоциация вулканических пород с УВ и залежами нефти газа. В вулканических породах различных регионов мира обнаруживаются тяжелые алканы ( $C_{14} - C_{33}$ ) [335]. Всего в мире в погребенных вулканических породах разного возраста выявлено около 600 промышленных месторождений, извлекаемые запасы которых составляют более 3 млрд. т нефти и 1,5 трлн.  $m^3$  газа; в нефтегазоносных областях Мексики имеются десятки тысяч жил вулканических пород, из которых истекают нефть, мальта и асфальт, а на Сицилии разрабатываются газонефтяные месторождения, тесным кольцом опоясывающие лавовые склоны Этны [296].

Почти все месторождения нефти и газа связаны с одним и более грязевыми вулканами [332]. Это является следствием движения флюидов вверх по разрывам и разломам из-за несоизмеримого с силой тяжести градиента давления [351]. Флюидные потоки, извергающие большие количества углеводородных газов и нефти выходят на дневную поверхность в зоны, где вещества оседают и накапливаются. Корни грязевых вулканов по данным сейсморазведки лежат на глубине до 20 км и более [49]. Грязевые вулканы контролируются разломами, пространственно и генетически связаны со сверхвысокими коровыми давлениями и функционируют с участием  $H_2O$ ,  $H_2$ , битумов и углеводородных газов; с грязевыми вулканами связано большое количество нефтяных и газовых месторождений [85]. Ассоциации месторождений нефти с грязевулканическими структурами являются дополнительным свидетельством ее глубинного происхождения.

Существенная роль эндогенных факторов в процессах формирования нефтегазовых скоплений проявляется в аналогиях процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления с процессами рудообразования и формирования рудных месторождений [352], о чем свидетельствует нахождение нефти и газа в составе трансрегиональных минерагенических поясов, содержащих крупнейшие рудные районы металлов и неметаллов [203, 224]. В нефтеносных структурах обнаружены ассоциации, содержащие 2,74% Pd + Pt + Au и 5,83% Hg, не характерные для живого вещества [207]. Дополнительным фактором, обуславливающим возможность совместного отложения рудного вещества и рудонафтидов, а также формирование металлоносности нефтей, является представление об участии в эндогенных процессах элементоорганических соединений [353]. Следует подчеркнуть, что ассоциация металлов, входящих в состав нефти (V, Fe, Ni, Co и др.), связана с продуктами глубинной дегазации, разгрузка которых приурочена к зонам глубинных разломов [42].

Фундаментальные исследования в области нафтидогенеза позволяют отнести нефть и газ к полезным ископаемым, механизм образования которых

обусловлен глобальными процессами. В связи с этим выделяются две разновидности месторождений: приуроченные к краевым частям литосферных плит и связанные с процессами рифтогенеза. Рассмотрение особенностей состава нефтидов свидетельствуют о тесной вещественно-генетической связи скоплений УВ с мантией как главным поставщиком углеводородных флюидов [192]. Циклический характер накопления нефти, как указано в [197], может быть обусловлен циклическим характером геологических процессов, что вызвано периодическим отрывом от мантии суперплюмов и периодичностью астеносферных течений.

Исследования термической устойчивости УВ и других компонентов нефти показывают, что они могут существовать на больших глубинах. Термодинамические расчеты свидетельствуют, что УВ чрезвычайно устойчивы к термической диссоциации при высоких давлениях на глубине 30-300 км, а метан устойчив до глубины более 30 км [26]. Имеются данные [124, 354], полученные на основании изучения термодинамических равновесий, о том, что температуры образования нефти составляют от 150 до 700 и даже 1000°C, а высокое давление стимулирует полимеризацию и конденсацию. В пределах верхней мантии Земли, на глубинах более 60 км, в равновесной смеси в значительных количествах могут присутствовать все группы УВ, характерные для углеводородной части нефти (алканы, алкены, нафтены, арены, их «гибриды»), а на глубине более 100 км в составе равновесной системы могут существовать примеси S-содержащих соединений и смолистых структур [286]. Расчеты, выполненные методом минимизации свободной энергии Гиббса, показывают, что тяжелые и N-S-O-содержащие УВ термодинамически устойчивы в P-T-условиях верхней мантии и могут сосуществовать с неорганическими газами [289], а в сочетании с комплексом петролого-геохимических, геологических и геофизических данных свидетельствуют о существовании тяжелых и N-S-O-содержащих УВ в верхней мантии и приводят к выводу о возможности абиогенного происхождения нефтяных систем.

С помощью метода многоволнового глубинного сейсмического профилирования установлена корреляция местоположения крупных месторождений УВ, залегающих в высокотемпературных зонах, и глубинных мантийных и коровых аномальных сейсмических зон [355]. Экспериментальные геологические и геохимические исследования глубоководных частей осадочно-породных бассейнов действительно указывают на устойчивость низко- и высокомолекулярных соединений при 300-500°C [128]. Возможность синтеза УВ в абиогенной среде не ограничивается земными условиями. Многие космические объекты содержат УВ, главным образом  $\text{CH}_4$ , имеются также и полиароматические УВ [251, 290]. В атмосфере Титана обнаружены  $\text{C}_2\text{H}_n$ . Таким образом, в космосе в условиях низкого давления и в широком диапазоне температур определенная роль принадлежит органическим соединениям. Если же происходит гравитационное сжатие и повышение температуры и давления, то должны происходить полимеризация и поликонденсация.

Обнаружение нефти в древнейших кристаллических породах, куда биоструктуры попасть не могли, крупнейшие газовые месторождения, грязевой вулканизм и вулканогенные явления в целом, в процессе которых из недр Земли выносятся колоссальное количество  $\text{CH}_4$  и других соединений убедительно свидетельствуют о тесной связи нефтегазообразования и нефтегазонакопления с глобальными геодинамическими эндогенными процессами. Поэтому необходимо ответить на следующие вопросы. Что может быть источником образования абиогенных углеводородных систем, каков состав флюидных потоков, исходящих из внутренних и геосфер Земли и движущихся в направлении ее поверхности, каков характер эволюции флюидов в процессе движения и изменения термобарических и физико-химических условий их транспорта и какие реакции между компонентами флюидных систем могут привести к образованию нефтяных компонентов.

## 7. Геосферы Земли и их состав

С учетом возможного влияния эндогенных факторов и глобальных геодинамических процессов, зарождающихся в глубоких мантийных оболочках и ядре Земли, на нефтидогенез и тесной связи с ним, что было обосновано выше, зарождение и эволюцию углеводородной сферы Земли необходимо, видимо, рассматривать в тесной связи с имеющимися представлениями о зарождении, составе и эволюции геосфер. Эти представления будут изложены в данном разделе предельно кратко, лишь в той мере, в какой это необходимо для дальнейшего обоснования правомерности концепции эндогенной природы нефтяных компонентов.

Процессам дифференциации вещества Земли на оболочки предшествовали реакции образования элементов в газопылевом облаке после «Большого Взрыва». На первой стадии из кварков образовались протоны и нейтроны, а после этого сильные ядерные взаимодействия вызвали объединение протонов и нейтронов в ядра дейтерия, а затем He [356]. Так начался процесс возникновения элементов. Работал своего рода огромный гомогенный термоядерный реактор, превращающий водород в He. Из четырех ядер водорода образуется одно ядро He. Масса его несколько меньше четырех ядер водорода и это различие масс приводит к высвобождению энергии [357]. Следующими реакциями были превращение («горение») He в углерод, а из He кроме того образовались более тяжелые элементы, в частности кислород; подобным путем возникали Al, Ar, Ca, а далее образовались Mg, Si и др. [356]. «Горение» углерода и кислорода привело к образованию Mg, Na, Ne, S, P, Si, а многочисленность конкурирующих реакций сохранилась при построении более тяжелых ядер, вплоть до Fe и Ni [358]. Таким образом, источником всех химических элементов твердой Земли является термоядерное «горение» атомов первичного водорода.

Далее происходил процесс образования соединений элементов и их распределение по оболочкам Земли, при этом поведение элементов определялось не их плотностью или атомным весом, а скорее всего геохимическим сродством к кислороду (литофильные), сильным сродством к сере (халько-



фильные) и способностью существовать в виде металлической фазы (сидефильные: Fe, Ni, Co, Au, Ru, Pd) [359]. Последние погружаются в центр, а литофильные и халькофильные поднимаются выше. Литофильные (силикатная фаза: элементы Li, Na, K, Mg, Si) поднимаются выше халькофилов (сульфидная фаза: элементы Cu, Zn, Hg, Pb, Bi). Так, естественно в очень кратком виде можно представить разделение Земли на ядро, мантию и кору.

Наша планета является радиально симметричным телом и состоит из серии концентрических оболочек, плотность которых возрастает к центру, что объясняется ротационным режимом (вращением). Модель ее строения выглядит следующим образом [237]. 1. Кора (твердая литосфера) глубиной от 10 до 70 км, 2. Верхняя мантия – до 400 км, 3. Транзитная зона – от 400 до 1000 км, 4. Нижняя мантия – от 1000 до 2900 км, 5. Жидкое внешнее ядро – до 4600 км, 6. Транзитная зона – от 4600 до 5100 км и 7. Твердое внутреннее ядро – от 5100 км до 6370 км. Ядро содержит 31,4 % массы Земли, мантия – 68,1%, кора – 0,5% [359]. Внутренняя (твердая) часть ядра содержит 2% массы Земли, внешняя – 29%, а по валовому составу планета на 92% состоит из пяти элементов (O – 32, Fe – 25, Si – 14,5, Mg – 12,5 и S – 8%) [360]. По данным [361] в Земле находится Fe в количестве 35,4, O – 27,8, Mg – 17,0, Si – 12,6, S – 2,7%. Считается [362, 363], что ядро состоит преимущественно из Fe, в котором при огромном давлении (> 1 млн. бар) растворено определенное количество He, H, C, S и других восстановленных элементов, захваченных при формировании Земли. Кислород при этом исключается из-за его чрезвычайно низкой растворимости в Fe в условиях ядра. Хорошая растворимость водорода в Fe подтверждена экспериментально. При давлении > 5 ГПа атомы водорода входят в межатомное пространство Fe, в результате этого количество водорода в ядре, как указывается в [364], должно быть очень большим.

Выводы о том, что ядро состоит преимущественно из Fe, основываются на плотностных характеристиках, полученных из экспериментальных и термодинамических исследований. На основе теории термодинамики открытых

систем при сверхвысоких давлениях и современных экспериментов со статическим и ударным сжатием металлов и их соединений [365, 366] сделано два основных вывода: 1) внутреннее ядро состоит либо из Fe-Ni сплава, либо из практически чистого Fe; 2) состав внешнего ядра согласуется с физическими и химическими свойствами системы Fe-Ni с добавкой. Геофизические методы и ударноволновые эксперименты [365, 366] показали также, что плотность ядра не совпадает с экспериментально определяемой плотностью фаз металлического железа для соответствующих РТ-условий и на 10-20% меньше плотности сплава Fe-Ni. Этот «дефицит плотности» характерен как для внешнего жидкого ядра, так и для V внутреннего твердого [367]. Данное противоречие устраняют исходя из предположения, что в составе ядра Земли имеются элементы более легкие, чем Fe. Обобщение сейсмологических и геохимических данных, а также результаты экспериментального изучения привели к заключению, что ядро состоит на 80% или более из Fe, а другим компонентом является Ni [367]. В работе [360] из оценок плотностей и температур сделан вывод о том, что единственным дополнительным компонентом к Fe во внутреннем ядре является Ni (10-20%), а внешнее ядро разбавлено серой, причем ее нахождение в количестве 9-12% с небольшой примесью Ni дает хорошее совпадение с плотностью внешнего ядра.

Все имеющиеся данные указывают на необходимость «введения» в состав ядра ряда легких элементов, таких как H, C, O, Si и S. В [366] отмечено, что Si является наименее вероятным компонентом по чисто термодинамическим причинам. По геохимическим оценкам содержание S в ядре может достигать 1,8-4,1%) масс, что свидетельствует о заметной роли сульфидов Fe и Ni и важном месте системы Fe-Ni-S в проблематике состава и свойств ядра [367]. Следует заметить, что сульфиды Fe и Ni являются также ведущими сульфидными компонентами мантии Земли. Сообщается, [368] что по оценкам петрологов и геофизиков ядро состоит из 3<sup>x</sup> главных компонентов (Fe – 86%, S – 12%, Ni – 2%), и все они находятся в восстановленном состоянии. По другим данным содержание S в ядре составляет 1,8% [369]. В ядре в

целом содержится 90% Fe, а во внешнем ядре помимо Fe могут находиться Si, S и O; состав же переходного слоя между внутренним и внешним ядрами скорее всего представляет собой FeS [221]. Предложена и обоснована [366] гипотеза окисно-железного состава внешнего жидкого ядра, а состав переходного слоя между внутренним и внешним ядрами отвечает системе Fe-S. В [322] отмечается, что в жидком ядре содержатся кроме того огромные запасы H<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>S, CO и др., твердое потеряло эти газы, а наблюдаемый дефицит плотности твердого ядра может объясняться вхождением в него сульфидов. Следует отметить, что ядро, как и все геосферы, характеризуется латеральной неоднородностью состава [370], а на основе сейсмических исследований [371, 372] сложились представления об анизотропии внутреннего ядра Земли. Выявление неоднородности на поверхности ядра связывают [366] с наличием корней восходящих и нисходящих конвективных потоков в нижней мантии.

Состав верхних оболочек хорошо изучен на основе геологических данных и прямых измерений. Мантия – это силикатная оболочка Земли, расположенная между подошвой коры и поверхностью ядра на глубине ~ 2900 км [366]. Сведения о строении мантии и ее составе получены главным образом по сейсмическим наблюдениям.

Мантия состоит из трех частей (нижней, средней и верхней). Эти геосферы, а также зоны их раздела представляют собой обособленные геологические тела [373]. В мантии в целом находятся сравнительно «легкие» элементы (Si, Al, Mg, Ca и др.) [374]. Наиболее вероятное, по данным [369], содержание серы в мантии близко к 300 г/т (0,03%). Она практически «сухая», содержит всего 0,05% H<sub>2</sub>O [221]. Нижнюю мантию по элементному составу обычно сравнивают с каменными метеоритами с пятью наиболее главными элементами (O – 35, Fe – 25, Si – 18, Mg – 14, S – 2%) [361]. Эта часть мантии характеризуется повышенной латеральной неоднородностью, а вся мантия охвачена процессами массопереноса [375]. В ней существует интенсивная крупномасштабная конвекция, возбужденная эндогенным источником

[366]. Данные сейсмического «просвечивания» Земли (сейсмографии) показали, что активные процессы, формирующие структуру земной коры, зарождаются в нижней мантии на ее границе с ядром [376]. Верхняя часть мантии и кора разделены разломами на ограниченное число крупных и среднего размера относительно монолитных плит [375]. Имеются данные [377], указывающие на значительную неоднородность мантии в отношении окислительно-восстановительного режима и о присутствии в ней Fe – Ni сплавов, которые требуют очень низких значений фугитивности кислорода. Существуют также свидетельства об исключительно восстановительной обстановке древней мантии и о наличии ее реликтов среди более окисленного современного материала, указывающие на глобальные процессы окисления мантии в истории Земли, причиной чего могло быть диспропорционирование Fe в ядре и рост фугитивности кислорода в мантийных флюидах в результате поступления  $H_2O$  и  $CO_2$  [377]. Фундаментальные исследования окислительно-восстановительных процессов в мантии [378] методами фазового равновесия для измерения летучести  $O_2$  свидетельствуют о том, что современные слои верхней мантии, в основном, умеренно окислены.

Земная кора – верхний слой жесткой оболочки Земли отличается от подкорковых частей литосферы строением и химическим составом. Она на 2/3 состоит из кислых пород и на 1/3 из основных. Почти половину ее составляет кислород, на втором месте – Si, на третьем – Al. На долю O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na и K приходится 98% ее веса [359]. Земная кора – это «кислородная сфера». Интересной ее особенностью является перераспределение химических элементов в результате миграции. В одних местах они концентрируются, в других – рассеиваются [361]. Земная кора разделяется на несколько оболочек [21]. Самая верхняя – осадочный чехол и залегающие под ним метаморфизованные породы осадочного генезиса. Ниже на континентах располагается гранитная оболочка, сложенная гранитами и близкими к ним породами. Под осадочной оболочкой океанической коры гранитного слоя нет. Глубже по всему земному шару расположен базальтовый слой. На

континентах он залегает под гранитной оболочкой, а в океанах – под осадочной. Обнаружено явление тектонической расслоенности земной коры [50]. Результаты магнитотеллурических методов исследования данных глубокого бурения показывают, что кора обладает сложной слоистой структурой и представляет собой систему чередующихся жестких, сейсмически прозрачных и непрозрачных слоев. Она содержит наряду с этим значительные количества  $H_2O$  различного типа. В верхней части распространены гравитационные воды, ниже находится область химически и физически связанной воды, а на глубине свыше 30 км существование  $H_2O$  становится невозможным: она распадается на  $H_2$  и  $O_2$  [208].

По химической характеристике флюидно-газовой фазы земная кора и верхняя мантия могут быть подразделены на два слоя – две геосферы [124]. Одна из них (верхняя) – от поверхности до глубины от одного до нескольких км включает в себя значительную часть осадочной оболочки и может быть названа оксисферой. Она характеризуется окислительным или нейтральным режимом по флюидно-газовой фазе. Ниже, вероятно, до глубины 150 км, в низах коры и в верхней мантии располагается редуктосфера. Она характеризуется восстановительной средой и содержит много  $H_2$ ,  $CH_4$ , др. УВ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $N_2$  и  $H_2S$ .

В [363] предложено деление геосфер по признаку окисленности-восстановленности. В соответствии с этим на самых ранних этапах формирования земли все эндогенные процессы протекали в восстановительных условиях, поэтому произошло разделение элементов и концентрирование их в двух контрастных средах: существенно кислородной силикатной – оксидной оболочке протяженностью 3000 км и восстановительным металлическим ядром протяженностью 3500 км. Подтверждением этому служат геофизические данные о скачке плотности на границе литосферы и ядра, подчеркивающие резкое вещественное различие кислородной силикатной сферы и металлической (восстановленной).

В целом, эволюция окислительно-восстановительного состояния планетарного вещества направлена в сторону повышения потенциала  $O_2$  и увеличения долей  $H_2O$  и  $CO_2$  по отношению к  $CH_4$ ,  $CO$  и  $H_2$  [378]. С этими процессами в истории Земли тесно связано формирование ее атмосферы. Наибольшую роль в них сыграла деятельность растительности. Перерождение атмосферы под влиянием фотосинтеза и появление свободного кислорода меняло ее взаимодействие с твердыми оболочками Земли. Постепенно на первый план выходили реакции окисления  $Fe^{2+}$  до  $Fe^{3+}$  и образование карбонатов [208]. Более 3 млрд. лет тому назад атмосфера Земли была бескислородной и состояла, в основном, из  $CO_2$ , а зеленые растения появились 2,0-2,2 млрд. лет тому назад, и за это время они практически очистили атмосферу от  $CO_2$  (до  $\sim 0,03\%$ ) и насытили ее кислородом [208, 361]. Считается [350], что комплекс кислородного фотосинтеза уже развился около 3,5 млрд. лет назад. Наряду с этими мнениями опубликовано достаточно много данных о том, что 1-1,8 млрд. лет назад Земля все еще имела восстановительную атмосферу, которая помимо  $H_2$  включала  $CO$  и  $CO_2$ , а содержание  $O_2$  находилось на уровне 0,001 от современного ее содержания в атмосфере [322, 374, 379-381]. Трансформация и преобразование кислородной оболочки привели к формированию существенно окисленных C- и H-содержащих систем и на этой основе образовалась кислородно-водно-азотная атмосфера Земли [363].

Наиболее важным из изложенного для выявления связи с концепцией эндогенного происхождения нефтегазовых систем следует считать наличие в ядре более легких, чем Fe и Ni элементов (прежде всего S), анизотропию геосфер, их латеральную неоднородность по составу, ярко выраженный восстановительный характер глубинных частей Земли и усиление окислительной обстановки в направлении к поверхности. Последнее обстоятельство должно изменять соотношение окисленных и восстановленных форм элементов, входящих в состав пород и флюидов, транспортируемых из недр планеты.

Остановимся далее более подробно на данных о дегазации Земли, ее масштабах, составе флюидов и их эволюции в процессе вертикальных восхождений.

## **8. Состав флюидов и их эволюция**

Флюиды как мощный транспортный фактор и геохимический реагент играют одну из главенствующих ролей в процессах преобразования геологической материи. Прерыво-непрерывное выделение флюидной компоненты из недр Земли объединяется понятием «глобальная дегазация Земли». На фоне монотонной общепланетарной дегазации проявляются импульсы интенсивной дегазации жидкого ядра Земли (плюмы) [382]. Восходящие легкие газы формируют в твердой фазе пористость с высоким внутренним давлением, накоплением легких газов и их восходящее движение [383]. Флюидный поток эволюционирует в недрах Земли, находясь в температурном равновесии с вмещающими породами и проходя через несколько геохимических барьеров, на которых могут происходить изменение компонентного состава и фазовые переходы газ – жидкость. В твердофазной (по сейсмическим данным) мантии и земной коре существует квазижидкая дискретная в пространстве и во времени часть глобальной магмофлюидодинамической системы, которая участвует в дегазации Земли [384]. Дегазационные процессы выносят из мантии в земную кору в распыленном виде большинство химических элементов [385].

Дегазация Земли началась с момента зарождения Земли как планеты, продолжается и сейчас, а наиболее дегазирующими из слагающих Землю современных геосфер являются, по-видимому, жидкие геосферы, в том числе внешнее ядро [386]. Одним из мощных источников энергии, обеспечивающих дегазацию в виде разогретых струй (плюмов), прожигающих литосферные плиты, является трение на границе внутреннего и внешнего ядер и на границе последнего и мантии [375, 382, 387]. Отделение флюидов обусловлено, таким образом, динамической неустойчивостью ядра. Пока Земля обладает достаточным по размерам внешним жидким ядром, будет существовать

и стационарный тепловой поток к ее поверхности, поддерживающий глубокую температурную переработку исходного вещества, перевод его во флюидную форму и дренаж нагретых флюидных продуктов с выносом во внешние части Земли [387]. В процессе транспорта перегретого вещества существенная роль принадлежит дренажным каналам – термически разуплотненным флюидоводам [388]. Основными дренажными системами при дегазации глубинных сфер являются проницаемые зоны глубинных разломов [345]. Процесс перемещения флюида с физически растворенными газами вверх может сопровождаться активным выделением газов вследствие падения давления.

Флюид ядра Земли имеет углеводородно-неорганический состав; углеводородная ветвь включает элементоорганические соединения, а неорганическая – различные металлокомплексы [389]. Взаимодействие флюидных веществ сопровождается проявлением химических транспортных реакций – образованием подвижных в газовых и жидких средах простых и сложных соединений и переносом их из одной температурной зоны в другую, при этом летучие компоненты выполняют роль лигандов [390]. Большой вклад в теоретические представления о закономерностях перемещения флюидных масс внесли работы [318, 350, 391, 392]. Основные закономерности фазовой дифференциации восходящего потока рассмотрены в [318]. Разработаны физико-математические модели, позволяющие описывать процесс фазовой дифференциации и формирования залежей, при этом утверждается, что первичное состояние потока – это однофазный сверхкритический флюид. При попадании потока в соответствующие термобарические условия происходит сепарация на газовую и жидкую фазу, предполагается наличие трех типов миграции. Однако никаких подходов к решению вопроса о химической эволюции флюидов в нефтяное вещество в [318] не содержится. Ключевая роль в эндогенных процессах в работах [350, 391, 392] отводится различиям между конденсированным и газообразным состоянием и фазовым переходом «газ-жидкость». Отсутствие межмолекулярных связей в газообразных соединениях создает благоприятные условия для диффузного перемещения в сплошных



средах. Молекулярная диффузия происходит при наличии градиентов давления, концентрации, температуры, а также полей внешних сил. Вытеснение газообразных соединений в вышележащие горизонты становится энергетически выгодным процессом. В свою очередь насыщенные летучими компонентами расплавы становятся динамически активными и способными к внедрению в определенные породы. Расплавная фаза облегчает миграцию газообразных компонентов, магма становится путем преимущественного перемещения газообразных соединений. Однако никаких подходов к решению вопроса и химической эволюции флюидов в нефтяное вещество указанные работы не содержат. Глубинные флюиды в целом представляют собой сложные многокомпонентные системы, транспортирующие в своем составе широкий круг элементов как литофильной, халькофильной, так и сидерофильной групп, а присутствие металлов во флюидах обусловлено их комплексами с органическими лигандами [338].

Имеется огромное количество работ, в которых убедительно доказано, что в глубоких недрах существуют колоссальные запасы  $H_2$  и  $C$ . Подавляющая часть  $C$  поступает в виде  $CH_4$  из нижней коры, где он накапливался в течение всей истории Земли, а в ядре за это время скопилось гигантское количество  $H_2$  [269]. Он был захоронен в ядре на стадии аккреции планеты и является в настоящее время одним из превалирующих компонентов внешнего ядра [357]. Фактом, указывающим на поступление глубинного  $H_2$ , является увеличение его концентрации в рассеянных газах горных пород вниз по разрезу, а в базальных слоях разреза содержание  $H_2$  достигает до 90% [393]. В залежах нефти он практически отсутствует, а в нефтегазоносных областях противоречие  $CH_4$  и  $H_2$ , очевидно связано с тем, что последний расходуется на образование УВ. Предполагается [30], что «центр» Земли содержит 95%  $H_2$ , захваченного при ее образовании, а вынос мантийного  $H_2$  составляет 1,3 млрд.  $m^3/g$ , причем он может постоянно генерироваться в результате глубинных процессов конверсии  $CH_4$  при температурах 800-1200°C.

Если термогравитационную конвекцию в ядре можно уподобить кипению в опытах (ячейках) Бенара, то, как указывается в [394], в случае справедливости этого последствием должно быть неравномерное распределения  $H_2$  и других легких газов по сферической поверхности внешнего ядра. Диффузия  $H_2$  в верхние геосферы Земли, по-видимому, происходит, таким образом, пространственно неравномерно через всю мантию. Это явление, характерное для транспорта газов и прежде всего  $H_2$ , должно существенно влиять на пространственное расположение нефтяных и газовых залежей.

Все имеющиеся к настоящему времени данные убедительно свидетельствуют, что основными химическими элементами, идущими из земных глубин к поверхности в процессе дегазации планеты являются  $H_2$  и  $C$  (главным образом в виде  $CH_4$ ) [395]. Истечение  $H_2$  и  $CH_4$  на глубинных разломах является наиболее убедительным доказательством происходящих процессов дегазации. Поступление из осадочного слоя в этих случаях исключено, так как осадки практически отсутствуют [280]. Ежегодно в процессе дегазации планеты выделяется  $1-2 \cdot 10^{12}$  трлн.  $m^3$   $CH_4$  [23, 283].

Поступающие из недр Земли эндогенные флюиды уже на ранних стадиях ее развития были в значительной степени богаты углеродом, и он выносился из недр в виде  $C^\circ$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  и  $CO_2$ , но при этом количество углерода было в 4-5 раз меньше чем  $H_2$  [396]. При этом  $H_2$  и  $CH_4$  составляют большую часть глубинных флюидов и обеспечивают их восстановительный характер [397]. Помимо указанных газовых компонентов во флюидах имеются  $N_2$ ,  $He$  и др. газы, но в реальной диффузии наиболее активным считается восходящий поток  $H_2$  и  $He$  [383]. Расчеты [398] показали, что наибольшей энергетической емкостью обладает  $H_2$ , так как приращение его энтальпии с глубиной на порядок выше остальных газов, при этом в процессе взаимодействия его с относительно окисленными породами он должен генерировать воду. Обнаружение высокого коэффициента корреляции (0,734) между  $He$  и  $CH_4$  в газах месторождения Белый Тигр однозначно указывает на глубинность их источников [397]. Газы по уменьшению плотности располагаются в ряд:  $N_2 >$

$\text{CH}_4 > \text{He} > \text{H}_2$ , в соответствии с чем «подъемная сила», необходимая для подъема плюма уменьшается в противоположном ряду, а имеющийся в восстановленных флюидах  $\text{CO}$ , как показывают расчеты, по своим физическим и термодинамическим показателям близок к  $\text{N}_2$  [374]. Таким образом, ключевая роль в «прожигании» кислородсодержащей мантии принадлежит преимущественно водородной составляющей.

Помимо указанных выше компонентов газовых флюидов в их составе может присутствовать сера, что вполне согласуется с представлениями о ней как о дополнительном элементе к Fe и Ni в ядре. По данным [382, 399] сера входит в некоторые типы флюидов, в результате наряду с «водородно-углеродными» существуют «водородно-сернистые». Такая неоднородность состава флюидов может быть связана с анизотропией ядра и латеральной неоднородностью поверхностей его и мантии (см. выше), то есть наследует черты всех предыдущих геосфер. Кроме такого характера неоднородностей состава флюидов выявлена более локальная, проявляющаяся в градиенте концентрации многих химических элементов флюида внутри (по диаметру) «трубы дегазации» (геосолитона) [329]. Полный комплексный анализ по 40 химическим соединениям углеводородного ряда и 40 микроэлементам показал, что содержание  $\text{CH}_4$  в районе осевой части превышает фоновое значение в 70, He – в 40,  $\text{H}_2$  – в 39 раз. Следует отметить, что совместно высокие содержания He,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  однозначно указывают [329] на глубинное происхождение последнего. Анализ углеводородных структур от  $\text{CH}_4$  до ароматических и высокомолекулярных общим числом 60 показал кроме того, что весь их ряд транспортируется с больших глубин по геосолитонной трубе вместе с газами и в газообразной форме. Содержание микроэлементов (Mn, Co, Hg, Ni, Ba, P, Mo, Zr, Li, и др.) превышает фоновое значение более, чем в 2-3 раза. Многие из них являются сопровождающими нефть и газ.

Рассмотрим далее, какими закономерностями характеризуются процессы перемещения флюидов и их эволюция. Прежде всего следует отметить, что молекулы  $\text{CH}_4$ , обладающие малыми геометрическими размерами, спо-

способны перемещаться также как и  $H_2$  на достаточно большие расстояния и накапливаться в ловушках. Это должно быть особо характерно для флюидов, в составе которых отсутствуют компоненты, способные реагировать с  $CH_4$ . В процессе развития магматических очагов происходит непрерывное порождение огромного количества  $CH_4$ , что в значительной мере обусловлено подтоком  $H_2$  из ядра [400]. При высоком давлении температура диссоциации  $CH_4$  высока и термобарический режим в мантии позволяет существовать ему на глубинах в несколько сотен км, а при выходе части флюида в атмосферу  $CH_4$  может превращаться в  $H_2O$  и  $CO_2$  [346].

Там, где газ прокладывает дорогу через твердые породы, количество кислорода, которое находится на поверхности газопроводящих трещин, ограничено и когда оно исчерпывается, дальнейшего окисления вдоль путей миграции не происходит [26]. Метан действительно обнаруживается на большой глубине во многих регионах. Таким образом,  $CH_4$  в большом количестве мигрирующий вверх, существенно защищен от окисления на пути движения, хотя небольшое количество его в условиях химического равновесия с породами должно быть окислено до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Квота углерода, выносимого из высокотемпературных зон в форме  $CH_4$  абсолютно преобладает над квотой углерода, выносимого в форме  $CO_2$  [380]. Из мантии Земли в атмосферу и воды Мирового океана ежегодно поступает  $\sim 2,0 \cdot 10^{14}$  г углерода, фиксированного исключительно в углеродистых газах, при этом соотношение между углеродом, поступающим из ОВ осадочных пород, и углеродом, фиксированным за то же время в углеродистых газах, генетически связанных с высокотемпературными областями Земли, составляет 1:800 [380].

Преобладание  $CH_4$  и  $H_2$  во флюидах и низкие значения фугитивности кислорода могли быть характерны не только для ранних этапов формирования мантии, но и являются реальностью для глубинных слоев верхней мантии в настоящее время. Современные слои верхней мантии умеренно окислены и содержат определенное количество  $CO_2$  и  $H_2O$  [378]. Водород, диффундируя в атомарном или молекулярном состоянии при температуре ниже

600°С также образует  $H_2O$  [395]. Имеются геохимические свидетельства существования в верхней мантии частей с высокими концентрациями  $CH_4$  и  $H_2$  и достаточно широкой вариацией их соотношений с  $CO_2$  и  $H_2O$  [378]. Поэтому можно выделить два типа высокоуглеродистых эндогенных флюидных систем – окисленные и восстановленные и принадлежащие к единому генетическому мантийному типу флюидов [401]. В первом случае эндогенный С превалирует в составе  $CO_2$ , а в результате взаимодействия восстановленных систем со структурами, содержащими большое количество кислорода (силикаты) может развиваться процесс окисления  $CO$  и  $CH_4$  с образованием далее  $CO_2$  и карбонатитов. Если восстановленный флюид быстро поступает из мантии в кору, то он не претерпевает существенного окисления.

Водород как достаточно активный химический элемент расходуется на образование  $H_2O$  и в других химических реакциях. На основании того, что он является одним из преобладающих компонентов флюидов (с глубиной его количество увеличивается) и результатов использования метода водородометрии сделан вывод [328], что каналы дегазации могут рассматриваться как водородоводы. Исследования взаимодействия  $H_2$  и С при высоких давлениях в восстановительных условиях в составе Fe-содержащего и восстановленного силикатного расплава [402, 403] показали, что в обоих случаях  $H_2$  и С «растворяются» как в виде окисленных ( $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $CO_3^{2-}$ ), так и восстановленных ( $H_2$ ,  $CH_4$ , С, Si-C) формах, а их соотношение зависит от величины летучести кислорода. При низких ее значениях «растворимость»  $H_2$  в виде  $OH^-$  и  $H_2O$  незначительна, а «растворимость» С в виде  $CH_4$  возрастает.

Состав газовых флюидов, выходящих из глубин Земли, не исчерпывается нахождением в них  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , N, He. Как уже указывалось выше, в их состав входят сера, серо- и металлосодержащие компоненты. Сера, благодаря своим свойствам, обеспечивает образование сульфидных руд с громадной сосредоточенностью в них Re. Звеном связи с сульфидным рудообразованием служат флюиды, содержащие  $H_2S$  и рудные металлы, выносимые из ядра [404]. Сульфиды прочих рудных элементов (Zn, Pb, Cu и др.)

также образуются за счет взаимодействия с выносимой из мантии серой [221]. Она является обязательным компонентом флюидов (в виде  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  или  $\text{S}^\circ$ ) и, по-мнению многих исследователей [340, 341, 405-411] придает флюидам сернистый и нередко [412] высокосернистый характер. При этом между S-содержащими компонентами в процессе эвакуации могут происходить реакции взаимодействия. Равновесие реакций  $\text{SO}_2$  с  $\text{H}_2\text{S}$ , также как и с  $\text{H}_2\text{O}$ , при понижении температуры в процессе подъема флюида смещается с образованием  $\text{H}_2$  и  $\text{S}^\circ$  [42].

Некоторые восходящие плюмы и супер-плюмы изначально специализированы на перенос C и S, на базе которых формируются карбонатные магмы и скопления сульфидов, а так как C и  $\text{H}_2$  обладают большим сродством к кислороду из минералов мантии, сера накапливается в остаточном флюиде, образуя сульфиды [405].

По данным [407] содержание серы в ядре и мантии существенно выше, чем C и  $\text{H}_2$ , а перемещаясь в материал плюма, содержание ее возрастает в сравнении с ядром на ~ 50%. Очевидно, причиной этого, также как и образования огромного количества сульфидных руд является ее высокая подвижность и окисляющая способность [408]. Видимо, поливалентность и пластичность S-содержащего компонента флюидов позволяет сере выполнять важные геохимические функции, не ограничиваясь образованием сульфидных руд. По мере усиления окислительной обстановки при вертикальном движении флюида в S-содержащем компоненте должно происходить превращение:  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^\circ \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

Транзитный перенос C,  $\text{H}_2$  и серы обусловлен высокой способностью железных расплавов растворять эти элементы. В процессе взаимодействия с окисленными системами происходит инверсия флюидного режима с восстановленного на в той или иной мере окисленный с сохранением первоначальной элементной основы [363]. При этом соотношения элементов, находящихся в разной степени окисления ( $\text{CH}_4/\text{CO}/\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^\circ/\text{SO}_2$ ), должны изменяться в сторону окисленного состояния.

Характер эволюции смесей C – H – S позволяет рассматривать их как систему, развивающуюся достаточно автономно. Вместе с тем имеется достаточно много сведений о том, что флюидный поток, содержащий C, H<sub>2</sub> и S, вовлекает в свой состав и транспортирует в направлении к поверхности Земли разнообразные металлы (V, Ni, Cr, Mg, Co, Cu, Zn, Fe и др.) [16, 42, 203, 269, 289, 340, 353, 405, 407, 413]. По данным [16, 289, 340, 343, 353] существует большая вероятность образования в восстановительных глубинных условиях металлоорганических соединений, так как практически все элементы потенциально способны образовывать химические связи с углеродом [353]. Имеющиеся в восстановительных условиях CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO и др. могут принимать непосредственное участие в образовании металлоорганических соединений и комплексов. Устойчивость металлосодержащих структур уменьшается с уменьшением глубины нахождения и усилением окислительной обстановки [353]. В процессе перемещения плюма в верхние горизонты может происходить его обогащение некоторыми металлами в сравнении с ядром и мантией [407], при этом соотношение количеств одних металлов к другим изменяется [16, 289]. Проведение комплексных исследований микроэлементного состава проб твердых углеродистых веществ с использованием нейтронно-активационного метода и масс-спектрометрии [245] показало, что их образование связано с дегазацией кристаллизующихся магм, которые в процессе длительного существования мантийной системы продуцируют восстановленные металлоносные флюиды. По-мнению [42], металлы в составе тех или иных флюидов могут выступать как катализаторы синтеза нефти, залежи которой также, как руд, солей и серы являются продуктами эндогенной дифференциации вещества Земли. Дегазация ее является необходимой предпосылкой для формирования как рудных, так и углеводородных залежей. Имеющиеся взаимопересечения рудных и нефтегазовых областей указывают на принципиальную общность процессов рудо- и нефтеобразования. Неравномерность углеводородной дегазации, наглядно проявляющаяся в периодичности извержений и деятельности грязевых вулканов, сопровождаю-

щихся выделением сотен млн м<sup>3</sup> СН<sub>4</sub>, а также нефти и подземных вод – это фундаментальная закономерность эволюции Земли. С процессами периодической ее дегазации вдоль активных геодинамических зон и подъема глубинных флюидов связывается восстановление притоков на «старых» месторождениях УВ [414, 415].

В связи с предположениями об образовании абиогенных нефтегазовых систем в процессе эволюции флюидов, исходящих из глубинных зон Земли, возникает необходимость ответить на вопрос, в результате протекания каких реакций и между какими компонентами, входящими во флюидный комплекс, могли образоваться нефтяные системы. Прежде всего, следует убедиться, возможно ли с точки зрения термодинамики возникновение и существование углеводородных систем, состоящих из широкого спектра соединений по молекулярной массе и химическому составу, в глубинных РТ-условиях.

### **9. Термодинамическое обоснование возможности абиогенного происхождения нефтегазовых систем**

Прежде всего необходимо заметить, что при реализации обратимых химических реакций, инициируемых тепловой энергией, образование УВ из ОВ при температуре до 100°С, как это допускается биогенной концепцией, термодинамически не выгодно [416], а образование нефти в целом не укладывается в равновесную термодинамическую модель преобразования ОВ [61]. В осадочном слое Земли в состоянии равновесия с породами может находиться, в основном, СН<sub>4</sub> [286]. Легкие УВ устойчивы во всем интервале РТ-условий от верхов земной коры до основания верхней мантии, а предел устойчивости такого компонента газовых флюидов как Н<sub>2</sub>С находится вплоть до 4000 К и 2000 кбар [417].

Определение равновесного состава УВ для индивидуальных соединений от СН<sub>4</sub> до эйкозана было выполнено в [418] с использованием уравнения состояния для сверхвысоких давлений и температур (близких и превосходящих критические). Изменение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta GT^\circ$  системы определялось при этом по аддитивно-групповому методу. Результа-



ты этого исследования свидетельствуют, что начиная с глубины 50 км и глубже, средняя молекулярная масса жидких компонентов резко возрастает. На уровне 450 км достигается максимум, а глубже начинается процесс ее уменьшения. Тяжелые УВ (от  $C_5$  до  $C_{20}$  включительно) могут находиться в границах глубин 300-550 км, а с увеличением давления и температуры больше определенных границ содержание тяжелых алканов начинает снижаться. Относительное изобилие *n*-алканов и их изомеров в нефти отвечает, как показано в [28], соотношению их термодинамических потенциалов при РТ-условиях верхней мантии. Величины свободных энергий ароматических УВ при 200°C и выше становятся ниже таковых величин для и высокомолекулярных метановых соединений [86], таким образом, вероятность образования и существования тех и других соединений примерно одинакова. В [74] сообщается, что образование тяжелых УВ требует условий высоких температур и давлений, при которых  $CH_4$  становится менее устойчивым. Вычисленные равновесные групповые составы углеводородных систем для глубин ниже 60 км (в пределах верхней мантии) показывают [286], что в равновесном составе в значительных количествах могут присутствовать все группы УВ (алканы, алкены, нафтены, арены и их «гибриды»), а на глубине более 100 км в составе равновесной смеси могут существовать примеси S-содержащих смолистых веществ.

Относительно изменения концентраций пристана и фитана выяснено [419], что оно обусловлено во многом термодинамическими закономерностями нефтяного пласта, а не окислитель-восстановительной обстановкой, как это следует из биогенной концепции.

Выполнение специальной программы исследований по определению равновесного состава углеводородных систем для высоких температур и давлений ( $T^{\circ}C \leq 2327$ ,  $P \leq 228$  кбар) методом минимизации свободной энергии Гиббса [340, 420] с помощью программного комплекса «селектор» подтвердило выводы, сделанные расчетом термодинамических моделей системы С – Н методом констант равновесия [286, 354, 421], о возможности термодина-

мической устойчивости тяжелых УВ в верхней мантии и  $\text{CH}_4$  в литосфере, а также о том, что молекулярная масса термодинамически равновесных УВ должна увеличиваться с ростом температур и давлений. В работе [422] показано, что устойчивые тяжелые УВ верхней мантии в случае равновесного подъема разлагаются в узкой зоне астеносферы на  $\text{CH}_4$  с его ближайшими гомологами и твердый углерод, в случае же метастабильного подъема тяжелые УВ могут пересекать зону энергетического максимума без разложения и детонации. Возможность выноса устойчивых тяжелых УВ, связанных с глубинным магматизмом, и их привнос в метастабильном состоянии подтвержден в исследовании [423]. С использованием расширенного списка потенциально возможных УВ, находящихся в полном и метастабильном равновесии, а также внутрисогласованных данных, включающих изобарно-изотермический потенциал, энтальпию образования из элементов, энтропию в стандартном состоянии (298,15 К, 0.1 МПа) и молекулярные объем и массу, система исследовалась в [424] по трем геобаротермам. Определялись равновесные составы УВ при исходных соотношениях Н/С (в пределах  $1 \leq \text{H/C} \leq 4$ ). Результаты позволили объяснить с достаточным приближением феномен равновесного и метастабильного существования тяжелых УВ в земной коре и верхней мантии, а также подтвердить вывод о том, что молекулярная масса термодинамически равновесных УВ в верхней мантии растет с глубиной. Термодинамические исследования [335, 340, 425] показали также, что тяжелые УВ термобароустойчивы в верхней мантии и сосуществуют с устойчивыми элементоорганическими, в том числе N-, S-, O-органическими соединениями и неорганическими газами. Кроме того обоснована возможность прорыва этих смесей по глубинным разломам в направлении к поверхности Земли. Исследование термодинамической модели системы C – H – N – O – S, в списке потенциально возможных компонентов которой насчитывалось 248 компонентов, находящихся в равновесии (среди них органические газы, алкапы, алкекы, алкадиены, алкины, нафтенy, арены, а также и N-, S-, O-органические соединения в количестве 27, 28, 32 соответственно) с исполь-

зованием метода минимизации свободной энергии Гиббса убедительно подтвердило термодинамическую устойчивость данной системы в РТ-условиях верхней мантии и возможность сосуществования с неорганическими газами [289, 426-428].

Экспериментальные работы при температурах 350°C и давлении 20-40 МПа со смесями УВ в автоклавах также показали их высокую стабильность [192]. Кроме того, эксперименты, выполненные при температурах до 1700°C и давлении до 65 кбар [354] выявили, что высокое давление при таких температурах не только подавляет деструкцию УВ, но стимулирует их циклизацию, полимеризацию и конденсацию. Следует отметить, что образование залежей нефти из легких УВ в соответствии с термодинамическими законами должно протекать с выделением тепла, что и проявляется, видимо, в виде тепловых положительных аномалий температуры над залежами [429]. Известно термодинамическое исследование реальных нефтей (8 нефтей Томской области) с целью определения температур их образования [288]. При этом применялись подходы, описанные в [286, 354, 421]. Определялись энтальпия образования, летучесть при соответствующих температурах и давлениях и коэффициент активности отдельных компонентов нефти. Вычисленные в ходе исследования температуры образования для изомеров алканов  $C_7$ , в частности, составили от 420 до 1700°C. Таким образом, геохимические, термодинамические и экспериментальные данные находятся в согласии и свидетельствуют об устойчивости различных типов компонентов нефти в РТ-условиях верхней мантии, что подтверждает обоснованность представлений об эндогенном происхождении нефтяных структур.

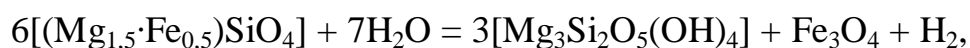
## **10. Варианты гипотез абиогенного происхождения нефти и газа**

Нефть содержит помимо углерода и водорода широкий спектр элементов в концентрациях, не свойственных биоструктурам, что является косвенным указанием на участие в ее образовании процессов дегазации Земли, сопровождающихся выносом из глубин целого ряда входящих в состав нефти

элементов. Можно полагать, что абиогенная нефть образуется в результате преобразований глубинных флюидов (их эволюции) благодаря взаимодействию компонентов флюидов между собой и с окружающими породами при восхождении к поверхности Земли. Характерное для нефти высокое содержание водорода уже давно, со времен Д.И.Менделеева, приводило к выводу, что главные ее компоненты образуются в резко восстановительной обстановке, в глубине геосфер, где концентрация  $H_2$  и  $CH_4$  наиболее высока, а  $O_2$  – напротив низка. При этом нефтенакпление представляется [430] как сравнительно небольшое по своим масштабам явление, уступающее общему процессу дегазации во многие тысячи раз. Как считают авторы книги [318], модель нефтегенеза, основанная на преобразовании  $CH_4$  (конденсационная), предполагает образование залежей только в случае «холодного» варианта дегазации, так как в зонах с высокими температурами возможно образование  $CO_2$  и  $H_2O$ . Именно этим объясняется [318] имеющийся «антагонизм» между вулканической деятельностью и образованием крупномасштабных скоплений нефти и газа. По-видимому, в таких зонах должна быть высокая скорость подъема потока, позволяющая достичь слоев с окислительной обстановкой.

В ходе формирования представлений об абиогенном образовании УВ и нефти предложено несколько его вариантов. Одну из групп вариантов, объединяет признание в качестве исходного материала нефти  $CH_4$ , поступающего из глубинных недр. При этом допускается дополнительное его образование в процессе движения глубинного флюида через геосферы. Предполагается, в частности, протекание процесса взаимодействия  $C$  с  $H_2O$  по реакции:  $3C + 2H_2O = 2CO + CH_4$  [42]. Другим возможным направлением генерации  $CH_4$  с участием  $H_2O$  считается его образование в низах океанической коры за счет гидратации железосодержащих пород основного состава морскими водами, содержащими растворенный  $CO_2$  по предполагаемой реакции:  $4Fe_2SiO_4 + 12Mg_2SiO_4 + 18H_2O + CO_2 \rightarrow Mg_6[SiO_{10}](OH)_8 + 4Fe_2O_3 + CH_4\uparrow + 144,6$  ккал/моль [49]. Масштабы этого процесса оцениваются в 10 млн. т  $CH_4$  ( $109$  м<sup>3</sup>) в год. Примыкающая к этой позиций схема [431] взаимодействия магма-

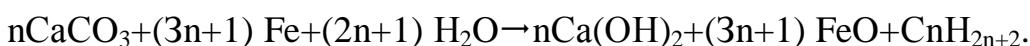
тогенных флюидов при их фильтрации через толщи пород литосферы сводится к реакции:  $9\text{MgSiO}_4 + 6\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 14\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 6\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CH}_4\uparrow$ . Эта же схема, включающая воздействие  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  на железистые оливины, приведена в [432]. Другая группа гипотез связывает образование  $\text{CH}_4$  и других УВ с процессами серпентинизации. Они представляют собой гидратацию силикатов мантии, среди которых преобладают оливин и пироксены [433]. При температуре ниже  $450^\circ\text{C}$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  эти минералы превращаются во вторичные минералы, содержащие в кристаллической решетке гидроксильную группу. Существуют 2 разновидности данного процесса. Одна осуществляется в поверхностных окислительных условиях за счет грунтовых или морских вод, а другой тип серпентинизации (глубинный) – протекание в восстановительной обстановке. Предполагается, что вода в этом случае поставляется процессом Фишера-Тропша. Распределение углеводородных компонентов в гидротермальных отложениях Срединно-Атлантического хребта показывает, что в местах современной гидротермальной серпентинизации ультраосновных пород океанической коры идет процесс образования широкой гаммы УВ от  $\text{CH}_4$  до высокомолекулярных структур различного строения, включая типичные нефтяные компоненты, при отсутствии ОВ осадочных отложений [257]. В общем виде серпентинизацию в зонах тектонического нарушения сплошности океанической коры под воздействием морской воды, проникающей в породы верхней мантии, выражают схемами:



Как видно, в качестве завершающей стадии является реакция Фишера-Тропша, играющая как и в случае, описанном выше, важную роль. Правильность предположения о протекании этой реакции в геосферах будет рассмотрена ниже. Генерация  $\text{CH}_4$  в серпентинитовом слое океанической коры

достигает по данным [42] величины, равной 6,5 млн. т в год. Предполагается [436, 437] кроме того бактериальное генерирование  $\text{CH}_4$  из  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  с дальнейшим преобразованием его в нефтяные УВ. Окисление  $\text{H}_2$  в  $\text{CH}_4$  происходит под воздействием акцепторов электронов ( $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ) [437]. Предложен [225, 438] вариант, когда исходным веществом для образования  $\text{CH}_4$  выступают кислотные компоненты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ , карбонаты), разлагающиеся под воздействием  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ ).

Перспективной для раскрытия механизма генерирования УВ является серия работ [439-441], в которых при РТ-условиях верхней мантии показана возможность образования смеси легких УВ, сходной по своему составу с углеводородной частью природного газа. В аппаратах, позволяющих создать высокие термобарические параметры флюида, доказано [441] протекание реакции образования смеси УВ, соответствующей указанному составу:



Получены кроме того данные о влиянии природы донора углерода ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{C}$ ) на соотношение компонентов в получаемой смеси.

Несмотря на то, что в перечисленных выше исследованиях показана возможность образования УВ, последние оказываются лишь легкими УВ с низкой молекулярной массой. Каким же образом может происходить дальнейшая их конденсация в более высокомолекулярные структуры и в конечном итоге в нефтяные УВ. По-мнению, изложенному в [400],  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  могут превращаться в тяжелые УВ, вовлекаясь в окислительные реакции. Механизм такого процесса на больших глубинах (в мантии Земли) в условиях очень высоких температур заключается, как предполагается в работах [21, 72, 343], в образовании углеводородных радикалов  $\cdot=\text{CH}$ ,  $\cdot-\text{CH}_2$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ , которые при движении вверх по разломам образуют более сложные структуры. Такой путь более вероятен, чем синтез из  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , предполагаемый в [434, 435] (см. выше), так как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в условиях верхней мантии должны быть довольно устойчивы, поскольку диссоциация их при 1000-1500°C незначительна [21].

При рассмотрении процессов усложнения простейшей молекулы УВ ( $\text{CH}_4$ ) в работе [442] сделан вывод, что реакция  $\text{CH}_4 + \text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$  при достаточно высоких температурах возможна всегда и вопрос только в значении ее вероятности. Эта стадия усложнения молекулярной системы возможна, как считает автор указанной работы, и в закрытых и в открытых системах, а дальнейшее усложнение возможно уже только в открытых системах, то есть при активном взаимодействии с внешней средой.

В качестве единой позиции для объяснения процессов усложнения углеводородных структур может быть принята физико-химическая модель каталитического поликонденсационного механизма, предложенная в [268, 443, 444]. Она предполагает одновременное образование нелетучих УВ (продуктов уплотнения), летучих УВ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ . Летучие отщепляются от продуктов в процессе поликонденсации. В общем виде подобные процессы описаны [443, 444] уравнением



где  $A^1$  – исходная молекула, превращающаяся в мономер поликонденсации,  $K$  – гетерогенный катализатор,  $n$  – число молекул  $A$ , участвующих в образовании полимерного комплекса  $[An]_{\text{адс}}K$  на поверхности катализатора,  $An - mL$  – продукт поликонденсации,  $L$  – легкие молекулы ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др.). Процесс представляет собой разновидность общего в химии углерода нестационарного поликонденсационного процесса, протекающего самопроизвольно в открытых каталитических системах с обменом вещества и энергии с понижением термодинамического потенциала [268].

Все перечисленные выше подходы к обоснованию возможностей преобразования  $\text{CH}_4$  и его ближайших гомологов в нефтяные компоненты имеют в большинстве своем умозрительный характер и не в состоянии указать, каков может быть хотя бы групповой состав продуктов предполагаемых преобразований и в какой степени он будет близок к составу реальных нефтей. В значительной мере лишенной этих недостатков является получившая в настоящее время наибольшее признание среди сторонников абиогенного гене-

зиса гипотеза образования нефти в результате протекания реакций гидрирования CO (и CO<sub>2</sub>) с участием каталитически активных пород (синтез Фишера-Тропша). Эта концепция позволяет уже более определенно представлять, какие УВ и в каких соотношениях образуют состав получаемых продуктов и имеет больше признаков научной теории, так как может обеспечить программу дальнейших исследований, может позволять прогнозы, рождает новые методы исследования.

Изучавшийся в огромных количествах исследований механизм реакций Фишера-Тропша кратко можно представить следующим образом [445]. Вначале происходит диссоциативная адсорбция CO, затем происходит гидрирование адсорбированного углерода с образованием CH<sub>3</sub>-группы, далее она может гидрироваться до CH<sub>4</sub>. Высокомолекулярные соединения образуются в результате внедрения углеводородной группы или CO (с образованием альдегидов и спиртов) по связи металл-углерод. Обычно считается, что диссоциация протекает преимущественно на металлах Fe, Ni, Co, Ru, а внедрение CO может осуществляться на оксидах переходных металлов или на Pd и Pt. Совокупность реакций, составляющих процесс образования УВ, выглядит в целом следующим образом [446]:

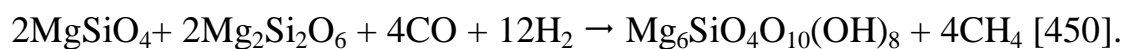


Кроме того, протекают вторичные реакции (CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, 2CO = CO<sub>2</sub> + C, C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> + H<sub>2</sub> = C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> и др.). Распределение продуктов процесса по числу атомов C описывается распределением Андерсона-Шульца-Флори:  $M_n = (1 - \alpha)\alpha^{(n-1)}$  или  $W_n = (1 - \alpha)^2 \cdot n\alpha^{(n-1)}$ , где  $M_n$  и  $W_n$  мольная и массовая доли УВ с n атомами, а  $\alpha$  – селективность. Доля высокомолекулярных продуктов увеличивается с ростом давления, уменьшениями температуры и отношения H<sub>2</sub>/CO. Современные промышленные и лабораторные каталитические синтезы УВ из CO и H<sub>2</sub> рассмотрены во многих книгах и статьях, в частности, в [447]. Среди российских ученых этот процесс применительно к проблеме происхождения abiогенных УВ наиболее подробно и глубоко изучался в работах К.Г. Ионе [30, 68, 449] и А.П. Руденко [268, 443, 444].



Процесс Фишера-Тропша в промышленности проводят в проточном реакторе при температурах 180-360°C и давлении 45 атм.; продуктом на Fe- и Co- содержащих катализаторах являются парафины и олефины в основном линейного строения широкого фракционного состава от C<sub>1</sub> до C<sub>100</sub> и выше, кроме того образуются спирты, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты, а при высоких температурах бензол и его производные, а тепловой эффект составляет 165 кДж/моль CO [449].

Выделение большого количества тепла при протекании на неорганических катализаторах комплекса реакций в рамках процесса Фишера-Тропша свидетельствует об их высокой термодинамической вероятности, что послужило [30, 68, 364] основанием рассматривать данный процесс в качестве приемлемой модели макропроцессов, происходивших в земной коре в разные периоды. Частным случаем этого можно считать генерирование CH<sub>4</sub> из смеси CO и H<sub>2</sub> под воздействием некоторых минералов при температуре 200-350°C на ранней стадии серпентинизации по реакции:



В [364] на основе большого объема экспериментальных исследований установлено, что при давлении 1 атм. и более, температурах 200°C и выше (до 500°C) при отношении H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) 0,5 и более на поверхностях глин, цеолитов, а также Ni, Fe, Mo, Co и др. металлов, нанесенных на SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO и CO<sub>2</sub> гидрируются до смеси УВ широкого фракционного и группового составов. Выбор катализаторов был обусловлен представлениями о наличии этих каталитических систем под поверхностью земной коры. Состав полученных продуктов на Co- и Fe- содержащих образцах оказался соответствующим закону Шульца-Флори и аналогичен составам газоконденсатов и тяжелых фракций нефтей. Было предположено, что смолы и асфальтены должны образоваться в результате окислительных процессов в приповерхностных слоях Земли. В качестве свидетельств в пользу образования нефти вследствие протекания процесса Фишера-Тропша указывается [364] нахождение водоносных слоев в ее залежах, что согласуется с характером процесса

(50-60%  $\text{H}_2\text{O}$  в продуктах), а также возможность варьировать состав продуктов (углеводородов и оксигенатов) в достаточно широких пределах. Однако последующие эксперименты на образцах руд и минералов [431, 449] оказались менее обнадеживающими и выявили ряд ограничений протекания процесса. Используемые породы оказалось необходимым предварительно подвергать восстановительной обработке, а исходная смесь  $\text{CO} + \text{H}_2$  должна быть очищена от масла, механических примесей,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , N-, S-содержащих соединений и карбониллов. Эксперименты были проведены при 260-600°C, давлении 30 и 80 атм. с различным составом смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Из 19 исследованных руд и минералов лишь в меньшинстве случаев были обнаружены жидкие УВ и O-содержащие соединения, а в основном образовывался  $\text{CH}_4$ , реже  $\text{C}_2\text{-C}_4$  (парафины). Выявлено также, что при повышении температуры выше 350-400°C наряду с образованием УВ в реакторе накапливается кокс и сажа, приводящие к блокировке газового потока через реактор, спеканию катализаторов и их деактивации. С повышением температуры увеличиваются выход  $\text{CH}_4$  и образование сажевых пробок из пористого углерода, графита и пр.

Учитывая все указанные явления, сопровождающие протекание процесса в реализуемых на практике условиях, появляется достаточно убедительное сомнение в возможности осуществления процесса в условиях земной коры и мантии. Кроме того результаты оценки энергии активации ( $E_a$ ) гидрирования  $\text{CO}$  в благоприятных условиях с использованием эффективных катализаторов показали, что она высока, и это практически исключает возможность образования нефтей вследствие протекания процесса Фишера-Тропша [297]. Он действительно очень медленный, сильно зависящий от температуры. Величина  $E_a$ , полученная в [446], составляет 113 кДж/моль. Попытки ускорить процесс за счет более быстрой подачи синтез-газа и / или повышения температуры приводит к потере тепловой устойчивости системы и «зажиганию» сильно экзотермической реакции метанирования, зауглероживанию и деактивации катализатора [451], то есть реакция Фишера-Тропша чрезвычай-

но чувствительна к малейшим перегревам. Целый ряд замечаний можно отнести к Fe-содержащим (наиболее вероятным природным) катализаторам. Они интенсивно ускоряют реакцию водяного газа ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), поэтому часть CO переводится в  $\text{CO}_2$ , а увеличение отношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  ведет к замедлению реакций конденсации. Эти катализаторы окисляются водой и  $\text{CO}_2$ , а следовательно, дезактивируются, к тому же парциальные давления реакционной воды и  $\text{CO}_2$  увеличиваются по длине реактора [449]. Недостатком данного типа катализаторов является также катализирование многих процессов одновременно, в том числе образование олефинов и оксигенатов, которых образуется значительное количество [449, 451]. Между тем олефинов в большинстве нефтей содержится незначительное количество, а сведений о присутствии в околонефтяных водах O-содержащих органических соединений, растворимых в воде, не имеется. Никельсодержащие катализаторы катализируют, главным образом, реакцию метанирования и склонны генерировать летучие карбонилы [449]. В процессе протекания реакций Фишера-Тропша только  $\text{CH}_4$  может быть получен со 100%-ной селективностью, по бензиновой фракции она не может превышать 45%, по дизельной ( $\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$ ) – 30%, а высокая степень превращения CO ведет к увеличению парциального давления реакционной воды, что должно снижать скорость реакции на любых катализаторах [449]. В природных условиях протекание рассматриваемой реакции вряд ли имеет место в заметных масштабах также потому, что природные газовые смеси по составу далеки от необходимых для образования УВ стехиометрических соотношений [213]. Возникает кроме того вопрос, достаточно ли количество CO в газовых флюидах, ведь основная их масса состоит из  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ .

Одной из главных причин подавления рассматриваемого процесса должно быть необратимое отравление катализаторов серой [452], которая в той или иной форме ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}^\circ$ ) входит в состав определенной части газовых флюидов (см. раздел 9), а сульфиды, которые могут присутствовать в породах, не активны в процессах гидрирования оксидов углерода [453]. Отсюда

следует, что этот процесс возможен только в случае бессернистых флюидов. Признаком непричастности реакций Фишера-Тропша к генезису нефтей является отсутствие  $H_2O$  в некоторых из них (месторождение Белый Тигр, битумы) [454], а там, где нефтяные воды есть, они в значительной степени минерализованы, в то время как реакционная вода не должна быть столь насыщена неорганическими компонентами, что также ставит под сомнение образование нефти вследствие протекания обсуждаемого процесса. В случае природных неорганических систем, потенциально могущих быть катализаторами реакций Фишера-Тропша, необходимо, чтобы в РТ-условиях реакции соблюдалось оптимальное соотношение восстановленной и окисленной форм металлов, а это связано с нахождением реакционной смеси на определенной глубине в той или иной окислительно-восстановительной обстановке. На больших глубинах, где температура достигает  $700-800^{\circ}C$ , видимо, превалирует восстановительная обстановка, к тому же такие температурные условия благоприятствуют протеканию обратной реакции [364]. С уменьшением глубины и температуры ниже  $500^{\circ}C$  окислительный характер условий будет усиливаться и неизвестно, в какой мере отношение окисленных и восстановленных форм металлов будет близко к оптимальному. В любом случае при переходе флюида к температурной зоне, где может начаться процесс Фишера-Тропша, он начнется в высокотемпературном для него режиме, а значит будет протекать главным образом с образованием  $CH_4$ . Доля его как потенциального источника нефтяных УВ начнет расти.

Таким образом, характер протекания процесса Фишера-Тропша дает основание утверждать, что реализация его в условиях геосфер Земли возможна лишь в ограниченном масштабе (в основном с получением легкого УВ) и он не может быть использован для объяснения всего комплекса явлений, связанных с генезисом нефти и ее показателями. Причинами этого являются следующие.

1. Высокая чувствительность катализаторов Фишера-Тропша к перегревам, а, следовательно, вероятное спекание их и деактивация. Протекание процесса

в высокотемпературной зоне его возможной реализации, что неизбежно при движении флюида из глубины, должно приводить к преимущественному образованию  $\text{CH}_4$ , большому расходу  $\text{H}_2$ , зауглероживанию и деактивации катализаторов.

2. Селективность Fe- и Ni-содержащих каталитических систем способствует получению, в основном,  $\text{CH}_4$ .
3. Катализаторы отравляются  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ , которые являются продуктами процесса (самоотравление).
4. Нет ясности, достигается ли на какой-либо стадии движения газового флюида и изменения окислительно-восстановительной обстановки необходимое для протекания процесса соотношение восстановленных и окисленных форм металлов в породах, могущих быть катализаторами процесса.
5. Отсутствие каких-либо данных о том, в какой мере в газовых флюидах соотношение количеств  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  соответствует стехиометрическому или приближается к нему. Неизвестно также достаточное ли количество  $\text{CO}$  имеется во флюидах для наблюдаемого в мире столь масштабного нефтеобразования.
6. Экспериментальные исследования процесса показывают, что в продуктах количество олефинов намного превышает их содержание в реальных нефтях, а также зачастую отсутствуют высокомолекулярные соединения и, в частности, полиароматические УВ. Отсутствие смол и асфальтенов в продуктах объясняется гипотетическими процессами окисления, которые должны протекать в приповерхностном слое. При этом отсутствует объяснение, каким образом в эти структуры должно попадать достаточно большое количество гетероатомов (S, N, O, металлы). Тем более нет объяснения, почему в нефтях в целом наблюдаются устойчивые прямые корреляционные связи между концентрациями гетероатомов и другими показателями нефтяных систем.
7. Существуют нефти, не имеющие околонефтяных вод, а в случаях их наличия они достаточно минерализованы, хотя реакционная вода не должна

этим характеризоваться. Кроме того не имеется сведений о наличии в нефтяных водах оксигенатов, обычно продуцируемых в реакциях Фишера-Тропша.

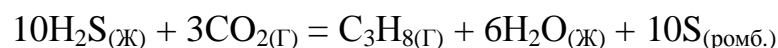
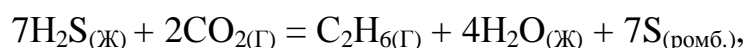
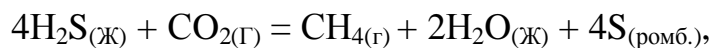
8. Наиболее веским отрицанием возможности образования нефти вследствие этих реакций является необратимое отравление катализаторов серой, содержащейся во многих флюидах. Таким образом процесс может реализовываться частично – лишь в случае безсернистых флюидов с преимущественным образованием  $\text{CH}_4$ .

Общим недостатком всех перечисленных выше гипотез абиогенного синтеза нефтяных систем является выбор в качестве их исходного материала только тех компонентов, содержащихся во флюидах и окружающих породах ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), которые содержат элементы, максимально представленные в нефти (С и Н). При этом возможность конденсационных преобразований  $\text{CH}_4$  как единственного их участника и образование из него всех типов нефтяных УВ остается слишком гипотетичной. Такие подходы оставляют за пределами рассмотрения другие компоненты флюидов, которые, обладая определенным реакционным потенциалом, могут принять участие в формировании нефтяных структур. Необходим более комплексный подход. К недостаткам рассматриваемых гипотез следует отнести также их неспособность объяснить насыщенность нефти в той или иной мере гетерокомпонентами и устойчивые закономерности их распределения, по нефтям и их фракциям. Предложенные гипотезы абиогенного происхождения не дают ответа на вопрос, и даже не содержат попыток это сделать, чем обусловлено наличие в нефти О-, S-, N-органических соединений и металлосодержащих структур, и в силу каких причин наблюдается сосуществование всех элементов в виде ассоциации, характеризующейся определенными устойчивыми закономерностями распределения. Имеется ввиду, прежде всего наличие устойчивой прямой корреляции между содержанием тяжелых фракций нефтей, их плотностью, вязкостью, содержанием асфальтосмолистых компонентов, концентрацией гетероатомов и прежде всего, серы и металлов. Эта закономер-

ность проявляется независимо от географического положения, глубины залегания нефти, возраста, качества вмещающих пород и пр. Отнесение наличия гетерокомпонентов к результатам вторичных процессов, причем не совсем ясного характера, не дает возможность объяснить эти свойства нефтей.

Компонентом флюидов, использования свойств которого целесообразно для более комплексного рассмотрения роли флюидного состава в нефтегенезе, является третий (после С и Н) элемент по содержанию в нефти – сера. Она является важной составной частью ядра Земли, мантии, потоков дегазации недр. Как известно, благодаря своим химическим свойствам сера выполняет важную геохимическую функцию, окисляя металлы и образуя огромную сферу сульфидов.

Попытка использовать свойства серосодержащего компонента ( $\text{H}_2\text{S}$ ) флюидов в процессе его взаимодействия с другими для обоснования возможности участия в продуцировании УВ предпринята в [350]. Предполагается, что в процессе дегазации при фильтрации газообразного  $\text{CO}_2$  сквозь сероводородный конденсат, который должен возникать на определенном рубеже восходящего флюида, происходит образование легких УВ с одновременным выделением  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{S}^\circ$ . В дальнейшем, как указывается в [350], протекает процесс полимеризации и образование более тяжелых соединений, а в условиях повышенного давления в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна самородная сера выпадает в осадок:



Опять же возникает вопрос, каков механизм дальнейших преобразований легких УВ в нефтяные различного типа и каким образом происходит ассоциирование гетерокомпонентов с углеводородными структурами. Кроме того, вызывает сомнение возможность сонахождения углерода в окисленной форме ( $\text{CO}_2$ ) с гораздо большим количеством соединения восстановленного характера ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Последнее обстоятельство указывает на восстановительную

обстановку, в которой находится флюид в целом, и поэтому следует ожидать преобладания восстановленной формы углерода. В случае реализации данных реакций количество образующихся УВ должно быть незначительно, так как серы в газовых флюидах гораздо меньше, чем углерода, а по реакциям предполагается противоположное соотношение.

Следующий шаг в направлении расширения элементного состава источника нефти сделан в работах [338, 454, 455]. Авторы этих исследований пришли к выводу, что в основе эволюции глубинных флюидов лежит изначально восстановленная система  $C - H - O - N - S$ , которая проникает в верхние горизонты коры и в результате реакций между компонентами в процессе «поликонденсационно-полимеризационных» преобразований на природных катализаторах образуются скопления УВ, а в зависимости от соотношения  $C/H$  во флюидах, окислительно-восстановительной обстановки, тектоно-динамических и РТ-условий миграции система эволюционирует в сторону высококарбонизованных битумов различного класса, нефтей или газоконденсатов. В исследовании [456] те же авторы, развивая свои представления, справедливо полагают, что система может иметь более сложный характер ( $C - H - O - N - S$ -металлы), и ее металлоносность в результате преобразований системы может привести к образованию различных рудно-битумных месторождений, при этом металлы переносятся во флюиде в комплексе с органическими лигандами, а в [339] сделан вывод, что значительная часть  $V$ ,  $Ni$ ,  $Se$ ,  $Mo$  и др. находится в породах в виде элементоорганических соединений. На примере Ромашкинского гигантского месторождения и его саттелитов в результате определения микроэлементной части нефти (около 20 металлов) и их изотопных характеристик показано [456], что часть вещества в скоплениях УВ находится вне поля развития осадочного чехла, а это свидетельствует о связи с эндогенными процессами. Несмотря на правильный вывод о том, что нефть наследует качественный геохимический состав глубинных флюидов, никаких соображений о характере и типе конкретных реакций, приводящих к образованию тех или иных компонентов нефти и объясняю-



щих все проявления нефтидогенеза, эти работы не содержат. Кроме того, не учитывается, что в ходе любого конденсационного преобразования УВ на поверхности гетерогенных каталитических систем неизбежно откладываются продукты уплотнения, приводя к зауглероживанию и деактивации катализаторов. Таким образом, в связи с необходимостью комплексного подхода к выявлению источников и элементов-участников абиогенного синтеза нефти представляет интерес, как уже указывалось выше, рассмотреть возможность более комплексного участия S-содержащего компонента и прежде всего S<sup>0</sup> в процессе образования нефтяных структур. Следует также отметить, что по мере движения флюида вверх и усиления окислительной обстановки часть углерода, видимо, будет отторгаться из системы в виде оксидов, при этом соответственно будет расти отношение S/C, то есть усилится роль серы. Поэтому следует более подробно остановиться на некоторых физико-химических свойствах и реакционном потенциале этого элемента.

### **11. Сера, ее свойства, местонахождение в природе, возможная роль в нефтидогенезе**

Из элементов неметаллов сера, как и углерод, были известны людям еще в древности. Одна из причин известности серы – распространенность самородной формы (S<sup>0</sup>) в странах древнейших цивилизаций (Средиземноморье, Ближний Восток). Изучением S<sup>0</sup> и S-содержащих соединений занимаются уже в течение нескольких веков. Причиной этому является ее необычные свойства. Она входит в состав агрессивных и защитных веществ, ядов и противоядий. Когда-то серу считали меткой нечистой силы, мистическим началом металлов. Нахождение этого элемента во внутренних геосферах Земли и роль в процессе их формирования уже рассматривались выше. Обратимся далее к местам распространения серы во внешних слоях Земли, формам существования и свойствам с целью выяснить, какую роль она может играть, находясь в составе флюидов и в процессах их преобразований.

Содержание серы в земной коре составляет 0,034-0,047 % (главным образом в виде соединений), это вдвое выше, чем у следующего за ней С (0,018%) [457, 458]. В Земле в целом ее количество составляет 2,74% [359]. Сера находится в природе как в неорганических, так и в органических соединениях, и может существовать по крайней мере в 5 степенях окисления: -2 (сульфиды металлов,  $H_2S$  и S-органические соединения), -1 (дисульфиды  $S_2^-$ ), +4 (диоксид), +6 (сульфаты) и 0 ( $S^0$ ). Наиболее устойчивы валентные состояния  $S^0$  и  $S^{6+}$ .

Восстановленная форма находится главным образом в составе пирита ( $FeS_2$ ), в  $H_2S$  и нефти. Имеется сера также в небольших количествах во многих растительных и животных белках. Согласно одной из теорий в недрах постоянно происходит превращение гипса ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) и ангидрита ( $CaSO_4$ ) в  $S^0$  и кальцит ( $CaCO_3$ ) под воздействием ОВ или анаэробных бактерий. Однако существуют озера, где наблюдается отложения  $S^0$  в иле, который не содержит ни гипса, ни ангидрита. Самородная сера ( $S^0$ ) находится по сравнению с крайне окисленной ( $SO_4^{2-}$ ) или восстановленной ( $S^{2-}$ ) в небольшом количестве и содержится на шапках соляных куполов (более 400 в США и Мексике) и осажденных эвапоритовых отложениях (Польша) [459]. При этом соляные купола без признаков УВ не содержат  $S^0$ . Широко распространена также вулканическая  $S^0$  в виде желтых налетов, корок и кристаллов. В последнее время появляется все больше данных о находках самородной серы на глубинах 2000-4500 м, при этом практически все ее залежи приурочены к залежам углеводородных газов с высоким содержанием  $H_2S$ , а во впадине Анадарко (США) обнаружены скопления жидкой серы на глубине 9600 м [460].

Сера благодаря своим свойствам находит широкое применение в различных областях деятельности современного общества. В конце XX века (в 1985 г.) было получено более 50 млн. т  $S^0$ , в том числе из  $H_2S$ -содержащих углеводородных газов (15-20%  $H_2S$ ) и сернистых нефтей ~ 20, из ангидритов и гипсов – 9, из пирита – 11, из месторождений самородной серы ~ 14 млн. т

[42, 458]. По данным [461] ежегодно в начале 90-ых годов 20<sup>го</sup> века в мире производилось ~ 40 млн. т S<sup>0</sup>.

Молекулы S<sup>0</sup>, входящие в ее кристаллы, всегда состоят из 8 атомов, а различие в свойствах модификаций объясняется полиморфизмом кристаллов, при этом существует 12 стабильных кристаллических модификаций, а в области существования жидкого состояния имеется 5 стабильных структур [462]. Ниже представлены данные о свойствах S<sup>0</sup>, изложенные в [458, 463-465]. Этот экскурс в область ее свойств может быть не имеет тесной связи с исследуемой нами проблемой, но зато рисует «портрет» этого удивительного элемента. Аллотропия S<sup>0</sup> более обширна и сложна, чем у любого другого элемента (за исключением углерода после появления фуллеренов и графенов). Связи S-S очень разнообразны и подвижны, межатомные расстояния могут меняться в широком диапазоне (0,18-0,26 нм), в то время как валентные углы S-S-S меняются от 90 до 180°, а двугранные S-S-S-S от 0 до 180°. Энергия связи может достигать 430 кДж/моль, а энергия стерически незатрудненной одинарной связи -S-S-, составляющая 265 кДж/моль, среди всех гомоядерных одинарных связей уступает только энергии связи в H<sub>2</sub> (435) и C-C (330 кДж/моль). Обычная и наиболее устойчивая аллотропная форма серы – ромбическая α-форма желтого цвета, в которую превращаются все другие модификации при комнатной температуре. Сера может полимеризоваться от цикла – S<sub>8</sub> и далее. Полимеризация включает участие бирадикалов и ведет к образованию цепочек, длина которых может достигать свыше 200000 атомов. При 113 °С ромбическая S<sub>0</sub> плавится и находится в виде циклооктасеры. Выше 159 °С восьмичленные кольца начинают быстро разрываться на бирадикалы S<sub>n</sub><sup>·</sup>. При 300 °С возникает текучее состояние, при > 445 °С S<sup>0</sup> закипает и ее газовая фаза состоит преимущественно из радикальных форм S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub>. Выше 500 °С она находится, в основном, в виде высокореакционной двухатомной частицы. Большая устойчивость S<sup>0</sup> в газовой фазе при высокой температуре обусловлена в значительной степени двусвязанностью. Начиная с 1500 °С бичастицы диссоциируют на свободные атомы – радикалы. Соеди-

нения серы многочисленны и очень разнообразны по свойствам, что обусловлено не только поливалентностью, но и разнообразием типов связей (ковалентная, ионная, координационная, металлическая) и геометрией молекул.

В условиях повышения температур  $S^\circ$  становится полным аналогом кислорода, проявляя тройственность свойств: пассивного низкотемпературного реагента, активного среднетемпературного полимеризатора и мощного высокотемпературного окислителя [350]. В эндогенных флюидах, как указывается в [237],  $S^\circ$  может находиться на определенном термобарическом рубеже в виде кольцевых молекул  $S_8$  или  $S_n$ , ( $2 \leq n \leq 12$ ). Эта многогранность свойств чрезвычайно важна для понимания ее поведения в составе газового флюида при его движении по термобарическим этажам в направлении к поверхности Земли. Рассмотрим, как могут изменяться формы серы и как ее свойства в свободном состоянии и в составе различных соединений могут проявиться в процессе эволюции флюидов.

Уже указывалось выше (см. раздел 8) что при перемещении летучих и других соединений из ядра в потоках, достигающих верхних земных горизонтов, содержание серы в целом может возрасти на 50 % [369], что можно рассматривать как признак высокой подвижности серы в различных средах. На больших глубинах в восстановительной среде она находится, в основном, в виде  $H_2S$ . Он остается устойчивым при движении флюида вверх до тех пор, пока не появляются признаки окислительной обстановки и при их появлении окисляется, образуя  $S^\circ$  (или  $SO_2$ ) [466]. Обратный процесс практически невозможен, так как требует больших затрат энергии. При взаимодействии оставшегося  $H_2S$  с  $SO_2$  или  $CO_2$ , также появившимся на этой стадии эволюции флюида,  $S^\circ$  может образоваться на всем пути движения магматических летучих потоков, образуя с уже появившейся ранее  $S^\circ$  зоны возможного устойчивого существования собственно самородной серы – области сброса серного конденсата, где происходит формирование эндогенного ее месторождения [392, 408, 467].

Критические параметры серы таковы, что массовый ее сброс в жидкий конденсат из газообразного состояния смеси  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$  происходит при охлаждении флюида ниже  $1040^\circ\text{C}$  и именно здесь, в частности, происходит массовое образование сульфидов металлов [392]. В зоне, где в газовой фазе доминируют  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  и протекает реакция  $4\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{S}^\circ$ , содержание  $\text{H}_2\text{S}$  скачкообразно уменьшается и под воздействием  $\text{CO}_2$  образуется  $\text{S}^\circ$ , а при содержании  $\text{H}_2\text{S}$  в смеси менее 2% в реакцию с  $\text{CO}_2$  вступает  $\text{H}_2$  ( $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) [467]. При приближении к поверхности Земли  $\text{S}^\circ$  существует в газообразном состоянии вплоть до зоны охлаждения, где происходит окончательная конденсация ее паров [468].

Выход неокисленного  $\text{H}_2\text{S}$  в атмосферу не превышает 3% от общего потока серы [469]. Одним из факторов, способствующих уменьшению его количества в региональном масштабе, является присутствие свободного Fe [470]. Сероводород, попавший в атмосферу и находящийся над сушей и водной поверхностью, быстро окисляется атомарным и молекулярным кислородом [471]. Наряду с этим,  $\text{H}_2\text{S}$  сосредотачивается в нижних горизонтах нефтегазовых систем и широко распространен в наиболее глубоких горизонтах осадочного разреза [186, 472], а также в большом количестве содержится в потоках углеводородного природного газа [470].

Окисление  $\text{H}_2\text{S}$  до  $\text{S}^\circ$  происходит не только в гомогенной газовой или газожидкостной среде, но и на поверхности многих твердых тел, в том числе, видимо, и на поверхности пород, сопряженных с флюидными потоками. Характер таких процессов и их причины описаны в [473]. Реакции сопровождаются автокаталитическим воздействием образующейся  $\text{S}^\circ$ , поскольку она сама является активным окислителем. Откладываясь в порах твердого тела,  $\text{S}^\circ$  зачастую оказывает более сильное окислительное воздействие, чем исходное твердое тело. По данным ЭПР установлено, что частично происходит ее закрепление на поверхности в виде свободных радикалов разного строения и состава. Видимо, несмотря на образующиеся связи с поверхностью контакта, сера находится в состоянии, близком к элементному, и еще раз проявляется

ее способность быть достаточно подвижной в различных условиях. Очень интересным свойством обладает катализатор, содержащий Fe. Он способен катализировать окисление  $H_2S$  до  $S^\circ$  даже в присутствии больших количеств УВ. Эффективными катализаторами разложения  $H_2S$  являются сульфиды переходных металлов. Очевидно, их поверхность изобилует в силу подвижности серы различными ее формами, в том числе приближенным к  $S^\circ$ .

В зонах высокой проницаемости земной коры и высокоскоростного подъема глубинных флюидов, являющегося частью общепланетарного процесса их переноса к поверхности Земли, восстановленные серосодержащие системы рассекают земную кору. Поток, содержащий большое количество  $S^\circ$  и неразложившегося  $H_2S$  может достигать высоких уровней литосферы и образовывать гигантские скопления  $S^\circ$ , а также обуславливать длительное функционирование серных струй («ревущих фумарол») и вулканическую деятельность [405].

При глубоком бурении дна кратеров вулканов нередко обнаруживают, например, на полуострове Юкатан, крупные залежи  $S^\circ$ . При извержении вулканов кроме  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$  и многих углеводородных соединений выбрасывается огромное количество  $S^\circ$ . Так, в 1991 г. при извержении вулкана Пинатубо на Филиппинах было выброшено в атмосферу более 10 млн. т частиц  $S^\circ$  [474, 475].

Точка зрения о том, что основной реакцией образования  $S^\circ$  из вулканических газов является окисление  $H_2S$  молекулярным кислородом при выходе из вулкана не согласуется, как указывается в [468], с реальными процессами истечения серных потоков на многих вулканах. Приводится пример вулкана Сиротеко, на котором в 1936 г. в течение 5-8 месяцев сформировался серный поток длиной до 1500 м при ширине 20-25 м и мощности до 5 м. Это трудно объясняется протеканием реакции с близкоповерхностным кислородом, для чего потребовался бы непрерывный подток огромного количества свободного  $O_2$ , а кинетика реакции соответствовала бы химическому взрыву, что маловероятно [468]. Таким образом, свободная  $S^\circ$  принимает непосредственное

участие в вулканическом процессе. Все это подтверждает положение о том, что  $S^\circ$  может существовать и образовываться почти на всем пути движения вулканических газов. Важнейшим диагностическим признаком вулканического происхождения залежей самородной серы признана [408] ее моноклинная модификация. Видимо, действительно, как утверждается в работах [382, 412], вулканическая деятельность является проявлением прерывно-непрерывного выделения флюидного компонента магматических расплавов, основу которого составляют восстановленные сернисто-сероводородные системы.

А теперь рассмотрим, какова реакционная способность находящейся во флюиде  $S^\circ$  по отношению к другим компонентам, какие процессы должны происходить и какие продукты в результате этого будут появляться в системе. Прежде всего представляет интерес реакции  $S^\circ$  с преобладающими компонентами флюидов –  $H_2$ ,  $CH_4$  и его ближайшими гомологами, которые могут находиться совместно во флюидной системе. Следует заметить, что  $S^\circ$  непосредственно соединяется практически со всеми элементами за исключением благородных газов и некоторых других элементов.

Реакция  $S^\circ$  с  $H_2$  протекает медленно при  $120^\circ C$ , значительно быстрее при  $200^\circ C$ , а при более высоких температурах протекает обратный процесс и между  $S^\circ$ ,  $H_2$  и  $H_2S$  устанавливается термодинамическое равновесие, смещенное в сторону  $S^\circ$  [458]. Таким образом, при высоких температурах  $S^\circ$  практически не будет переходить под воздействием  $H_2$  в  $H_2S$ .

Подобно атомарному кислороду и различным метиленам у атомарной  $S^\circ$  возможны как синглетное, так и триплетное состояния. В возбужденном синглетном состоянии  $S^\circ$  в присутствии парафиновых УВ образует прежде всего соответствующие меркаптаны ( $R-SH$ , где  $R$  это  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  и др.) [458, 465]. Эта реакция («внедрения») является одним из основных направлений реакций  $S^\circ$  с парафинами. В случае  $CH_4$  она становится возможной при температуре  $> 650^\circ C$ , когда  $S^\circ$  становится газообразной и существует в виде двухатомной частицы. Эта реакция при протекании в газообразной среде

имеет  $\Delta G^\circ$  равное +79,42 кДж/моль. Следствием внедрения серы в углеводородную структуру является обращение полярности и увеличение кислотности соседних С-Н связей, а также существенное (на 13-22 кДж/моль) снижение их прочности [476, 477]. Такой вывод сделан по данным расчета энергий диссоциации связей С-Н, С-С, С-S, S-S и S-H в рамках модели радикальных реакций с привлечением кинетических данных. Установлено, кроме того, что атака всех радикалов на связь S-H должна идти на 4-5 порядков быстрее, чем на связь С-Н. Наиболее характерным свойством меркаптанов является способность легко окисляться до дисульфидов, так как ион  $HS^-$  хороший донор электрона и легко подвергается окислению [478], а в среде УВ меркаптаны под воздействием  $S^\circ$  легко окисляются до сульфидов [479]. Последние под воздействием  $S^\circ$ , в свою очередь, превращаются в полисульфиды и тиофены [465].

Экспериментальными исследованиями [465, 480] установлено, что в процессе взаимодействия  $S^\circ$  с  $CH_4$  параллельно с продуктами осернения ( $CH_3SH$ ,  $H_2S$ , сульфиды, дисульфиды,  $CS_2$ ) образуются  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2$ , то есть продукты конденсационных преобразований (парафин и результат S-дегидрирования – олефин). Протекание реакции «S-окисления» в направлении образования  $CS_2$  в условиях мантийного флюида маловероятно, так как всегда присутствующая во флюиде  $H_2O$  способна полностью подавлять реализацию этого маршрута реакции.

Согласно термодинамическим расчетам [480] при взаимодействии  $CH_4$  с  $S^\circ$  выход этилена должен составить 0,2 моль/моль  $CH_4$  при 10 МПа и 1300 °С, увеличиваясь с повышением давления. Этан и пропан переходят в олефины под воздействием  $S^\circ$  при 650-750 °С и атмосферном давлении (время контакта 0,004-0,1 с.) с выходом 65-95%, а при переходе от этана к н-бутану скорость S-дегидрирования увеличивается в 400 раз, возрастая еще более для УВ изостроения, также образующихся в ходе процесса [465].

С увеличением молекулярного веса исходного парафина реакции осернения протекают также намного быстрее. Так, н-бутан превращается в тио-



фен при 570 °С с выходом 70%, из демитилпентанов при 160-180 °С образуется смесь сульфидов с выходом 72%, а нормальные гептан и октан уже при 60-90 °С образуют меркаптаны и дисульфиды [465]. Образовавшиеся S-соединения могут в свою очередь генерировать различные высокорекционные интермедиаты, дальнейшее превращение которых приводит к появлению ряда более высокомолекулярных продуктов [481].

Фактом, подтверждающим интенсивные конденсационные преобразования S-содержащих углеводородных структур, может служить результата оценки (с помощью метода меченых атомов) вкладов бензола и тиофена в образование продуктов уплотнения на поверхности катализаторов [482]. Из тиофена образуется продуктов уплотнения в ~ 800 раз больше, чем из бензола. Образующиеся в ходе реакции парафинов с S° олефины также могут генерировать под воздействием S° всю гамму S-содержащих соединений, а также высокоуглеродистые структуры. Эти реакции протекают достаточно интенсивно. Так, в случае с н-пентена при 160-220 °С меркаптан образуется с выходом до 40%, н-гексен при 210 °С весь вступает в реакции присоединения к двойной связи, при 270-280 °С образует сульфиды, дисульфиды и асфальтоподобный продукт, а образующиеся ароматические УВ также реагируют с S°, что приводит к увеличению кольчатости и появлению S-содержащих колец [465].

В целом, экспериментально установлено [95, 241, 465, 480, 483, 484], что при взаимодействии парафинового УВ с S° при температурах 500-1000 °С и давлениях до 40МПа в присутствии катализаторов и без них протекают реакции осернения, окислительного дегидрирования и конденсации с образованием меркаптанов, сульфидов, сернистых гетероциклов, более высокомолекулярных парафинов, олефиновых и ароматических УВ, продуктов полимеризации – поликонденсации и асфальто-смолистых структур, то есть всех основных типов компонентов, содержащихся в реальных нефтях.

Таким образом, в смеси УВ- S° протекает целый комплекс последовательно-параллельных реакций с образованием S-органических соединений (в

направлении: меркаптаны → сульфиды → тиофены), дегидрированием УВ и конденсацией всех компонентов реакционной смеси. При этом выявляется интересная закономерность. В ходе конденсационных преобразований вследствие усиления реакционной способности  $S^\circ$  по отношению к УВ с увеличением их молекулярного веса дальнейшее развитие процесса происходит интенсивнее даже при более низкой температуре. Не исключено, что в изотермических условиях процесс приобретет лавинообразный характер. Наблюдаемые закономерности правомерно рассматривать как модель эволюции глубинного углеводородно-сернистого флюида. При перемещении его вверх и уменьшении температуры конденсационные процессы, видимо, могут продолжаться достаточно интенсивно, увеличивая степень конденсированности системы.

Серу необходимо рассматривать не столько как стехиометрического участника, а, главным образом, как инициатора всего комплекса реакций. Сообщается [465], что реакции  $S^\circ$  с УВ протекают по радикально-цепному механизму и скорость реакции с парафинами не зависит от давления паров  $S^\circ$ , что является дополнительным признаком выполнения ею каталитической функции. Подобные процессы, очевидно, относятся к разряду «каскадных (домино)» реакций, протекающих при участии S-органических соединений с образованием новых связей (прежде всего C-C) без добавления каких-либо дополнительных реагентов или катализаторов [485].

В работе [486] обнаружено явление, которое к настоящему времени трудно объяснить. Экспериментально установлен «пилообразный» характер зависимости реакционной способности  $S^\circ$  при взаимодействии с УВ с четным и нечетным числом атомов углерода в высокомолекулярных парафинах. Они взаимодействуют с  $S^\circ$  уже при 90-200 °С. Начальной стадией признан распад циклов  $S_8$  и образование бирадикала  $SS$ . Распад может происходить в температурном диапазоне от 100 до 2000 °С в зависимости от того находится  $S^\circ$  в газовой фазе или в поле молекул растворителя. В последнем случае термораспад  $S_8$  наступает при более низких температурах, чем в газовой фазе.

Порядок реакций оказался дробным, что характерно для реакций, протекающих по радикально-цепному механизму.

На основе вышеизложенного представляется возможным объяснить появление в результате происходящих в системе  $S^\circ$ -УВ процессов наиболее высокомолекулярных и макромолекулярных структур, аналогичных нефтяным асфальто-смолистым компонентам. Реагируя в виде радикалов,  $S^\circ$  инициирует появление углеводородных и S-содержащих радикалов [465, 481], которые согласно [487] могут существовать в среде диамагнитных молекул достаточно долго и через обменные взаимодействия образуют ассоциативные комбинации и крупные ассоциаты, а их длительное существование обуславливается спиновым возбуждением и спиновой поляризацией диамагнетиков и формированием сольватных оболочек, препятствующих рекомбинации. Парамагнетики, таким образом, должны обеспечить парамагнетизм системы. Следует отметить, что концентрация парамагнитных частиц в нефтях приближается иногда к числу Авогадро, а бензиновые фракции обладают парамагнитной примесью с концентрацией  $10^{15}$  спин/г [487]. Доля асфальто-смолистых компонентов, концентрирующих в своем составе достаточно большое количество парамагнитных центров, составляет значительную величину (в тяжелых и высоковязких нефтях до 40-50% общей массы).

Способность  $S^\circ$  взаимодействовать с различными органическими и неорганическими соединениями известна достаточно давно и служит, в частности, основой развития химии и химической технологии S-содержащих полимеров. При этом  $S^\circ$  выступает иногда только в качестве дегидрирующего агента и не входит в состав полимера, что широко используется в макромолекулярной химии и образовании полимерных структур [488]. Примером окислительного S-дегидрирования техногенного продукта может служить превращение полиэтилена при  $160-310^\circ\text{C}$  с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  и образованием ароматизированного полимерного каркаса, содержащего конденсированные политиено-тиофеновые и полинафтотиофеновые блоки [489].

Конденсирующая способность  $S^\circ$  проявляется не только во внутримолекулярном ее внедрении с последующей цепочкой превращений, но и в возникновении надмолекулярных образований. Эта «сшивающая» ее способность успешно используется для изменения реологических свойств остаточных фракций нефти (гудрона) с целью получения дорожных битумов [164,490-492]. Введение  $S^\circ$  при 140-160 °С в состав битум-полимерного вяжущего приводит к «сшивке» полимеров [164]. В ходе обработки серой при 180 °С и выше остаточных фракций нефти происходит дегидрогенизация с дополнительным появлением асфальтосмолистых компонентов [490]. Например, при обработке (200-250 °С) серой гудрона малосернистой западно-сибирской нефти [491] средняя молекулярная масса и содержание асфальтенов вырастают с 813 до 950 и с 6,8 до 11,5 % соответственно, а с увеличением времени термообработки возрастает также степень внедрения серы в асфальтеновые структуры. Отмечается также, что в результате дегидроконденсационных и окислительных преобразований усиливаются межмолекулярные взаимодействия, увеличивается соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды. В сырой нефти при взаимодействии с  $S^\circ$  (140-160 °С) увеличивается содержание асфальтенов, смол и ароматических УВ [164].

Как видно, спектр проявлений дегидроконденсационной способности  $S^\circ$  очень широк. Особый интерес представляет ее взаимодействие с различного типа уже сформировавшимся нефтяным веществом (сырая нефть, остаточные фракции), приводящее к дальнейшим конденсационным превращениям. Это в свою очередь свидетельствует в пользу возможности протекания подобных процессов в условиях мантии и коры, а превращения в системе «нефтяное вещество –  $S^\circ$ » может рассматриваться как модель преобразований, происходящих на поздних стадиях эволюции глубинного флюида УВ – S, когда в нем находится определенное количество «неизрасходованной»  $S^\circ$ .

Результаты исследования процесса внедрения  $S^\circ$  в биоструктуры показало, что оно происходит лишь в межмолекулярном направлении [249], что не согласуется с утверждением сторонников биогенной концепции о

«вторичном» происхождении S-органических соединений нефти, образующихся в результате сульфат-редукции.

Представляет также интерес рассмотреть, оказывает ли описанное выше воздействие на УВ сера, находящаяся в восстановленном состоянии ( $\text{H}_2\text{S}$  сульфиды металлов). Термодинамические исследования показали [493], что взаимодействие  $\text{H}_2\text{S}$  с легкими парафинами возможно лишь при температуре выше 1000 К, то есть когда связь S – H находится в ослабленном состоянии, однако экспериментально ее провести без катализаторов и в их присутствии не удастся. Следовательно,  $\text{H}_2\text{S}$  менее реакционно-способен в процессах, могущих привести к образованию нефтяных компонентов. В отличие от  $\text{S}^\circ$ , реагирующей со всеми углеводородными компонентами реакционной смеси, он взаимодействует только с олефинами с образованием меркаптанов и сульфидов [241, 465]. Учитывая склонность олефинов к конденсации, особенно под воздействием  $\text{S}^\circ$ , их количество в реакционной смеси не может быть существенным. Сторонники биогенеза нефти обычно считают, что процесс «вторичного осернения» ее идет за счет взаимодействия с олефинами, достаточное количество которых в продуктах преобразования ОВ также является сомнительным.

Таким образом, присутствие  $\text{H}_2\text{S}$  в составе флюида должно препятствовать процессам дегидроконденсации углеводородной системы, а увеличение отношения  $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^\circ$  – замедлять эти процессы. Такая ситуация может возникнуть при высоком содержании  $\text{H}_2$  во флюиде, а также при усилении восстановительной обстановки с глубиной его нахождения. В подобных случаях углеводородный флюид может представлять собой лишь газовую смесь  $\text{CH}_4$  с тем или иным количеством его ближайших гомологов. Напомним, что при взаимодействии  $\text{H}_2\text{S}$  с сульфиды металлов ( $\text{MeS}$  и  $\text{MeS}_2$ ) происходит разрыв связей H – S – H с образованием  $\text{S}^\circ$ , участвующей затем в формировании сульфидной фазы систем  $\text{MeS}$  и  $\text{MeS}_2$  [473, 494].

Рассмотрим далее, обладает ли конденсирующими свойствами сера в восстановленной форме другого типа, в системе металл-S ( $\text{Me-S}$ ), существ-

вующей в виде расплавов или твердых сульфидов, с которыми углеводородный флюид может контактировать на всем его пути к поверхности Земли. Оказывается, что образование S-органических соединений и конденсационные преобразования УВ происходят и при их контакте с сульфидами металлов даже без добавки S° в реакционную смесь. Так, конденсация CH<sub>4</sub> до C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> и др. обнаруживается в присутствии FeS, Cu<sub>2</sub>S и др. при температурах 700-900 °C [495], а при пропускании углеводородов C<sub>4</sub> через сульфидные катализаторы (400-600 °C) образуется тиофен [496]. Чем объясняется эта общность, что роднит процессы взаимодействия УВ с S° и сульфидами металлов? Попробуем это прояснить, рассмотрев свойства систем Me-S, находящихся в различных условиях.

В сульфидных расплавах при высоких температурах и низком окислительном потенциале сульфиды Fe претерпевают превращения:  $Fe_{1-x}S \rightarrow FeS + xS_2^\circ$ ,  $2FeS_2 \rightarrow 2FeS + S_2^\circ$  [497]. В основных сульфидных расплавах, являющихся следствием магматической сульфуризации за счет их выплавления из мантии совместно с серосодержащими фазами S° наряду с H<sub>2</sub>O, Cl, H<sub>2</sub> и УВ растворена, то есть находится в достаточно подвижном состоянии [497, 498]. При развитии сульфидной минерализации и образовании руд сера также проявляет высокую подвижность (намного большую, чем кислород), она является наиболее подвижным компонентом в геохимических системах [499]. Известно, в частности, что прочность связей Me-O в оксидах Mo, Co, Ni и др., больше чем связей Me-S [500]. Исследование фугитивности и растворимости S° в Fe и Ni при более низких, чем в расплавах, температурах (873 К) показало, что растворимость мала (менее 0,01 мольн. %), и следует ожидать примерно такую же растворимость в твердых растворах Fe-Ni [501]. Под фугитивностью серы подразумевается фугитивность димера серы (S<sub>2</sub>).

Исследование фугитивности серы системе Fe-FeS-NiS-Ni при 900°C показало, что возможен дефицитный по сере расплав, а в зависимости от состава смеси ее фугитивность может изменяться на ~ 7 порядков [502]. Существование неравновесного нестехиометрического слоя на сульфидах метал-

лов подтверждено методами рентгено-электронной, оже-электронной спектроскопии и масс-спектрометрии вторичных ионов. Установлено, что в металл-дефицитном слое (поверхность сульфида) сера может находиться в моно-, ли- и полисульфидной формах, различающихся по энергиям связей [503], при этом искажения структуры сульфида вплоть до аморфизации могут захватывать объем на значительную глубину. Особенно большими размер нестехиометрического слоя и нарушение химического состава оказались в случае пирротина (FeS).

Подробное изучение [504] гидротермально синтезированного пирита методами рентгеновской фотоэлектронной, оже-электронной спектроскопии показало, что на его поверхности находится несколько форм сульфидной серы в виде ионов (а именно, моносульфидная, дисульфидная и полисульфидная), а в кристаллах, полученных в избытке серы, в качестве самостоятельной фазы присутствует  $S^{\circ}$  ( $S_8$ ). Последнее расценивается как предельный случай ее полимеризации. При включении примесных элементов полимеризация проявляется в большей мере. Сделан вывод о том, что обилие форм и отсутствие жестких ограничений в пространстве и по длинам связей дает возможность сере объединяться в образованиях (аккомодироваться) в поверхностном слое, совершенно чуждых структуре кристаллической матрице, а на соотношение форм серы в поверхностном слое влияет ее летучесть, зависящая от условий.

Нестехиометрическая сера обнаруживается также на таких системах, как нанесенные на оксидную подложку ( $Al_2O_3$ ) Mo-, Ni, Co-, W-содержащие сульфидные катализаторы. Наличие этой формы серы в предположительно адсорбированном состоянии выявлено с помощью оценки ее подвижности (мобильности) методом обмена с  $H_2S$  с использованием изотопа  $^{35}S$  [505, 506]. Отношение количества мобильной серы к ее общему количеству изменяется при этом от 10 % при 200 °C до 44 % при 400 °C. Скорость обмена становится очень высокой уже при 250-300 °C. Количество подвижной серы не зависит от давления в газовой фазе над поверхностью катализатора. По-

видимому, это количество определяется концентрацией серы на поверхности. Дифференциация серы в сульфидах металлов и появление форм, не связанных или слабо связанных с металлической матрицей наблюдается даже в таких особых случаях, как, например, нанопленка сульфида свинца, который, имея в целом стехиометрический состав содержит кроме того «нестехиометрическую» неметаллическую подрешетку серы [507].

Чрезвычайно интересные результаты для понимания поведения серы и её свойств в системе Me-S получены при исследовании процессов термохимического и механохимического воздействий на сульфиды Fe в разных средах (в восстановительной и инертной среде, на воздухе, в воде) [508]. При термохимическом восстановлении и в инертной среде на поверхности FeS<sub>2</sub> и FeS образуется S<sup>0</sup> (S<sub>8</sub>). Выделение ее происходит также при окислении влажного FeS кислородом воздуха. При диспергировании этих сульфидов с помощью вибрмельницы на воздухе и в воде они начинают окисляться уже при комнатной температуре и выделять S<sup>0</sup> (S<sub>8</sub>), а в отсутствие кислорода она не выделяется. Выделение S<sup>0</sup> при контакте сульфида металла с кислородом обусловлено более сильным сродством последнего к металлу.

Вполне обоснованно можно полагать, что при контакте УВ с сульфидами металлов, содержащих в тех или иных условиях на своей поверхности активную серу (S<sup>0</sup>), будут протекать реакции окислительной дегидроконденсации УВ и внедрения серы в углеводородные структуры. Примерами являются конденсация CH<sub>4</sub> в C<sub>2</sub>- и C<sub>3</sub>-углеводороды [495] и образование тиофена из УВ C<sub>4</sub>. Установлено [496], что эта реакция протекает через взаимодействие с поверхностной серой, частично находящейся в хемосорбированном состоянии в форме S<sup>0</sup>, а скорость реакции зависит напрямую от подвижности серы. За меру подвижности была принята величина обратной температуры ( $\frac{1}{TK} \cdot 10^4$ ), при которой скорость выделения H<sub>2</sub>S при восстановлении катализатора водородом равна 0.06 ммоль/час г.кат. Наиболее реакционно способной оказалась хемосорбированная сера.



Наличием активной серы ( $S^\circ$ ) на поверхности сульфидов металлов можно объяснить и окисление  $H_2S$  при контакте с ними. Выделяющаяся при этом в результате окисления сероводорода  $S^\circ$  усиливает окислительный процесс (автокатализ) [473]. Наиболее ярко способность окислять  $H_2S$  до  $S^\circ$  проявляется у сульфида ванадия. Это неудивительно, так как сам  $V$  обычно входит в состав катализаторов окисления. Элементарная сера ( $S^\circ$ ) сублимируется из образцов сульфида ванадия при его контакте с  $H_2S$ , начиная с  $300\text{ }^\circ\text{C}$  вплоть до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [509]. Отметим, что прямое разложение  $H_2S$  (без катализатора) возможно лишь при высоких температурах. К этому нужно добавить, что в работе [464] теоретически обоснована и подтверждена термодинамически и экспериментально новая каталитическая реакция разложения  $H_2S$  на  $H_2$  и  $S^\circ$  на сульфидах металлов с промежуточным образованием дисульфида водорода ( $H_2S_2$ ), которая протекает уже при низких температурах. Термодинамической движущей силой является поверхностная реакция образования связи  $S-S$  на стадии сопряженной хемосорбции двух молекул  $H_2S$  на двух смежных ионах металла с выделением  $H_2$  в газовую фазу. Замыкание каталитического цикла обеспечивается поверхностной рекомбинацией адсорбированной частицы  $S_2$  в циклооктасеру ( $S_8$ ), выделением  $H_2$  в газовую фазу и удалением  $S^\circ$  ( $S_8$ ) из активных центров.

На основе относящихся к настоящему времени представлений о составе геосфер, восходящих глубинных флюидов, возможных путях их эволюции, реакционной способности компонентов флюидов, авторами была предложена гипотеза [510-518 и др.] о системообразующей роли взаимодействия эндогенных  $CH_4$  (и его ближайших гомологов) и  $S^\circ$  в генезисе абиогенных природных углеводородных систем.

Попробуем представить, каков будет характер эволюции флюида, содержащего в своем составе  $CH_4$  (и его ближайшие гомологи),  $H_2$ ,  $S^\circ$ ,  $H_2S$ , металлосодержащие структуры, и контактирующего при своем движении в направлении к поверхности Земли сокружающими породами. Очевидно, что направленность преобразований флюида и их глубина будет прежде всего за-

висеть от соотношений составляющих его компонентов и характера окислительно-восстановительной обстановки. Учитывая описанные выше особенности свойств серы и ее соединений, можно полагать, что чем больше содержание  $S^{\circ}$  во флюиде, тем интенсивнее должны протекать конденсационные преобразования УВ, процессы их осернения и превращения S-органических соединений в направлении меркаптаны  $\rightarrow$  сульфиды  $\rightarrow$  тиофены. При этом, естественно, доля непрореагировавшего  $CH_4$  и количество серы, «внедрившейся» в углеводородную систему, будут находиться в обратной зависимости. Рассмотрим лишь крайние случаи различных вариантов возможных преобразований глубинных флюидов.

В случае бессернистых флюидов  $CH_4$  будет скапливаться в верхних слоях коры. При этом возможны две формы его нахождения. Одной из них могут считаться месторождения природного газа (с наличием определенного количества ближайших гомологов). Другим случаем являются залежи метангидратов, что может быть связано с реализацией процесса Фишера-Тропша и образованием достаточного количества реакционной  $H_2O$ .

При малой доли серы относительно  $CH_4$  и  $H_2$  и присутствии ее в таком восстановленном флюиде, в основном, в виде  $H_2S$  углеводородная система не будет претерпевать конденсационных преобразований или таковые будут незначительны. Восхождение флюида завершится образованием залежей природного газа, газоконденсатов или легкой нефти. Во всех этих трех случаях в составе будет присутствовать определенное количество  $H_2S$ . В указанном типе нефти должно присутствовать максимальное в сравнении с более тяжелыми нефтями количество непрореагировавшего  $CH_4$ . Легкие нефти должны быть малосернистыми. Преобразования S-органических соединений в направлении меркаптаны  $\rightarrow$  сульфиды  $\rightarrow$  тиофены должны происходить медленно и скорее всего, в нефти будет присутствовать, в основном, первый член этого ряда. Запасы такой нефти вероятней всего должны быть невелики, так как значительная часть  $CH_4$  останется не подвергнутой конденсационным преобразованиям, в том числе частично будет рассеиваться.

В случае высокосернистого флюида с максимальным соотношением  $\frac{S}{H_2}$  конденсационные преобразования углеводородной системы, ее осернение и превращения S-органических соединений в направлении меркаптаны  $\rightarrow$  сульфиды  $\rightarrow$  тиофены будут протекать гораздо интенсивнее. В результате должна образовываться высокосернистая нефть с высоким содержанием тяжелых фракций, асфальтосмолистых компонентов и с преобладанием тиофенов в группе S-органических соединений. В такой нефти, скорее всего, будет отсутствовать  $H_2S$ , а количество непрореагировавшего  $CH_4$  (газовый фактор) будет минимально. Вследствие интенсивного его вовлечения в конденсационные преобразования, очевидно, следует ожидать больших масштабов скоплений нефти, а в составе нефтегазовых комплексов – низких отношений запасов газа к запасам нефти.

В промежуточных вариантах состава исходного флюида перечисленные показатели нефтяной системы будут лежать в обозначенном диапазоне. В любом случае при движении флюида к поверхности Земли, усилении окислительной обстановки и, как следствия, увеличения отношения  $\frac{S^o}{H_2S}$ , а также активизации конденсирующего потенциала  $S^o$ , находящейся в составе сульфидов металлов, встречающихся на пути движения флюидов, конденсационные преобразования углеводородов, их осернение и реакции в группе S-органических соединений в направлении образования более конденсированных структур (тиофенов) будут усиливаться. В результате с приближением к поверхности Земли нефть должна становиться более тяжелой, более сернистой, а в приповерхностном слое будут аккумулироваться наиболее тяжелые высоковязкие нефти, тем более, что к конденсационным процессам, видимо, «подключается» и активный кислород, находящийся в верхних слоях Земли.

Еще одним фактором, влияющим на характер эволюционных преобразований флюида, могут быть различные каталитические свойства металлов, находящихся в составе глубинных флюидов или окружающих породах. Возможным вариантом является гидрирующее воздействие на флюидную систе-

му, препятствующее конденсационным преобразованиям УВ и способствующее сохранению серы в виде  $H_2S$  и разрушению связи C-S в S-органических соединениях. В таком случае следует ожидать образование более легких и малосернистых нефтей. Возможно и противоположное (окислительное) воздействие, способствующее конденсационным преобразования системы, тем более что  $S^0$  обладает окислительными свойствами. Это будет способствовать образованию более тяжелых и более сернистых нефтей.

Сопоставим далее сделанные выводы с показателями реальных нефтей. Частично, в разделе 4, где содержатся сведения о их составе и свойствах, уже имеются данные, позволяющие подвести итоги такого сопоставления. Тем не менее далее целесообразно более комплексно и аргументированно его провести. Так как авторы придерживаются концепции полигенности нефтидогенеза, все изложенное выше о возможных направлениях эволюции глубинных флюидов относится к образованию абиогенной составляющей нефтей. Сопоставление предполагаемых результатов эволюционных преобразований флюидов с показателями реальных нефтей может в некоторой мере помочь ответить на вопрос о количественном вкладе био- и абиогенных источников в формирование нефтяных систем.

## **12. Показатели реальных углеводородных систем как подтверждение гипотезы о конденсационном воздействии эндогенной серы на абиогенный нефтидогенез**

### **12.1. Нефти**

Элементная сера, являясь как инициатором (катализатором) конденсационных преобразований УВ, так и компонентом, входящим в состав продуктов этих преобразований, должна оказывать в зависимости от ее количества в системе определяющее влияние на качественный состав продуктов. Чем выше ее концентрация во флюиде, тем сильнее должны протекать конденсационные процессы и тем меньше будет оставаться в системе непрореагировавшего легкого УВ ( $CH_4$ ). Параллельно с этим в жидких продуктах

должно расти количество S-органических соединений. Указанные закономерности следует ожидать как на крупномасштабном, так и на локальных уровнях. Действительно, на основании данных о масштабах нефтегазонакопления для нефтегазовых комплексов ряда стран и континентов выявлена [514, 516] ожидаемая закономерность (рис 6). Как видно, с увеличением серосодержания нефти ее запасы резко увеличиваются. Такая же закономерность наблюдается по данным [104] и в пределах одного нефтеносного региона (Западная Сибирь).

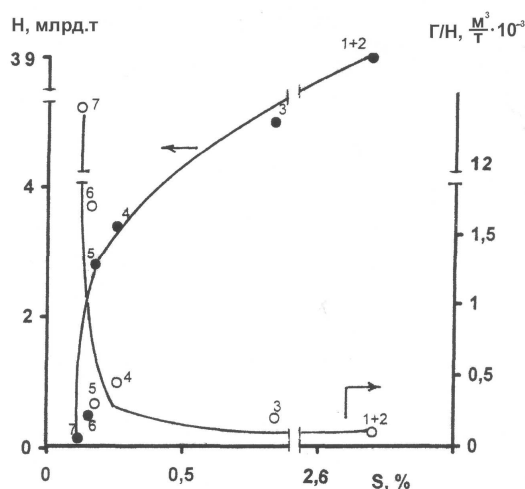


Рис. 6 Влияние концентрации S в нефтях на их запасы (Н) и соотношение запасов газа и нефти (Г/Н) [514, 516]

1 – Саудовская Аравия, 2 – Кувейт, 3 – Ливия, 4 – Нигерия, 5 – Индонезия, 6 – Австралия, 7 – Новая Зеландия

Универсальность ее подтверждается тем, что запасы битуминозных, высоковязких, высокосернистых нефтей в 3-4 раза выше чем остальных [91]. При этом суммарные запасы серы только в битуминозных песчаниках Атабаски составляют 3-4 млрд. т, в месторождениях сернистых нефтей Месопотамской впадины – около 1 млрд. т. Это означает, что в случае высокосернистой флюидной системы достигается очень высокая степень конденсированности УВ. Следует отметить, что учтенные мировые запасы самородной серы дос-

тигают всего 1,5 млрд. т. [519]. Перечисленные факты прямой связи запасов реальных нефтей с их серосодержанием необъяснимы с позиции биогенной концепции, в соответствии с которой осерненность является следствием вторичного процесса (сульфатредукции), результатом чего, в случае усиленного осадконакопления, увеличения количества ОВ и соответственно залежей нефти следовало ожидать, что они в той или иной мере будут изолироваться от сульфатсодержащих вод, доступ которых к части ОВ и нефти может быть затруднен или вообще прекратится. Таким образом, должна была бы проявляться противоположная наблюдаемой на рис. 6 зависимость. Еще одним веским аргументом против представления о существенном влиянии сульфатредукции на осерненность нефтей следует считать «временной» фактор. Появление сульфатсодержащих структур в том числе сульфат-анионов является следствием окислительных преобразований сульфидов металлов [281], т.е. процессом более поздним относительно взаимодействий глубинной серы с металлами и УВ и появлением соответственно сульфидов металлов и S-органических соединений нефти.

Уменьшение количества несконденсированного  $\text{CH}_4$  с ростом серосодержания системы отчетливо проявляется в снижении его количества относительно нефти (Г/Н) (рис. 6). При этом следует отметить, что уменьшение показателя Г/Н вызвано не резким снижением абсолютной величины запасов газа. Так, его запасы в Австралии приблизительно в 6 раз ниже, чем в Саудовской Аравии и Кувейте [15], а величина Г/Н в ~ 20 раз выше (рис. 6). Суммарное количество углерода в нефти и газе примерно равны для Ливии и Нигерии [15], а запасы нефти в Ливии в 1,5 раза выше, что также можно связать с более высокой концентрацией серы в системе. Эта закономерность проявляется также при сопоставлении запасов нефти и газа по бассейнам Персидского залива и Западной Сибири. Для первого запасы нефти в 4 раза превышают запасы бассейнов Западной Сибири, а запасы газа в этих районах примерно равны [519]. Серосодержание нефтей Персидского залива составляют в среднем ~ 3%, а в большинстве нефтей Западной Сибири этот показа-

тель в 1,5-2 раза ниже [104]. Таким образом, на относительные скорости нефте- и газонакопления определяющее влияние оказывает, прежде всего, концентрация серы в системе.

Конденсационное воздействие серы, отражающееся на величинах запасов нефти и газа и соотношениях этих запасов (рис. 6), должно также влиять и на газовый фактор нефтей (количество растворенных – оставшихся несконденсированными газов), а именно, уменьшать этот показатель с ростом серосодержания нефти. Действительно, статистическая обработка материалов по всем нефтям территории бывшего СССР [104] подтверждает это. Представленные для некоторых нефтей на рис. 7 данные убедительно свидетельствуют о схожести зависимости газового фактора и величины Г/Н от концентрации серы в нефтях.

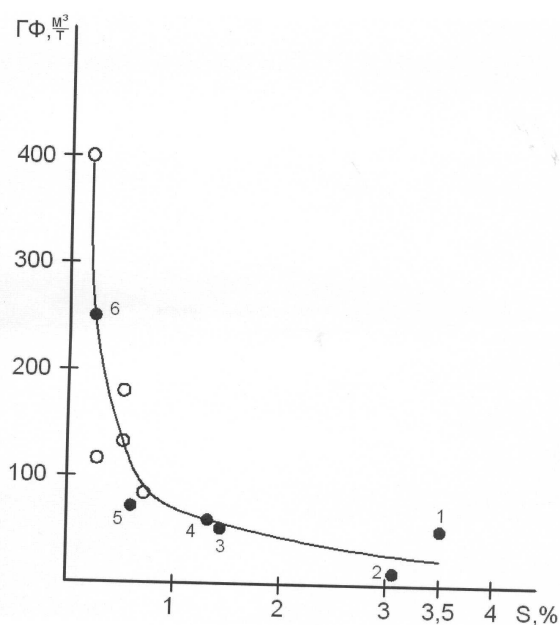


Рис. 7 Зависимость газового фактора (ГФ) нефтей от содержания в них  $S$  [514, 516]. О – нефти баженовской свиты Салымского месторождения. 1 – Ромашкинское, 2 – Арланское, 3 – Туймазинское, 4 – Мухановское, 5 – Самолторское, 6 – Жирновское месторождения.

Такой же характер изменения газового фактора проявляется и при сопоставлении его с плотностью нефтей. По данным [86] для Волго-Уральской провинции, Кавказа и Западной Сибири увеличение плотности от 0,81 до 0,85 и

1,0 г/м<sup>3</sup> сопровождается резким уменьшением газового фактора от 90 к 50 и 15 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> соответственно. Это, несомненно, связано с наличием прямой корреляции плотности и серосодержания.

В составе растворенных в нефтях газов наблюдается парадоксальная, на первый взгляд, закономерность. Если в самой нефти увеличения ее серосодержания и плотности сопровождаются увеличением доли тяжелых фракций, образование которых является завершением процессов конденсации, то в растворенных газах количество тяжелых компонентов (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) падает, причем C<sub>1</sub> >> C<sub>2</sub> > C<sub>3</sub> > C<sub>4</sub> > C<sub>5</sub> [35, 86, 104]. Так, в легких нефтях Кавказа с плотностью 0,820-0,840 г/см<sup>3</sup> содержание тяжелых газов достигает 23-37%, а в нефтях с плотностью 0,916-0,924 ~ 1,0-2,5% [86]. Видимо, причиной является более высокая скорость конденсационных преобразований (на 1-2 порядка) этих газов по сравнению с CH<sub>4</sub> [465].

Вполне возможно, что в случае интенсивных углеводородных разгрузок, когда по определенным причинам реакционный потенциал находящейся в флюиде S<sup>o</sup> не использован полностью (например, некоторый «избыток» ее во флюиде), следует ожидать возникновения залежей самородной серы. К такому случаю можно отнести наблюдаемое в районе Мексиканского бассейна сонахождение крупных месторождений самородной серы и обогащенной серой нефти [520].

Неоднородность глубинных флюидов по составу, в частности, наличие или отсутствие в них S<sup>o</sup> должно приводить к возникновению площадной зональности залежей нефти и газа. Не исключено также, что это частично может быть следствием пространственного разделения жидкой и газовой фаз эволюционирующего флюида в силу различной разуплотненности пород и образования автономных каналов передвижения. Площадная дифференциация в распределении скоплений углеводородных систем различного состава и фазового состояния является общей закономерностью. Выделяются преимущественно или чисто нефтеносные или газоносные районы, обособленные во многих случаях друг от друга [188, 189]. С ними и связаны основные



разведанные запасы нефти и газа. При этом не отмечается различий в возрасте и составе вмещающих пород, содержаний в них ОВ, степени его конденсированности, температур и давлений в осадочной толще [189], что не согласуется с концепцией биогенного происхождения углеводородных систем.

Видимо, вследствие различного состава глубинных флюидов и условий их эволюции практически отсутствуют месторождения с одинаковыми характеристиками. В частности, содержание серы колеблется от сотых долей до 6 и более (10) процентов [96]. Наблюдаются при этом определенные закономерности географического распространения нефтей различного состава. Результаты геозонирования состава нефтяных систем Евразии на базе данных о 36 нефтегазоносных бассейнах показали, что нефти с высокими содержаниями серы и асфальтосмолистых компонентов находятся в западной части, а с малыми – в восточной [19, 146, 166]. Нарастание концентрации серы с 2,3 до 6,4% в направлении с Востока на Запад обнаружено также в битумах пермских отложений Татарстана [164]. Выявлена кроме того зависимость состава нефтей от типа геодинамического режима. Концентрации серы, асфальтенов и смол изменяются в ряду типов поясов нефтенакпления: рифтогенный < субдукционный < депрессионный [170]. Такое влияние геодинамических режимов недр и типов межплитовых границ свидетельствует о связи процессов нефтеобразования с глобальными геодинамическими процессами.

Наряду с отмеченными выше типами площадной зональности нефтегазовых систем проявляется зональность распределения залежей нефти и газа, которую можно обозначить как «концентрическая». Так, например, для бассейнов Персидского залива и Западной Сибири характерно преобладание в центральных частях преимущественно нефтяных залежей, в то время как в краевых частях наблюдается преимущественно газоносность [519]. Обнаружена также концентрическая зональность и по составу нефтей. Так, на основных продуктивных комплексах Западной Сибири в направлении от центра к периферии выявлено однонаправленное изменение более 10 показателей [104]. Уменьшаются плотность, содержание асфальтосмолистых компо-

нентов, серы, отношение S/N, доля  $\text{CН}_4$  относительно его гомологов в растворенных газах, общее содержание микроэлементов, порфиринов, доля V в сумме металлов, отношение V/Ni, при этом повышаются газоносность, доля таких металлов как Ni, Fe, Mn, Cu

и Cr. Кроме того однонаправлено изменяются соотношения УВ внутри различных их групп (метилмоноароматических, шести и пятичленных насыщенных циклов и др.). Рис. 8-16 на примере некоторых продуктивных

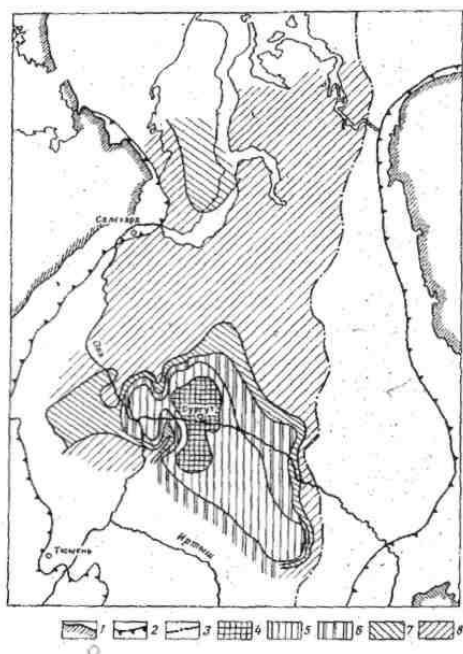


Рис. 8. Схема изменения плотности нефтей нижнесреднеюрского нефтеносного комплекса.

Границы: 1 – Западно – Сибирского седиментационного бассейна,  
2 – нефтегазоносной провинции,  
3 – опесчанивания покрывки.

Зоны распространения нефтей плотностью,  $\text{г/см}^3$ : 4 –  $> 0,890$ , 5 –  $0,890-0,870$ , 6 –  $0,870-0,850$ , 7 –  $0,850-0,830$ , 8 –  $< 0,830$ .

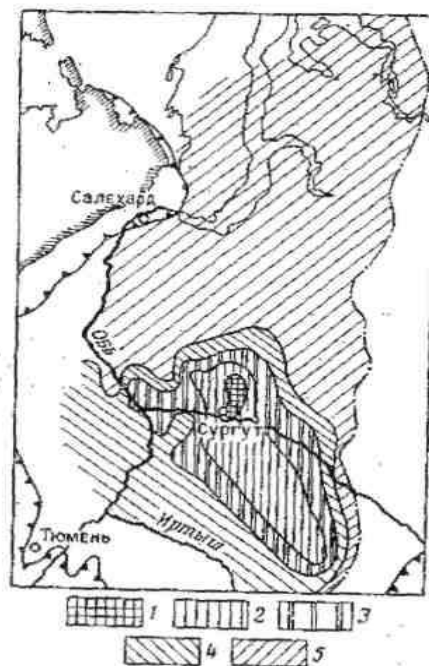


Рис. 9. Схема изменения сернистости нефтей нижнесреднеюрского нефтеносного комплекса.

Зоны распространения нефтей с содержанием серы, %: 1 –  $> 1,5$ , 2 –  $1-1,5$ , 3 –  $0,5-1,4$ , 4 –  $0,25-0,5$ , 5 –  $< 0,25$ .



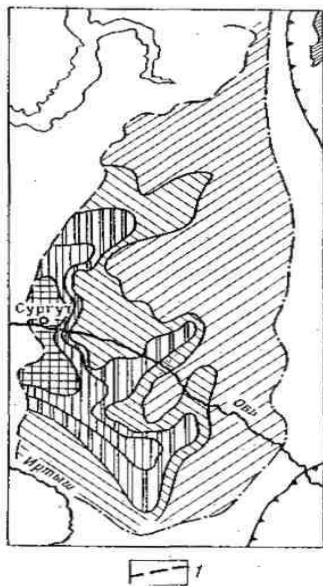


Рис. 10. Схема изменения плотности нефтей верхнеюрского нефтеносного комплекса.

1 – граница литологического замещения

Условные обозначения см. на рис. 8.

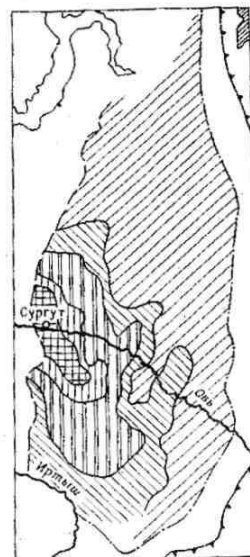


Рис. 11. Схема изменения сернистости нефтей верхнеюрского нефтеносного комплекса.

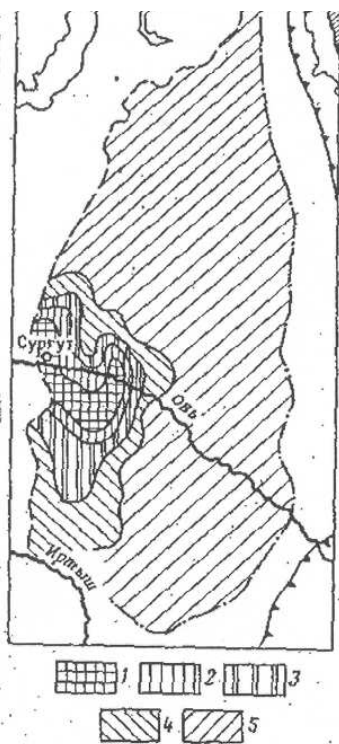


Рис. 12. Схема изменения отношения S/N нефтей верхнеюрского нефтеносного комплекса.

Зоны распространения нефтей с величиной отношения S/N: 1 - > 9, 2 - 7-9, 3 - 5-7, 4 - 3-5, 5 - < 3

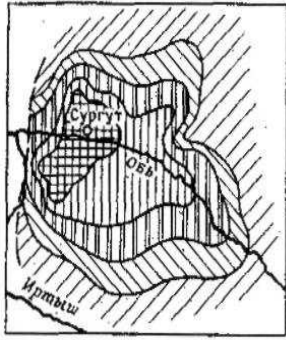


Рис. 13. Схема изменения плотности готерив-аптского нефтеносного комплекса.  
Условные обозначения см. на рис. 8.



Рис. 14. Схема изменения сернистости готерив-аптского нефтеносного комплекса.  
Условные обозначения см. на рис. 8.

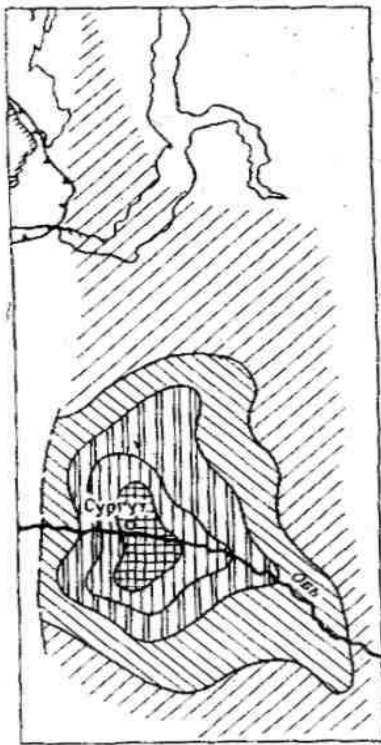


Рис. 15. Схема изменения плотности нефтей валанжин-готеривского нефтеносного комплекса.  
Условные обозначения см. на рис. 8.

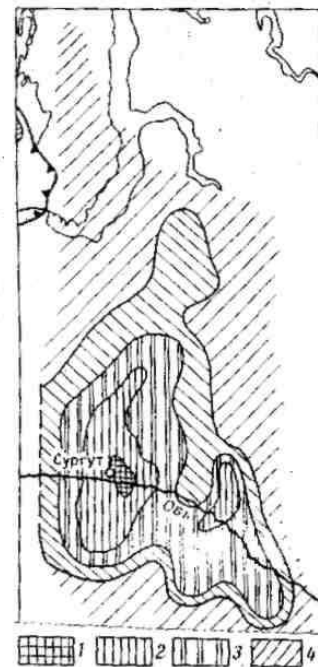


Рис. 16. Схема изменения содержания газа в нефтях валанжин-готеривского нефтеносного комплекса.

Зоны распространения нефтей с содержанием газа, м<sup>3</sup>/т: 1 – < 100, 2 – 100-200, 3 – 200-300, 4 – > 300.

В работах [104, 519], содержащих сведения о латеральной концентрической зональности нефтегазовых систем по составу, не имеется каких-либо объяснений наблюдаемого явления. Сведения ограничиваются лишь их констатацией. Очевидно, что это связано с отсутствием в настоящее время возможности найти подход к объяснению этой закономерности в рамках биогенной концепции. Данный тип зональности может быть объяснен на основе данных об особенностях вертикального массопереноса глубинных углеводородных флюидов [329] и гипотезы авторов о конденсационных преобразованиях под воздействием  $S^0$ . Исследование дегазации геосолитонных трубок [329] с использованием геофизических и геохимических методов на примере одной из площадей Западной Сибири выявило расширение зоны дегазации с уменьшением глубины и давления и повышенное содержание компонентов в районе осевой части трубки. Полный комплекс литолого-геохимических исследований с анализом по 60 углеводородным соединениям показал, что вместе с газами ( $CH_4$ ,  $H_2$  и He) с больших глубин транспортируются УВ нефтяного ряда в том числе ароматические и высокомолекулярные соединения. При этом концентрации  $CH_4$ ,  $H_2$  и He в районе осевой части геосолитонной трубки превышают фоновые значения в 40-70 раз, а микроэлементов (V, Co, Mn, Ni, Hg и др.) – более чем в 2-3 раза. Правомерно также полагать, что концентрации серы, как и других компонентов флюида в центральной его части выше. На основе гипотезы о ключевой роли этого элемента в конденсационных преобразованиях УВ открывается возможность объяснения более интенсивного образования нефтяных компонентов и прежде всего асфальтосмолистых структур и S-органических соединений в центральных частях нефтегазовых комплексов.

Видимо, наблюдаемые градиенты концентраций компонентов флюида в радиальном направлении вызваны более высокой скоростью потока по оси трубок эвакуации. Это кроме того может обеспечить и более высокую температуру в центральной их части, что также могло способствовать конденсационным преобразованиям и появлению наблюдаемой зональности. Не исклю-

чено, что ее появление вызвано в определенной мере сочетанием нефтяных компонентов абио- и биогенного происхождения. Образование центров (полюсов) нефтенакопления за счет глубинных флюидов и латеральная миграция нефтяного вещества могли приводить к смешению продуктов различного происхождения и способствовать возникновению описываемых явлений.

Помимо отмеченных выше типов зональностей обнаруживается и их «вертикальный» вариант. Например, для баженовской свиты широтного приобья [160] и для районов Западной Сибири в целом [519] с увеличением глубины залегания плотность нефтей и битумов, их сернистость и количество асфальтенов прогрессивно уменьшаются. Битумы и тяжелые высокосернистые нефти по данным [319] приурочены к приповерхностному интервалу до глубины 1-1,5 км, а скопления «обычных» нефтей находятся в интервале от 1-1,5 до 4-4,5 км, причем их ресурсы в несколько раз меньше. В работе [166] на примере Евразийского пространства для большого количества нефтеносных бассейнов методами статистического и кластерного анализов убедительно показано, что на больших глубинах находятся, в основном, малосернистые нефти с низким содержанием асфальтосмолистых компонентов, а чем ближе к поверхности Земли, тем, как правило выше концентрация в нефти S-содержащих соединений, высокомолекулярных и асфальтосмолистых структур, а также ароматических соединений. Причем число первого типа нефтей возрастает с глубиной более, чем в 2 раза, а количество тяжелых, высокосернистых наоборот сокращается в 5-10 раз. Увеличение глубины нахождения углеводородной системы должно сопровождаться ослаблением конденсационных процессов из-за уменьшения роли активной серы ( $S^0$ ) вследствие увеличения количества  $H_2S$ , не способствующего этим процессам. Подтверждением этому является, в частности, данные о Западно-Канадских и Предуральско-Прикаспийских бассейнах, в которых залежи сернистых нефтей с глубиной сменяются залежами  $H_2S$ -содержащих нефтей, а еще глубже залежами  $H_2S$ -содержащих газов [519].

Как видно, независимо от пространственного расположения нефтей наблюдается устойчивая прямая корреляция между их осерненностью, степенью конденсированности нефтяного вещества, доли нефти в нефтегазовых системах и масштабами нефтенакпления. Очевидно, что обратная зависимость количества парафинов и серы в нефтях также является следствием протекания процессов осернения алкановых УВ и их дегидрирования-ароматизации под воздействием  $S^0$ . Известно, что с ростом содержания серы в нефтях увеличивается количество ароматических УВ [519]. Таким образом, наблюдаемые закономерности хорошо согласуются с ожидаемыми на основе гипотезы о ключевой роли серы в процессах конденсационных преобразований глубинных углеводородных флюидов при передвижении их в земной коре.

В соответствии с гипотезой авторов о системообразующей функции серы параллельно с реакциями окислительного дегидрирования и конденсационных преобразований УВ происходит их осернение с образованием меркаптанов, сульфидов и тиофенов. Сера как окислитель воздействует в направлении меркаптаны  $\rightarrow$  сульфиды  $\rightarrow$  тиофены (см. выше). Отсюда следует, что из флюидной системы с более высокой концентрацией активной серы может сформироваться более тяжелая и более сернистая нефть с преобладанием тиофенов. В противоположность этому в случае низкого содержания активной серы должна возникать нефть более легкая – меркаптановая. Соответственно тяжелые фракции нефтей должны содержать преимущественно тиофеновые структуры, а с уменьшением температуры кипения будет увеличиваться доля меркаптанов. Формирование легких меркаптановых нефтей может происходить не только из-за малой концентрации серы во флюиде, но и в более глубоких слоях вследствие повышения доли неактивной серы (в составе  $H_2S$ ). Отсюда следует ожидать в них определенного количества  $H_2S$ . Возможно преобразование этого типа нефти в более тяжелые по мере их движения к поверхности Земли благодаря увеличению доли активной (окисленной) формы серы.



Все это находит подтверждение при исследовании составов различных нефтей. С учетом того, что сера по ее количеству в нефтях является самым представительным гетерокомпонентом, проведена типизация нефтей в зависимости от типа S-органических соединений («тиофеновые», «сульфидные», «меркаптановые») [96]. Первые (наиболее тяжелые и сернистые) содержат 80-90% тиофеновой серы, мало сульфидной и не содержат меркаптанов, легкой бензиновой фракции и  $H_2S$ . Они наиболее термостабильны. «Меркаптановые» (низкосернистые) нефти характеризуются наибольшим количеством светлых фракций, низкими содержанием асфальтосмолистых компонентов и плотностью. В легких фракциях этих нефтей содержится значительная часть общей серы (на порядок выше, чем в дистиллятах других нефтей). В бензиновых фракциях «меркаптановых» нефтей находится в 50-70 раз больше серы, чем в соответствующих фракциях нефтей других типов. «Меркаптановые» нефти менее термостабильны и нередко содержат  $H_2S$  и  $S^\circ$ . Так, добываемая в Башкортостане нефть содержит до 0,12%  $S^\circ$  [521]. По данным [21] различные нефти содержат от 0,01 до 1,27%  $H_2S$ . В «сульфидных» нефтях, занимающих промежуточное положение, тиофены и сульфиды находятся в соизмеримых количествах, а содержание меркаптанов составляет не более 10% отн. [96]. Следует отметить, что увеличение содержания тиофенов в нефтях сопровождается обычно уменьшением доли УВ, что, очевидно, является следствием осернения последних.

Приведенные данные общего характера о различных «S-типах» нефтей подкрепляются сведениями о конкретных месторождениях. Для верхнеюрских отложений Западной Сибири [522] в сернистых (0,5-1,4% S) и малосернистых нефтях меркаптаны практически отсутствуют, при переходе от первых к менее сернистым в составе гетероароматических соединений уменьшается доля дибензтиофенов (от 30 до 26% отн.) и тиаинданов (от 11,2 до 6,9% отн.). На примере тех же нефтей выявлено [168], что для смолистых образцов характерно повышенное содержание дибензтиофенов (54 средн. против 41 средн. % отн. в малосмолистых), а для малосмолистых – бензтиофенов (49

средн. против 37 средн. % отн. в смолистых). В результате проведения типизации нефтей юго-востока Западной Сибири [150, 152] выделено 4 группы (с высоким содержанием серы, с пониженным ее количеством, с невысоким содержанием и минимальным количеством). Содержание общей серы от первой группы к четвертой снижается от 1,3 до 0,1, тиофеновой от 1,0 до 0,08%, а сульфидной в 3 раза.

Аналогичные закономерности проявляются и при исследовании отдельных групп компонентов нефтей (фракций и смол). С повышением температуры кипения фракций (утяжеления) в них увеличивается количество высококонденсированных тиофеновых соединений, растет цикличность и длина алкильных цепей [94, 96]. В светлых фракциях концентрируются меркаптаны, в этих фракциях «меркаптановых» нефтей находится значительное количество общей серы [96]. С повышением температуры кипения фракций «тиофеновых» нефтей отмечаются увеличение степени цикличности и содержание высококонденсированных тиофеновых структур (полициклических тиофенов), в высококипящих фракциях обнаруживаются S-соединения с периконденсацией колец (аналоги пирена, антантрена и т.п.), а циклическая конденсированная молекула является основным структурным типом S-соединений [96]. В составе смол высокосмолистых нефтей, содержащих много серы, меркаптаны отсутствуют [122].

Для всех типов нефтей с повышением температуры кипения фракций различия структурно-групповых составов S-содержащих соединений нивелируются [96], что видимо, еще раз указывает на параллельность протекания процессов уплотнения УВ, их осернения и преобразования меркаптаны → сульфиды → тиофены. Для нефтей разных типов отсутствуют также существенные различия в относительном содержании отдельных составляющих внутри каждого класса гетероароматических соединений [150]. В [100] обнаружено, что качественный состав нефтяных сульфидов, выделенных из нефтей Западной Сибири различной сернистости, одинаков и не зависит от окислительно-восстановительных условий осадконакопления, характера ОВ и

возраста вмещающих пород. Таким образом, не прослеживается связь характера S-соединений с условиями преобразования ОВ. Очевидно, что процесс осернения УВ не контролируется экзогенными факторами, как это следует из гипотезы органического происхождения нефти (сульфат-редукцией), а определяется характером реакций конденсации глубинных УВ и их осернения.

В соответствии с вышеизложенным, уменьшение конденсированности нефтяной системы с глубиной должно сопровождаться уменьшением глубины процесса преобразования S-органических соединений в направлении меркаптаны → сульфиды → тиофены, т.е. с увеличением доли светлых фракций должна расти и доля меркаптанов. Данный характер изменения состава нефти является, очевидно, следствием уменьшения доли активной серы ( $S^{\circ}$ ) с глубиной и увеличения соответственно доли восстановленной, неактивной ее формы ( $H_2S$ ). О неоднократном обнаружении увеличения концентрации  $H_2S$  с глубиной в углеводородных залежах сообщается, в частности, в [523]. Такое явление должно способствовать формированию менее конденсированной углеводородной системы и препятствовать превращению меркаптанов в сульфиды и далее в тиофены, т.к. только  $S^{\circ}$  способна окислять меркаптаны в другие S-соединения (см. выше). Убедительным доказательством этого является нефть Уренгойской площади Западной Сибири, выделяющаяся самым высоким содержанием меркаптанов, и именно она залегает наиболее глубоко [171]. Это наблюдаемое явление находится в противоречии с биогенной концепцией, т.к. по мере опускания осадочного слоя, ужесточения термических условий и предполагаемого этой концепцией углубления процесса «созревания» нефти должны накапливаться термодинамически более стабильные компоненты, т.е. доля тиофеновых структур, в отличие лабильных меркаптанов должна расти.

Как видно, независимо от пространственного расположения нефтяной системы и других факторов наблюдаются устойчивые прямые корреляции между степенью конденсированности нефти (количеством асфальтосмолистых компонентов, высокомолекулярных и ароматических соединений,

долей тяжелых фракций), масштабами нефтенакопления, концентрацией S-органических соединений и долей тиофеновых структур, являющихся конечным продуктом преобразований в группе S-соединений. Это свидетельствует о том, что предлагаемая авторами модель образования абиогенного нефтяного вещества, заключающаяся в том, что S<sup>o</sup> инициирует параллельное протекание процессов конденсации УВ, их осернения и преобразования в группе S-органических компонентов, адекватна наблюдаемым явлениям. К этому необходимо добавить наличие прямой корреляции концентрации V в нефтях и отношения его количества к содержанию Ni с указанными выше показателями нефтей. На существование этой закономерности указывается в многочисленных работах, в частности, в [91, 122, 153, 154, 157, 201].

Результаты проведения типизации нефтей юго-востока Западной Сибири по количеству в них S выявили, что нефти с высокой ее концентрацией (> 1%) содержат значительное количество VO-порфиринов, с понижением серосодержания до 0,1% концентрация VO-порфиринов существенно сокращается и при минимальном количестве серы они практически отсутствуют [150, 152]. Подобные корреляционные связи особенно ярко проявляются в высоковязких нефтях, битумах, асфальтитах [135, 158], а также таких углеродистых структурах, как кискеит-черный [132] и углеродистые сланцы [133]. Например, асфальтит Оренбургской области, практически не имеющий примесей осадочных пород, содержит большие количества серы (7-8%) и V (0,6%), что в 4-5 раз превышает концентрацию последнего в самых богатых V-содержащих рудах, при этом содержание V в 6-7 раз выше, чем Ni [158]. Ванадий преобладает в большинстве нефтей [159]. Он концентрируется прежде всего в асфальтенах, причем асфальтены, принадлежащие к РОВ террагенной природы, не содержат V [157]. В [524] выявлено, что VO-порфирины связаны с высоко-, а Ni-порфирины с низкомолекулярной частью асфальтенов. Показано [525], что значительная часть VO-порфиринов сосредоточена в дисперсной фазе нефтяных систем, являющейся парамагнитной, а Ni-

порфирины в большей степени приурочены к диамагнитной дисперсионной среде.

Во многих регионах мира имеются гигантские ресурсы тяжелых нефтей с большим количеством металлов (V и Ni). Только в Венесуэле месторождения тяжелой нефти оцениваются в 450, а в битумных песках в целом количество их составляет 270 млрд. т. [331]. В тяжелых нефтях Канады, например, содержится V в количестве до 84 г/т, а в твердых битумах района Уральского рудного пояса до 1230 г/т V и до 1200 г/т Ni, при этом скопления тяжелой нефти не сопровождаются соответствующими нефте- и рудоматеринскими осадочными породами [331]. Такие высокие концентрации металлов не согласуются с органической концепцией.

По преобладанию V ( $V > Ni$ ) или Ni ( $Ni > V$ ) в нефтях выделяют «ванадиевый» или «никелевый» их тип. Нефти, принадлежащие к «ванадиевому» типу залегают на небольших и средних глубинах (1-3 км.), являются тяжелыми, высокосернистыми, содержат большое количество асфальтосмолистых компонентов, а «никелевые», находящиеся на больших глубинах, легкие, с низким содержанием серы, смол и асфальтенов [136]. Ванадий преобладает в нефтях «тиофенового» типа [153]. Тот факт, что металлы вносят столь существенный вклад в придании нефти геохимической специфики, свидетельствует об их активном участии в процессах генезиса, возможно на ранних его стадиях. Это легко допустить, учитывая, что многие металлы, в частности V и Ni, имеются в мантийных флюидах и являются «мантийными» метками [353, 405, 425, 526]. Термодинамическими исследованиями [425] показано, что металлы могут находиться в металлоорганических соединениях, термо- и бароустойчивых в РТ-условиях верхней мантии. Ванадий, обнаруженный в вулканогенных структурах в виде порфириновых комплексов, предложено [348] отнести не к продуктам обычной трансформации биогенных молекул, а к продуктам интенсивного магматизма. В породах на территориях размещения нефти V и Ni обнаруживаются также в составе порфиринов [137]. Имеется различие в пространственном распределении этих метал-

лов в породах. При исследовании кернов методом масс-спектрометрии [138] обнаружено, что с уменьшением глубины увеличивается интенсивность пиков, относящихся к V, а для Ni изменений не наблюдается. В работе [344] отмечено различное поведение V и Ni в процессе распределения микроэлементов в системах расплав (порода) – восстановленный флюид (битум). Результаты сравнительного анализа данных о содержании V и Ni в земной коре и верхнем почвенном слое мощностью до 2 км показали [42] разнонаправленное изменение содержания этих металлов. Концентрация Ni снижается в направлении к верхнему слою, а V – увеличивается. Очевидно, соединения V обладают большей подвижностью. Многовалентность V ( $3^+$ ,  $4^+$ ,  $5^+$ ) делает его чрезвычайно чувствительным по отношению к окислительно-восстановительной обстановке [133]. При усилении окислительной обстановки (с уменьшением глубины)  $V^{3+}$  переходит в  $V^{5+}$ , который является миграционно более подвижным [134] и, видимо, способен в отличие от Ni мигрировать в менее глубокие слои, что и соответствует закономерностям пространственного расположения «ванадиевых» и «никелевых» нефтей. К этому следует добавить, что Ni образует огромные запасы руд (сульфиды), а V в составе пород находится в рассеянном состоянии.

Какими же отличительными свойствами V и Ni при условии их существенного воздействия на углеводородную систему в процессе эволюции глубинного флюида может быть обусловлена специфика «ванадиевых» и «никелевых» нефтей? Эти металлы сами по себе и их соединения являются активными катализаторами. Ванадий является катализатором реакций дегидрирования УВ и образования их высококонденсированных структур, а Ni в восстановительной среде выполняет гидрирующую функцию [527]. К настоящему времени известны многочисленные каталитические процессы с участием порфиринов. Их свойства в значительной степени определяются особенностями геометрической и электронной структуры, множественностью активных центров, способностью образовывать комплексы с лигандами различной природы и участвовать в межмолекулярных взаимодействиях

[528]. Свойства VO-порфиринов, в частности, могут быть связаны с особенностями группы V=O, которая выходит из плоскости порфиринового комплекса и способна к донорно-акцепторному взаимодействию со структурами, имеющими как кислотный, так и основной характер [529]. Ванадилпорфириновые комплексы, входящие в состав нефти, способны катализировать реакции окисления УВ [125, 130]. Видимо, S<sup>o</sup> как окислитель также может внедряться в углеводородные структуры под воздействием данного типа порфиринов. Есть все основания полагать, что при совместном нахождении S<sup>o</sup> и V-содержащих структур, катализирующих окисление, возникает синергетический эффект, который и приводит к образованию высокомолекулярных углеводородных структур, содержащих большие количества серы и V. Известна роль ванадиловых комплексов в процессах полимеризации и карбонизации нефтяных систем и выявлена связь между величиной коксуемости по Конрадсону и свободной энергией межфазового взаимодействия в подсистеме «ванадиловые парамагнитные комплексы-дисперсионная среда» [107]. Вполне возможно, что металл-порфирины, образовавшиеся на определенной стадии нефтидогенеза, могут участвовать в дальнейшем формировании нефтяной системы. К особенностям поведения V в составе нефтей можно отнести его переход при их переработке в более конденсированные структуры по схеме: нефть → мазут → гудрон [138]. Видимо, V и является активным агентом этого процесса.

Сульфиды V и Ni, находящиеся в составе глубинных флюидов и в контактирующих с ними породах также могут участвовать в процессах формирования геохимического типа нефти. Возможность нахождения данной формы металлов во флюидном потоке и окружающих породах вполне допустима. Сульфид никеля активен в реакциях гидрирования УВ и разрушения связей C-S с выделением H<sub>2</sub>S и широко используется в составе катализаторов гидрообессеривания нефтяных фракций. Возможно, это свойство Ni и его соединений является в случае преобладания в нефтях этого металла над V и является причиной более низких серосодержания и конденсированности

«никелевых» нефтей. В сравнении с сульфидом Ni сульфид V практически не обладает активностью в реакции разрушения связей C-S. Его активность на три порядка ниже, чем в случае Ni [505]. Известно также, что V, откладываясь на поверхности катализаторов гидрообессеривания нефтяных фракций, существенно снижают интенсивность этого процесса и, таким образом, способствует сохранению серосодержания нефтяного вещества. Следует, кроме того, обратить внимание на то, что одним из эффективных катализаторов сульфуризации УВ является дисульфид ванадила ( $\text{VO}_2\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [489].

Фактором, способствующим протеканию конденсационных преобразований углеводородных систем под воздействием  $\text{S}^\circ$  и сульфида V, можно также считать обнаруженную в [509] способность последнего при контакте с  $\text{H}_2\text{S}$  генерировать  $\text{S}^\circ$  в широком диапазоне температур. Таким образом, V, сам являясь инициатором окислительных процессов, способствует появлению в системе другого окислителя ( $\text{S}^\circ$ ). Следовательно, сонахождение данного металла и серы во флюидах может вызвать синергетический эффект и генерировать высококонденсированные углеродистые системы для которых характерен парагенез этих элементов. О многочисленных случаях такого явления указывалось выше. Своего рода моделью возникновения этого парагенеза, сопровождающего формирование высококонденсированных углеродистых систем, можно считать процесс образования продуктов уплотнения на поверхности катализаторов гидроочистки остаточных нефтяных фракций, содержащих V и серу. Такие продукты имеют в своем составе аналоги масел, смол, асфальтенов. При этом наблюдается прямая корреляция концентраций в них V и серы [530].

Из изложенного следует, что соединения V и Ni и сами эти металлы как катализаторы, оказывающие то или иное воздействие на углеводородные системы, являются по отношению к последним явными антагонистами. Ванадий инициирует окислительное дегидрирование (конденсационные процессы) и формирование тяжелых сернистых нефтей, а Ni – гидрирование и разрыв связей C-S. Наблюдаемое различие составов «ванадиевых» и «нике-



левых» нефтей соответствует характеру указанных воздействий. Особенности пространственного распределения V и Ni способствуют зонированию этих типов нефтей. Преобладание Ni во флюиде, локализация его сульфидов в породах также способствует образованию малосернистых «никелевых» легких нефтей вследствие «изъятия» из флюида части серы.

## 12.2. Газоконденсаты, природные газы

Образование газоконденсатов, представляющих собой низкоконденсированную углеводородную систему, в соответствии с предложенной авторами гипотезой должно быть обусловлено малым количеством серы во флюиде или нахождением, в основном, в неактивной форме ( $H_2S$ ), что может быть следствием действия различных факторов (сильно восстановительная обстановка из-за преобладания во флюиде  $H_2$ , наличие в системе гидрирующего агента, например Ni-содержащих соединений). Вполне возможно, что имеющаяся во флюиде  $S^0$  не полностью задействована в конденсационном процессе из-за того, что часть ее находится в малоактивном твердом состоянии по причине особых PT-условий. Достаточно важным фактором является также скорость подъема флюида. Поэтому в составе газоконденсатов следует ожидать наличие определенного количества  $H_2S$  и, возможно,  $S^0$ . Из-за слабо протекающего конденсационного преобразования преобладающим представителем S-органических соединений должны быть меркаптаны. Действительно, в многочисленных группах газоконденсатных месторождений содержится высокие концентрации  $H_2S$ , а иногда немного  $S^0$  [460]. Содержащиеся меркаптаны, тиоалканы при нагревании газоконденсатов выделяются совместно с  $H_2S$  [91].

Абиогенными источниками образования залежей природного газа могут быть потоки  $CH_4$  магматического происхождения. Показано [86], что синтез  $CH_4$  начинается при температуре  $1500^\circ C$  и давлении 1200 МПа, а при наличии катализаторов (Ni, Pt) температура образования  $CH_4$  из аморфного

углерода и графита снижается до 600-1000°C. Такие условия могут быть в мантии. Допускается при этом, что большая часть CH<sub>4</sub> образовалась за счет радикальных реакций из элементов или групп =·СН, – ·СН<sub>2</sub>, ·СН<sub>3</sub>, которые при движении вверх образуют СН<sub>4</sub> и его гомологи. Другим направлением образования СН<sub>4</sub> может быть реализация процесса Фишера-Тропша. Условия его протекания могут возникать в кристаллической коре и даже в стратифицированной [86]. Но это будет происходить лишь при отсутствии S<sup>0</sup> и серосодержащих структур (H<sub>2</sub>S, сульфиды металлов). Полагают [169], что благоприятные условия для синтеза СН<sub>4</sub> создаются также в низах океанической коры за счет ее термической диссоциации в гидротермальном процессе и восстановления растворенного СО<sub>2</sub> при участии железистых оливинов (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Расчеты [221] привели к выводу, что таким путем может образоваться значительная часть abiогенного СН<sub>4</sub>, поскольку при гидратации пород современной океанической коры генерируется ~ 9 млн.т. СН<sub>4</sub> в год, но при этом большая часть его растворяется в океанической воде и служит пищей для метанотрофных бактерий или удаляется в атмосферу, а какая-то часть СН<sub>4</sub> может формировать залежи газогидратов. По геологическим данным [432], вдоль всей длины мировой системы срединно-океанических хребтов возникает около 6 км<sup>3</sup>/год серпентинитов, и количество образующегося при этом СН<sub>4</sub> можно оценить в 2,5·10<sup>7</sup> т/год, что позволяет говорить о серпентинизации как о достаточно интенсивном процессе генерации СН<sub>4</sub> в земной коре. В [433] на основании данных об изотопном составе Н<sub>2</sub> в глубинных серпентинитах и высоком содержании в них СН<sub>4</sub> предполагается, что вода, необходимая для глубинной серпентинизации, образуется по реакции Фишера-Тропша.

Возможным путем образования СН<sub>4</sub> и его гомологов с точки зрения исследователей [350, 467] является взаимодействие H<sub>2</sub>S и СО<sub>2</sub> при фильтрации последнего сквозь сероводородный конденсат с одновременным выделением H<sub>2</sub>O и самородной серы: H<sub>2</sub>S+СО<sub>2</sub> → С<sub>n</sub>H<sub>2n±2</sub>+ H<sub>2</sub>O+S<sup>0</sup> ромб. Добавим, что присутствие H<sub>2</sub> будет приводить к образованию H<sub>2</sub>S.

Из гипотезы авторов о причинах конденсационных преобразований глубинного  $\text{CH}_4$  в abiогенное нефтяное вещество и ключевой роли в этом процессе  $S^\circ$  следует, что возможно образование  $2^x$  основных типов залежей природного газа. В случаях безсернистых флюидов образуются месторождения, содержащие главным образом метан с некоторым количеством его ближайших гомологов. Залежи природного газа могут возникнуть и в случае серосодержащего флюида, если только сера находится по тем или иным причинам (см. выше) в неактивной форме ( $\text{H}_2\text{S}$ ), которая и будет находиться в составе природного газа.

Типичное соотношение компонентов в месторождениях газа приведено в [21]:  $\text{CH}_4$  (60-100),  $\text{C}_2\text{H}_6$  (0-12),  $\text{C}_3\text{H}_8$  (0-6),  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (0-4),  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (0-4),  $\text{N}_2$  (0-16),  $\text{CO}_2$  (0-16),  $\text{H}_2\text{S}$  (0-1), He (0-0,2), другие не более 0,2%. Относительное содержание УВ в чисто газовых месторождениях в подавляющих случаях, также как и в газоконденсатах и нефтяных газах, такое, как представлено выше и изменяется в ряду:  $C_1 > C_2 > C_3 > C_4 > C_5$ . Данные по некоторым конкретным месторождениям чисто углеводородных газов соответствуют указанным выше. Так, исследование состава газов Вилуйского приверхоянского бассейна [193] выявило, что содержание УВ составляет 93-96%,  $\text{N}_2 + \text{CO}_2$  – не превышает 6,  $\text{CH}_4$  – 88-99, доля гомологов – 4-11%. Содержания  $\text{H}_2$  может достигать 1,2%. В погруженных участках содержится «сухой» газ, а в поднятых – «жирный» (меньшее количество  $\text{CH}_4$ ). На севере Западно-Сибирской платформы сосредоточены уникальные (20-25 трлн.  $\text{м}^3$ ) запасы газа, представленного преимущественно метаном (97-99%) [531]. Имеются данные [532] о составе газов, связанных с озером Байкал. В их фонтане из байкальского фундамента Южного Тимана доля  $\text{CH}_4$  составила 87-96 его гомологов – 0,4-1,5,  $\text{N}_2$ +инертные – 2,5-11,8,  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  ~1,3%. Газы донных отложений осадков Байкала содержат  $\text{CH}_4$  в количестве от 5,4 до 81,9%, а к остальным относятся  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , He [533]. Исследование газов восточно-арктического шельфа России показало, что имеются аномальные содержания гомологов метана, что особенно важно, т.к. образование  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  биохимическим путем.

мическим путем очень ограничено [534]. Кроме того, во многих пробах наблюдалось также высокое содержание  $H_2$  (до 48%), что еще раз указывает на высокую вероятность поступления газов из глубоких горизонтов. В природных газах востока Сибирской платформы [535] содержание гомологов метана иногда может достигать 98%, хотя в большинстве случаев доля  $CH_4$  составляет 80-97%, а  $H_2S$  отсутствует. В природных газах в качестве дополнения к УВ постоянно присутствует  $H_2$ , а в отдельных случаях преобладают гомологи метана и благородные газы [536]. По данным [364] средняя концентрация  $H_2$  в природных газах оценивается в  $\sim 700$  ppm.

Существенный вклад в состав природного газа зачастую вносит  $H_2S$  [21, 99]. Серосодержащие природные газы выявлены в 17 газонефтеносных бассейнах [537]. Концентрация  $H_2S$  составляет в большинстве случаев от 0,02-27%, а некоторые газовые системы содержат до 78-98%  $H_2S$  [99]. Кроме того, иногда в небольших количествах содержатся в газах меркаптаны и тиоэфиры. В сероводородсодержащих природных газах всего содержится более  $5 \cdot 10^8$  т. серы, что в 5 раз больше запасов природной  $S^0$  [537]. Газы с объемным содержанием  $H_2S$  не менее 1% являются, как правило сырьевой базой для производства  $S^0$ .

Много  $H_2S$  в составе газовых месторождений в прикаспийском регионе [472]. В Астраханском месторождении содержится  $\sim 25\%$  [531]. В отдельных залежах природного газа провинции Альберта (Канада) содержание  $H_2S$  достигает 50%, а в Техасе (США) некоторые месторождения содержат его до 80-97% [531]. Следует отметить, что характерной особенностью Астраханского месторождения является отсутствие нефтяной оторочки, а в Оренбургском месторождении (от 1,3-6,0%  $H_2S$ ) промышленных притоков нефти не наблюдается, вместе с тем в газах этих месторождений в небольших концентрациях (0,1-0,25%) обнаруживается  $S^0$  [460]. В этой же работе приводятся следующие сведения о связи  $S^0$  с комплексами, к которым приурочены залежи углеводородных газов с высоким содержанием  $H_2S$ , и причинах этого явления. Источником  $S^0$  в  $H_2S$ -содержащих газах предполагается  $S^0$ , рассеян-

ная в породах, и в газовый раствор она может переходить из коллекторов в процессе движения газа, причем  $S^{\circ}$  пород генетически связана с  $H_2S$ -содержащими газами. В некоторых случаях в кернах скважин были обнаружены кристаллы  $S^{\circ}$ , а коллекторы  $H_2S$ -содержащих газов в определенной степени насыщены ею. Видимо, при взаимодействии  $H_2S$  с относительно окисленными породами он трансформируется в  $S^{\circ}$ .

Почему же  $S^{\circ}$ , попадая иногда в состав газа в условиях его залежи, не приводит в большинстве случаев к заметным конденсационным преобразованиям  $CH_4$ . В месторождениях  $H_2S$ -содержащих газов в Прикаспийской впадине и пограничных с ней территориях пластовые температуры в газоносных горизонтах не превышают  $110^{\circ}C$ , что недостаточно для перехода рассеянной  $S^{\circ}$  в жидкое состояние (необходимо  $113-119^{\circ}C$ ) и она находится в твердой фазе, недостаточно активной в каких-либо химических процессах. И даже в случаях, когда температура превышает уровень перехода в жидкое состояние,  $S^{\circ}$  все-таки существует в виде твердой фазы, так как пластовое давление газоносного пласта высоко ( $63$  МПа) [460]. Другой причиной отсутствия конденсационных преобразований, конечно же, является малая концентрация  $S^{\circ}$  в системе.

Очевидно, главной причиной существования залежей природного газа различного состава (безсернистого и сернистого) является наличие глубинных флюидов соответственно разного состава. Появление сероводородсодержащих газов обусловлено присутствием серы в глубинных флюидах в неактивной форме ( $H_2S$ ).

Преимущественно углеводородный состав имеют вулканические газы ( $79-98\%$   $CH_4$ , небольшая примесь  $C_2H_6$  и  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2S$ , Ar, He) [321, 457]. Особый интерес представляют попутные газы нефтяных залежей. По данным [91] в большинстве случаев содержится значительные количества УВ  $C_1-C_3$  и выше (алканы до декана), а также небольшие количества циклоалканов, реже – следы ароматических УВ. В газах этого типа присутствуют также  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ , меркаптаны,  $CS_2$ , He и др. Содержание  $H_2S$  в некоторых случаях дости-

гает 5, а  $\text{CO}_2$  – 30%. Эти газы представляют собой флюид, находящийся эволюционно на преднефтяной стадии. В соответствии с результатами математического моделирования состава нефти [99] наличие  $\text{CH}_4$  в нефтях и в большом количестве газоконденсатных систем доказывает что он является не полностью конвертированным исходным материалом, в то время как какие-бы то ни было следы избыточных неконвертированных высокомолекулярных веществ типа керогена отсутствуют.

Ассоциация  $\text{CH}_4$  с более тяжелыми УВ ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_5$ ), в том числе нефтяного профиля, обуславливает отнесение глубинного  $\text{CH}_4$  к так называемому нефтяному типу, отличному от  $\text{CH}_4$  болот, торфяников и др. областей поверхностной генерации [400], образующемуся в результате предполагаемой деструкции ОВ. Что касается возможности деструкции захороненного ОВ и разрыва связей С-С, следует заметить, что для этого необходима энергия в 58-79 ккал/моль, источники которой отсутствуют в стратиффере Земли [86]. К биогенному типу относится также  $\text{CH}_4$  генерируемый анаэробными микроорганизмами – метаногенами, а также в результате протекания процессов бактериального образования в аэробных условиях только при наличии ОВ и отсутствии сульфатов [86]. На основе этих представлений трудно объяснить существование различных типов природного газа.

В работах [538-540] представлены данные о соотношении количеств  $\text{CH}_4$  биогенного и абиогенного происхождения. На биологические источники приходится от 440 до 850 млн.т./год, антропогенные источники дают от 16-210 млн.т./год. Запасы абиогенного  $\text{CH}_4$  в литосфере составляют  $10^9$  млн.т., в том числе в месторождениях природного газа  $10^5$ - $10^6$  млн.т. В залежах морских и континентальных газогидратов находится  $10^5$ - $10^6$  млн.т. В биосфере Земли не существует замкнутого цикла углерода. В результате дегазации мантии обеспечивается компенсация его дефицита в атмосфере и океане, который возникает вследствие изъятия из биосферы и перевода в осадок в виде карбонатов и ОВ. Масштабы ежегодного вывода углерода из подвижного ре-

зерва биосферы Земли составляют  $\sim 2 \cdot 10^{14}$  г, что указывает на масштабы его компенсации за счет наиболее глубоких горизонтов.

Изложенный в настоящей главе материал о показателях нефтей, газоконденсатов и традиционных природных газов свидетельствует о том, что состав перечисленных углеводородных систем, их пространственное расположение вполне согласуются с гипотезой авторов о существенной роли эндогенной серы и металлов – «мантийных меток» (V и Ni) в нафтидогенезе. От количества этих элементов в глубинном флюиде зависит характер его эволюции и геохимический тип образующегося абиогенного нефтяного вещества. Недостаток активной формы серы приводит к образованию легких нефтей и газоконденсатов, а в случае ее отсутствия глубинный  $\text{CH}_4$  не претерпевает конденсационных преобразований и образует залежи. Предложен набор химических реакций, способных контролировать эволюцию углеводородного глубинного флюида и направлять ее в сторону повышения уровня организации, что в целом соответствует принципу преобразования живой и не живой материи, согласно которому сложным формам предшествуют менее сложные, состоящие из частей, обладающих способностью порождать новые качества.

Реальные нефти являются, очевидно, продуктом взаимодействия двух вещественно-энергетических потоков: эндогенного и имеющего в качестве источника биоматериал. Наблюдаемая согласованность состава реальных углеводородных систем с предложенной авторами гипотезой свидетельствует о достаточно большом вкладе абиогенной составляющей в реальные нефтегазовые системы.

### **13. Газогидраты**

Во всей проблематике генезиса природных углеводородов комплексное изучение газогидратов (ГГ) является чрезвычайно важным для создания общей теории происхождения и формирования углеводородной сферы Земли. Исследованию ГГ посвящено огромное количество работ. Мы очень кратко остановимся на некоторых аспектах, связанных с общей характери-

стикой, пространственным расположением, запасами и возможными источниками ГГ.

Газогидраты представляют собой кристаллические твердые тела класса клатратов (соединений включения), образованные молекулами  $H_2O$  в виде каркасных структур вокруг других молекул меньшего размера, как правило  $CH_4$ . Это происходит при достаточно низких температурах и/или довольно высоких давлениях на глубине от 300-400 до 2500 м. [541]. Условия образования ГГ характеризуются широким диапазоном температур от 50 до 350 К при давлении от 2Па до 1,7 ГПа [542]. Один  $m^3$  ГГ может содержать до  $164m^3$   $CH_4$  и  $\sim 0,87 m^3$  чистой  $H_2O$  [541, 543], что указывает на его высокую энергоемкость. Интересно отметить, что впервые ГГ были обнаружены еще в 30<sup>е</sup> годы XX века в газопроводах, которые закупоривались чем-то похожим на снег [544].

Основные параметры структурной единицы ГГ перечислены в [545]. Полости внутри каркасных гидратных структур образуются в результате связывания молекул  $H_2O$  между собой водородными связями. Химических связей между молекулами газа и  $H_2O$  не образуется, они удерживаются только слабыми межмолекулярными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Таким образом, молекулы газа стабилизируют многогранники, построенные из молекул  $H_2O$ . Структура, состав, свойства, условия разложения ГГ зависят от давления и температуры. Под термином «скопление ГГ» понимается некоторый объем породы, поровое пространство которой в той или иной степени заполнено ГГ. Форма и размер скоплений определяются потоками газовых флюидов и их разгрузками, а расположение контролируется термобарическими условиями, проницаемостью пород и др. [546]. Газогидраты легко трансформируются, достаточно понизить давление в пласте или повысить температуру выше равновесной [547]. При разрушении залежи ГГ возникают мощные газовые фонтаны, что сопровождается резким понижением температуры в пласте, в результате чего создаются условия для образования новых порций ГГ [296].



Газогидраты состоят главным образом из  $\text{CH}_4$  и его гомологов с небольшими включениями  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  [547]. Например ГГ Черного моря содержат 93,3-99,7%  $\text{CH}_4$ , остальное в основном  $\text{CO}_2$  [548]. В [549] сообщается о значительном содержании  $\text{N}_2$  (до 11%) и небольшом количестве  $\text{O}_2$  (0,2%). Результаты анализа состава ГГ крупнейшего Восточно-Мессояхского месторождения показали, что концентрация  $\text{CH}_4$  находится в пределах 96-99%, а остальное приходится на  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{He}$  и  $\text{C}_2\text{-C}_5$  а  $\text{H}_2\text{S}$  отсутствует [550].

Газогидраты находятся в местах глубоководных акваторий и в недрах суши с мощной вечной мерзлотой [551]. Верхняя граница нахождения ГГ поднимается от экватора к полюсам, в регионах вечной мерзлоты они могут существовать на глубинах от 130 до 2000 м от поверхности [542]. В океане ГГ занимают огромные площади (90% всех площадей) располагаются обычно в приповерхностном слое океанической коры на глубине 0,2-1 км от уровня дна океана, а их образование, скорее всего, не зависит ни от общей массы осадочного слоя, ни от степени концентрации в нем ОВ [181, 296]. Данные, полученные при изучении дна Мирового океана, демонстрируют связь гигантских темпов генерации УВ и выноса глубинными локализованными потоками с образованием наиболее крупных скоплений ГГ, ассоциирующихся с расколами и сбросами на континентальных склонах в основании рифтовых прогибов [246]. Считается [541], что 90-95% мировых запасов ГГ находятся на больших глубинах океана. Гигантские ресурсы ГГ сосредоточены в придонной части разреза бассейнов осадконакопления на глубине от дна менее 1000 м, в основном, менее 500 м, и их пространственное положение контролируется глубинными разрывными нарушениями [183, 246, 304]. Например, в центре Южно-Каспийской впадины по результатам сейсмических исследований установлены зоны сквозной проницаемости земной коры, представляющие собой мантийные флюидодинамические системы с ГГ в зоне выхода на дне морского бассейна [552].

В недрах заполярной территории Тюменской области России разведанные запасы ГГ сосредоточены в 30 месторождениях, среди которых нахо-

дится огромное Мессояхское [296], причем в нижней его части располагается газ в свободном состоянии [547].

Зоны пространственной стабильности месторождений ГГ свидетельствуют о высокой интенсивности локализованных потоков УВ и совпадают, в основном, с интервалом распространения неконсолидированных осадков, а латеральная миграция в таких случаях затруднена [319]. В отсутствие газосборных площадей формирование гигантских скоплений ГГ возможно лишь при интенсивной вертикальной миграции УВ из их источников. Выявлена [319] ведущая роль вертикальных потоков глубинных УВ, каналы которых контролируются локальными разрывами пород, причем для ГГ, как и для тяжелых нефтей и битумов характерно отсутствие контролирующей роли ловушек, вторичность нахождения по отношению к осадочному чехлу.

Количество  $\text{CH}_4$  в ГГ громадно по сравнению с запасами традиционного природного газа и превышают запасы последнего более, чем на порядок [21, 319, 553]. К настоящему времени выявлено более 120 крупных залежей ГГ с общим запасом  $> 5 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$  [554]. Интенсивность процессов накопления ГГ составляет  $10^{12}$ - $10^{13}$  г/год [555]. По имеющимся оценкам запасы  $\text{CH}_4$  в ГГ составляют от  $2 \cdot 10^{14}$  до  $7,6 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$  [21, 246, 546, 554, 556, 557], причем первая цифра относится к Мировому океану [558]. По мнению других авторов [319, 559, 560] указанный диапазон значительно уже ( $5 \cdot 10^{15}$ - $2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3$ ), а величина извлекаемых запасов обычного газа  $1,8 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ . Оцененные в [561] запасы  $\text{CH}_4$  в ГГ составляют  $10^{19}$  т, в то время как запасы нефти ( $2 \cdot 10^{17}$ ), газа ( $2 \cdot 10^{17}$ ) и битумов ( $10^{18}$  т) – на 1-2 порядка меньше. Имеющийся разброс данных по ГГ вызван трудностью получения информации о действительных масштабах газогидратоносности. В целом, запасы ГГ в десятки [304] и сотни [246, 545] раз превосходят запасы нефти, обычного газа и угля во всех разведанных месторождениях. Запасы углерода в метангидратах Мирового океана превосходят его запасы в нефти, природном газе, торфе и угле в 1540, почве в 6050, ОВ и растворенного в  $\text{H}_2\text{O}$  – в 8640, в биоте суши – 10210 раз, а совокупный

запас углерода всех этих видов не метангидратного углерода почти в 1000 раз [555].

При современном уровне потребления энергии, как указано в [21], даже если используется только 10% ресурсов ГГ, мир будет обеспечен высококачественным сырьем для экологически чистой выработки энергии на 200 лет. Из более оптимистичного прогноза [541] следует, что количества углерода, заключенного в ГГ достаточно для обеспечения мировых энергетических нужд на сотни тысяч лет. Вместе с тем, чтобы рентабельно осваивать месторождения ГГ, необходимо разработать принципиально новые технологии в области разведки и добычи. Попытки освоения ГГ предпринимаются в индустриально развитых странах.

По ранее сформированным представлениям о происхождении ГГ [562], считалось, что они образуются после оседания ОВ на поверхности осадков, и продуктами его биохимической переработки являются (помимо  $\text{CH}_4$ )  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др. газы. Сразу же следует заметить, что  $\text{H}_2\text{S}$  практически не обнаруживается в ГГ (см. выше). На основании точки зрения о преимущественном вкладе в образование ГГ метана биохимической природы предполагалось почти повсеместное распространение ГГ в Мировом океане при глубине дна, превышающей 300-600м. Вместе с тем по данным геофизических исследований и глубоководного бурения [246] установлено не сплошное, а спорадическое, «зонально-пятнистое» распространения ГГ, а к гидратоносным структурам приурочены каналы, контролирующие восходящие потоки и перетоки УВ. Последние обуславливают аномально повышенное количества  $\text{CH}_4$  в осадках при низком содержании в них ОВ. Скопления ГГ имеются в местах, в которых нет условий для массовой генерации его из ОВ [563]. За последние десятилетия в результате геофизических исследований, глубоководного бурения и герметичного отбора длинных колонок донных осадков получены данные, не подтверждающие прогнозы, основанные на предположении о решающем вкладе в образование ГГ биохимического  $\text{CH}_4$ , т.к. ресурсы ГГ и закономерности его скоплений, а также изотопный состав

свидетельствует о глубинном генезисе [319, 555]. Наличие вечной мерзлоты на дне и в подводных недрах арктических морей исключает, по мнению [296], возможность органического образования грандиозных запасов ГГ. Неизбежный вывод о их глубинной природе сделан из оценки запасов ГГ и возможности генерации из РОВ [246].

Существует также гипотеза о том, что причиной образования скоплений ГГ на мелководных склонах срединно-океанических хребтов является гидротермальная деятельность и серпентинизация пород коры. Этот процесс может начаться при 200-500°C и давлении 50 МПа [561]. Вместе с тем указывается [563], что океаническая кора, если даже она сложена серпентинитами, не может служить источником скоплений ГГ, а характер их распространения свидетельствует о более глубинном генезисе. К тому же имеется принципиальное различие состава океанской воды и воды ГГ. Последняя опреснена, содержит в качестве микродобавок  $\text{NH}_4$ , Br, Sr, В и др., а также аномальна по изотопному составу и близка водам из грязевых вулканов на континентах [269, 563]. Таким образом, как указывается в [555], масштаб запасов и пресноводность структур ГГ не согласуется с гипотезами ни о седиментационных фациях, ни о латеральной миграции газа, ни о «газосборочных бассейнах».

Одним из путей образования скоплений ГГ, учитывая опресненность газогидратной воды, может быть протекание реакций гидрирования оксидов углерода (процесс Фишера-Тропша), что возможно лишь в случае безсернистого глубинного флюида. Последнее условие необходимо для возникновения скоплений ГГ независимо от того является ли их первичным источником оксиды углерода или непосредственно глубинный  $\text{CH}_4$ , который при отсутствии серы не будет претерпевать конденсационных преобразований. В местах залегания ГГ, исходя из гипотезы авторов, не следует ожидать наличия серы. К сожалению исследований этого к настоящему времени очень мало. Тем не менее результаты анализа составов пластовых газов и вод крупнейшего месторождения (Мессояхского) метангидрата [550] показали отсутствие в газах

серы и серосодержащих компонентов, вода в 30% скважин не содержит сульфат-аниона, а в остальных его содержание ниже 1% от всех анионов. В водной вытяжке из керна ГГ в осадке озера Байкал ионов  $SO_4^{2-}$  также содержится лишь 2% (мольных) от суммы всех анионов [564]. Хотя ГГ имеются в многих регионах Мира, залежей нефти под ними не обнаружено [184], что, очевидно, и связано с отсутствием серы во флюидах-источниках этих ГГ.

В последние годы наблюдается активизация исследований природных ГГ, т.к. они рассматриваются прежде всего как потенциальное горючее ископаемое, способное восполнить дефицит углеводородного сырья в будущем и как возможный источник парникового газа. При современном уровне потребления энергии, как указано в [21], даже если использовать только 10% ресурсов ГГ, мир будет обеспечен высококачественным сырьем для выработки энергии на 200 лет. Из более оптимистичного прогноза [541] следует, что количества углерода, заключенного в ГГ хватит для обеспечения мировых энергетических нужд на многие тысячи лет. Вместе с тем, чтобы рентабельно осваивать месторождения ГГ необходимо разработать принципиально новые технологии в области разведки и добычи. В индустриально развитых странах предпринимаются попытки освоения ГГ.

#### **14. Тепловые аномалии в районах нахождения нефти**

Многочисленные геотермические исследования нефтегазоносных бассейнов свидетельствуют о четкой связи между залежами нефти и газа и положительными аномалиями температуры и наличии геотермических градиентов, отчетливо проявляющихся в самих залежах и над ними. В [429] установлено, что температура в залежи может на 10-20°C превышать региональный фон, а от свода залежи к ее подошве увеличиваться на 25°C. Эти явления обусловлены, очевидно, совокупностью различных причин. Прежде всего необходимо учитывать распределение температуры в вертикальном разрезе мантии Земли. Однако оно однозначно не установлено и является предметом

острых дискуссий. Подъем вещества из нижней части мантии может привести, как об этом свидетельствует оценка температуры гигантских плюмов, к поступлению в литосферу (в отдельные ее части) значительного количества тепловой энергии, носителем которой является высокотемпературный материал (магматические массы) [369]. Температурные аномалии, видимо, могут возникать в результате прорывов литосферы восходящими потоками флюидов с высоким запасом энергии и подтоков тепла от магматических источников при экранировании и фокусировании тепловых потоков, а также за счет окислительных процессов в залежах и выделении тепла при распаде радиоактивных элементов. Однако, окислительные процессы, в частности, могут дать вклад в тепловое поле не более 1-2% [429]. В [565] предлагается считать, что повышенный температурный фон в зоне нефтегазонакопления создается за счет «высокой активности флюидных систем». При этом не ясно, имеется ввиду только тепловое воздействие на верхние горизонты или процессы преобразования состава самих глубинных потоков.

Термодинамические расчеты [341] аномальных температур вокруг каналов глубинного теплопереноса для наиболее распространенных компонентов глубинных флюидов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ ) показали, что максимальное увеличение аномальной температуры должно происходить над каналом, а по мере удаления от оси канала она уменьшается до нормальных значений. Сделан вывод, что имеется пространственная связь между размещением каналов с интенсивными локальными аномалиями теплового потока и крупными скоплениями месторождений нефти и газа. Предположено, кроме того, что нефть и газ образуются при взаимодействии флюидов с РОВ в термобарических аномальных зонах, где происходит его деструкция. Мнение о том, что температурное поле с повышенной температурой может способствовать протеканию процесса генерации нефти, имея ввиду, что этот процесс сводится к преобразованию ОВ, содержится также в [566]. Вместе с тем вызывает сомнение, что только благодаря поступающим потокам тепла из глубины создается повышенная (относительно фона) температура в верхних

слоях залежей нефти и над ними. Вполне возможно, что глубинного тепла недостаточно для возникновения положительных тепловых аномалий, так как в соответствии с биогенной концепцией при преобразовании ОВ неизбежны значительные затраты энергии для разрыва связей С-С. В рамках этой концепции предложена [429] модель выделения энергии за счет слипания капель уже образовавшейся из ОВ нефти и фазовых переходов в системах вода – нефть и вода – газ, что в целом согласуется с термодинамическими законами, так как процессы конденсации должны протекать с выделением тепла. Следует отметить, что это справедливо и на молекулярном уровне при абиогенном синтезе нефти из низкомолекулярного УВ. С этой точки зрения обоснованно выглядит мнение [30], согласно которому причиной высокотемпературных аномалий могут быть реакции с увеличением молекулярного веса УВ в процессе их синтеза из низкомолекулярного сырья, которые являются высокоэкзотермическими и самоподдерживающимися.

Таким образом, тепловые аномалии могут быть связаны не только с глубинным поступлением тепла и способствовать нефтеобразованию из биоматериала, но являться следствием образования эндогенного нефтяного вещества.

## **15. Связь нефтеобразования и сульфидного оруднения**

Рассмотрение этого вопроса вполне актуально в связи с развиваемой в настоящее время [93, 203, 206, 567] общей флюидодинамической концепцией формирования месторождений полезных ископаемых и той ролью, которая может играть сера как один из активных компонентов геосфер в глобальных процессах преобразования и дифференциации вещества Земли. В качестве свидетельств подчиненности единым законам рассматриваются факторы локализации скоплений нефти и руд в единой трансглобальной системе глубинных разломов, наличие крупных нефтегазоносных и рудоносных провинций, интенсивное проявление сульфидного оруднения в районах промышленных месторождений нефти, связь определенных руд с нефтью и газом

[203], а также связанность формирования нефтегазовых провинций и образования обширной группы месторождений металлов, прежде всего халькофилов (Pb, Zn, Cu, Fe, Ni, Co), с одними и теми же флюидодинамическими системами [202, 206].

Перенос и отложение рудного вещества может осуществляться при активном участии металлоорганических соединений, которые образуются при взаимодействии металлов с УВ в восстановительной среде, затем распадаются при эвакуации глубинных флюидов из зон высокого давления [353]. Распад глубинных флюидов, содержащих основную массу металлов в виде элементоорганических соединений, приводит к образованию различных углеводородных систем от твердых битумов до жидких и газообразных УВ и формированию рудонафтидных месторождений [207, 568]. Генетическое единство руд и нефтегазовых месторождений не исключает достаточно выраженных региональных зональностей их размещения, что проявляется в смене в определенных направлениях залежей руд и УВ, расположении рудных районов вокруг нефтегазонгосных бассейнов, характерных для многих минералогических провинций [93, 203]. Указанные явления, как и неоднородность размещения полезных ископаемых в целом, являются отражением неоднородности состава флюидосферы и возникающего в недрах Земли теплового поля, что приводит к различиям в составе газовой фазы флюидов даже на горизонтальных сечениях разрезов из-за разной летучести компонентов [569]. Следует отметить, что изменение масштабов генерации нефти, угля и руд Pb, Zn, Cu во времени свидетельствует о симбатности этих изменений [103, 570]. Минимумы интегральной продуктивности процессов приходится на мезозой (в 2-3 раза меньше, чем за палеозой и кайнозой).

На связь нефтидогенеза и сульфидного оруднения указывает большое количество данных. Многочисленные случаи сульфидной минерализации нефтемещающих пород отмечены в [203]. Аномально высокие концентрации тяжелых металлов выявляются вблизи контура проекции нефтяных залежей на поверхность при глубине их залегания более 2 км, а околонефтяные



воды обогащены V, Ni, Co [413]. Сульфиды выносятся и оседают вокруг выходов нефти и битумов [346]. В Волго-Уральском бассейне по всему разрезу нефтемещающих пород интенсивно проявляется сульфидная минерализация, которая ассоциируется с нефтью, а при разработке нефтяных месторождений в трубах формируются отложения кальцита, сидерита, флюорита, пирита, магнезита и многих других металлов [203]. Наблюдается обогащение углеродистых сланцев сульфидами металлов [571]. О сопряженности процессов сульфидного оруднения и образования нефти свидетельствует также присутствие в сульфидных рудах углеводородных включений [498]. На подобную связь указывает извлечение битумоидных экстрактов и жидких нафтоидов, содержащих в частности n-алканы, из сульфидных руд «черных курильщиков» при полном отсутствии в их разрезе осадочных отложений [213, 572]. В местах отсутствия осадочного чехла в тонком слое металлоносных структур и сульфидах также имеются низкомолекулярные алканы и полициклические ароматические УВ, причем наибольшие концентрации последних приурочены к сульфидам [257]. При изучении состава сульфидных руд [573] кроме газообразных УВ обнаружены масляные и асфальтосмолистые компоненты, являющиеся концентраторами V и Ni. На основании данных о пространственной сопряженности в распределении сульфидов тяжелых металлов и нафтидов с содержащимися в них гетерогенными компонентами сделан вывод [338], что накопление всех этих элементов происходит одновременно в процессе преобразования изначально гомогенных систем.

Несмотря на достаточную убедительность перечисленных выше свидетельств общности сульфидного рудогенеза и формирования углеводородных систем к настоящему времени отсутствовали какие-либо геохимические обоснования этого явления. Однако они могут стать очевидными, если использовать гипотезу авторов о роли серы как важного геохимического фактора процессов нефтегазообразования. Сера, насыщая исходные магмы, взаимодействует в ходе эвакуации флюидов с их рудоносной составляющей с образованием сульфидных руд [405, 406, 468]. Свободная сера ( $S^0$ ), особен-

но в жидком состоянии, в которое она полностью или частично переходит при температуре 1020 °С на глубине не менее 700 м является прекрасным химическим сорбентом для задержки и накопления транспортируемых магмами металлов [468], при этом происходит «перехват» серой металлов с образованием сульфидов, приводящий нередко к совместному нахождению их с серными месторождениями. Составной частью процессов реагирования S° с компонентами флюидов, по мнению авторов, являются конденсационные преобразования углеводородного газа под воздействием S°, что по аналогии с «перехватом» металлов [468] можно рассматривать как «перехват» серой углеводородов и возникновение нефтяных структур. Таковой может быть причина генетической связанности данных видов полезных ископаемых и процессов их образования.

Реакции серы с углеводородной и рудоносной составляющей глубинных флюидов, очевидно, представляют собой своеобразный случай взаимодействующих процессов. Не ясно только, каков тип данного межреакционного взаимодействия. Являются эти реакции взаимно усиливающими или ослабляющими, как меняются их интенсивности в направлении к поверхности Земли при смене физико-химических и термодинамических условий.

## **16. О полигенности нефтегазовых систем**

Накопленный к настоящему времени научный материал свидетельствует о подчиненности генезиса нефти и газа глобальным процессам энергетики, динамики и дегазации Земли, а образование УВ является проявлением свойств всех земных оболочек от глубинных до почвенного включительно и происходит в результате химических и биохимических реакций [75, 267, 574, 575]. В работах [368, 382] подчеркивается, что накопление УВ является саморазвивающимся, кооперативным, синергетическим процессом, происходящим в результате взаимодействия двух восстановительных систем: глубинной водородно-углеродной и заключенного в осадочных породах ОВ. Концепция полигенности соответствует подходу, заключающемуся в рас-

смотрении естественных процессов развития Земли в целом при учете взаимодействия всех геосфер. Первым применил такой подход Д.И. Менделеев. В.И. Вернадский [65] указывал, что в толщах осадочных горных пород имеет место широкое развитие 2-х групп соединений углерода: биогенных остатков и продуктов химических реакций глубинных недр. К настоящему времени к сторонникам полигенного происхождения нефти и газа можно причислить большое количество исследователей, в частности [42, 53, 62, 76, 169, 245, 268, 272, 273, 297, 342, 364, 382, 455, 576]. Следует отметить, что абиогенная концепция расширила круг объектов скопления УВ. К ним относят [76] магматические, вулканические, гидротермальные образования и др. геологические объекты. Любая, даже термодинамически относительно закрытая система всегда, как указано в [224], испытывает воздействие вмещающей среды и «разбавляется» ее продуктами, будь то глубинный источник УВ или осадочная толща и бассейн с РОВ. Важнейшим фактором, позволяющим полагать, что существует как биогенный, так и эндогенный источники нефти и газа, является формирование залежей, связанных с кристаллическими породами фундамента.

Первоначально идея о гибридном происхождении нефти сводилась к предположению о химическом взаимодействии биогенного вещества с глубинными  $H_2$  и  $CH_4$  [62, 124]. Обоснованием этой гипотезы могут служить многочисленные данные об огромном количестве  $CH_4$ , исходящем из недр Земли (см. выше). В работе [346] сообщается о результатах исследования состава газов на больших пространствах в США из более чем 50 изолированных скважин. Оказалось, что газы характеризуются постоянным соотношением долей  $CH_4$ ,  $N_2$  и He. При этом указывается на невозможность поступления газов из осадков и на существование источников газа главным образом в мантии, снабжающих всю исследованную территорию. Вместе с тем объяснить все наблюдаемые явления и процессы, связанные с образованием нефти, непосредственным взаимодействием  $H_2$  и  $CH_4$  с РОВ не представляется воз-

можным. Очевидно, что реальные процессы являются более многофакторными и сложными.

Результаты первых исследований, в которых доказательно обосновывается возможность образования полигенных месторождений, были опубликованы А.Н. Дмитриевским [308, 577]. В этих работах полигенность рассматривается как результат активного взаимодействия гидросферы, биосферы и литосферы, протекающего на фоне эндогенного энергетического и флюидного воздействия, следствием чего является наличие в нефти как производных, образовавшихся при разложении и преобразовании биоматериала, так и продуктов дегазации Земли. При этом гетерокомпоненты нефти могут иметь в качестве источника не только ОВ, природные резервуары и пластовые воды, но и глубинные абиогенные структуры, а месторождение является пространством, в котором встречаются нисходящая ветвь биогенного процесса с восходящей ветвью минерального синтеза УВ. Считается [288], что образовавшиеся в глубине нефтяные флюиды никак не могли «обойти» органические седименты на путях миграции к поверхности Земли.

На вопрос о том, каковы пути образования конечного нефтяного вещества, имеются различные точки зрения. В [30, 364] предполагается, что глубинные потоки, имея широкий углеводородный спектр по составу, конденсируются в кристаллических ареалах или адсорбируются осадочными породами, при этом происходит экстракция или растворение биомассы. В работе [578] указывается, что полигенная нефть – это смесь УВ, возникающая за счет экстрагирования глубинными флюидами преобразованного ОВ осадочных пород. В [53] предложено считать, что глубинный поток УВ смешивается с уже образовавшейся органической микронфтью. Имеется точка зрения [454], что полигенность нафтидогенеза обусловлена взаимодействием восстановленных C – O – H – N – S – систем, связанных с подъемом глубинного материала, с биогенным веществом осадочных отложений, являющихся источниками биогенных компонентов нефти. О том, что генерация нефтяных УВ может происходить в результате сопряженной полимеризации соедине-

ний как биогенного, так и абиогенного генезиса в полинафтеносодержащие структуры, а биогенная составляющая при этом образуется в основном из  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  и может включать в свой состав соединения, содержащие  $\text{O}$ ,  $\text{N}$  и  $\text{S}$ , сообщается в [576, 579].

Существует также мнение о существенной роли бактериальной деятельности в нефтегенезе путем захвата бактериальных структур и их возможного участия в формировании состава нефти [273]. Считается [272], что если в залежах присутствуют археобактерии, то они, перехватывая наиболее химически активные простые летучие компоненты, могут синтезировать нормальные линейные липиды, моноциклические, моноароматические соединения и изопреноиды. В работе [580] указывается, что в зонах осадочных бассейнов растворенные в воде абиогенные УВ в окисленной среде создают благоприятные условия для размножения и питания микроорганизмов и фитопланктона, которые и становятся биогенной составляющей нефти. В [297] утверждается, что даже в среде магматических флюидов может образоваться биомасса автотрофных анаэробов.

Концепция полигенности тяжелых нефтей, УВ больших глубин, угольного  $\text{CH}_4$ , газогидратов, сланцевого газа и др. является достаточно убедительной. Образование вышеперечисленных объектов только из ОВ невозможно. Например, общий баланс сланцевого газа (только в странах Восточной Европы, США, Китая  $\sim 250$  трлн.  $\text{м}^3$ ) свидетельствует об его огромном профиците и четко подтверждает полигенность [331].

Для дальнейшего развития представлений о гибридном происхождении нефтегазовых систем необходимо выяснить, каково количественное соотношение биогенной и абиогенной составляющей в нефтях. Об огромном количестве поступающих из недр Земли УВ, могущих быть исходным материалом для образования абиогенных нефтяных компонентов, имеется достаточно много данных (см. выше). Объяснить образование подавляющего количества нефти и газа за счет фотосинтетического углерода не представляется возможным [269].

На основании выявленной единообразной корреляции изотопов С и Не в областях современной тектонической активизации сделан вывод [316] о значительно большем, чем считалось ранее, участии глубинных УВ в образовании месторождений нефти. В [60] предполагается, что нефтегазовые месторождения лишь на 10% возникают за счет фоссилизации в земной коре органических остатков. В [320] изложено мнение о том, что в «нефтематеринских» толщах отношение количества ювенильных УВ к количеству УВ биосферного генезиса составляет 95 : 5 и оно близко к соотношению в нефтях соединений, не содержащихся ни в одном живом организме, и соединений, принадлежащих к липидным остаткам организмов. По данным [581] количественное соотношение углерода в углеродистых газах, генетически связанных с магматическими очагами, и углеродом в таких же газах, генетически связанных с метаморфическими процессами, может составлять 150 : 1. Показано [341], что ежегодное поступление углеродистых газов из мантии Земли в ее обменный бассейн (атмосферу и воды Мирового океана) составляет  $\sim 2 \cdot 10^{14}$  г углерода, а газов, образующихся при метаморфизме ОВ за такое же время оценивается не более, чем  $0,24 \cdot 10^{12}$  г углерода. Отсюда может быть сделан важнейший геохимический вывод: соотношение между углеродом, фиксируемым в единицу времени в углеродистых газах, генетически связанными с высокотемпературными областями Земли, и углеродом в углеродистых газах – продуктах метаморфизма ОВ осадочных пород, фиксируемых за то же время, составляет 800 : 1. Такое же соотношение потоков абиогенного и биогенного источников углерода для средней температуры абиогенного нефтегенеза (300 °С) установлено в работах [268, 305] по материальному балансу углерода, скоростям процессов и их зависимости от температуры. Считается [305], что если бы все  $2 \cdot 10^{14}$  г углерода уходили из биосферы в осадочные породы, то в течение нескольких десятков тысяч лет активный углерод практически исчез бы из экзогенных процессов и жизнь на Земле прекратилась бы, но она существует благодаря поступлению углерода на поверхность Земли за счет дегазации ее недр.

Стоит отметить, что одна из идей сторонников биогенной теории заключается в том, что большая часть ОВ, пришедшего в движение при миграции, рассеивается, а доля аккумулирующихся УВ невелика – всего несколько процентов, в результате чего главным по массе вовлекаемых веществ является не процесс аккумуляции и формирования фазовообособленных скоплений УВ, а их рассеяние [301]. Если это учесть, то вклад биогенных источников в образование нефтей нужно оценивать еще ниже, чем это сделано в [60, 268, 305, 320, 380, 581].

Одним из подходов для выяснения количественного соотношения био- и абиогенной составляющих нефти может быть использование элементного состава, в частности, содержания гетероэлементов (S и N) биоматериала и нефти. В растительных и животных организмах соотношение S/N невелико (в среднем 0,07 – 0,10 масс) и изменяется в 1,5 – 2,5 раза [103, 244]. В то же время в нефтях мира соотношение S/N намного (от одного до двух порядков) выше и изменяется в пределах от 1,9 до 18,6 масс [104]. Содержание азота в нефтях намного ниже, чем в биомассе. При пропорциональном обеднении ОВ азотом и серой содержание ее в нефтях в случае чисто биогенного происхождения составило бы сотые доли процентов. Учитывая это, достаточно давно в работе [103] был сделан вывод, что малосернистые нефти содержат только «первичную» (органическую) серу, а сернистые и высокосернистые – «чуждую» исходному ОВ «вторичную». Справедливо при этом отмечалось, что конкретные химические реакции, ответственные за это, достоверно неизвестны и было предположено, как и другими сторонниками биогенеза, что таким механизмом может быть сульфатредукция. О невозможности обеспечения этим механизмом серосодержания нефтей уже сообщалось выше. Кроме того, при указанном подходе не представляется возможным объяснить прямую зависимость масштабов месторождений нефтей от концентрации в них серы. Возможность объяснить это, а также оценить соотношение био- и абиогенеза дает точка зрения авторов о роли эндогенной серы в конденсационных абиогенных процессах образования нефтегазовых систем. Опреде-

ляющее влияние серосодержания на запасы нефти и газа и другие показатели нефтегазовых систем (см. выше) является косвенным доказательством увеличения вклада абиогенеза и усиления в целом процесса нефтеобразования с увеличением содержания серы в системе. Особенно отчетливо это проявляется при оценке содержащих большое количество серы запасов тяжелых высоковязких нефтей, битумов и других высококонденсированных систем, запасы которых намного превышают запасы обычных нефтей. Сернистые и высокосернистые нефти составляют основную массу нефтяных ресурсов мира [91, 97]. В разрезах почти всех нефтегазоносных регионов на площадях, измеряемых десятками и сотнями тысяч км<sup>2</sup>, распространены толщи, обогащенные тяжелыми нефтями и битумами, в которых содержится больше УВ, чем во всех залежах нефти и газа в мире [19, 247, 248]. Данные об еще более впечатляющем количестве тяжелых и высоковязких нефтей (не менее 1 трлн. т) содержатся в [162]. Таким образом, на основании данных о соотношении запасов различных нафтидов можно полагать, что с увеличением серосодержания и конденсированности системы абиогенный вклад в нефтенакопление в целом неизменно возрастают. В нефтях, содержащих мало серы, соответственно возрастает вероятность значительного вклада биогенной составляющей, поскольку биомасса содержит незначительное количество этого элемента.

Очевидно, полигенность нефтегазовых систем является следствием сопряженности во времени и пространстве процессов взаимодействия двух разнонаправленных вещественно-энергетических потоков, а нефть есть целостная литофильная система. В настоящее время представляется обоснованным считать био- и абиоконцепции не альтернативными, а тесно связанными и взаимодополняющими друг друга, и признать представления о полигенности доминирующими.



## 17. Изотопия углерода и серы углеводородных систем

Одним из критериев для выявления признаков био- и абиогенеза и оценки вкладов этих процессов в образование нефти и газа может быть изотопный состав содержащихся в углеводородных системах элементов и прежде всего углерода и серы.

### 17.1. Углерод

В соответствии с данными [199] критерием органического происхождения всей группы нафтидов считается изотопный состав углерода (ИСУ) с величиной  $\delta^{13}\text{C}$  от -22 до -37‰. Между тем в этом же диапазоне находится  $\delta^{13}\text{C}$  битумоида из граната кимберлитовой трубки «Мир» (-29,1‰) [582] и мантийных алканов (-26,1...-28,9‰) [277], что, как указано в [205], свидетельствует о конвергентности этого показателя ( $\delta^{13}\text{C}$ ) в данной области значений и ограниченности его как генетического параметра. Сообщается [583], что обнаружены алмазы с  $\delta^{13}\text{C}$  равным - 33‰, хотя ранее считалось, что содержание  $^{13}\text{C}$  в объектах мантийного происхождения, в частности алмазах, составляет -2...-7‰. Таким образом, диапазон изменений  $\delta^{13}\text{C}$  мантийного углерода достаточно широк, поэтому нахождение этого показателя в указанном диапазоне не может быть основанием для однозначного утверждения о биогенной природе углерода в нефти и газе. В [205] также отмечено, что данных об ИСУ битумов и других нафтидов явно недостаточно, чтобы сделать вывод об их происхождении исключительно из биомассы. К тому же на определенном этапе геохимического преобразования ОВ происходит трансформация, меняющая соотношение изотопов углеродов в терригенном и аквагенном ОВ на противоположное по отношению к живому веществу [584]. Поэтому требуется более тщательное рассмотрение изотопии углерода природных систем в целом.

Известна общая тенденция обогащения изотопом  $\delta^{13}\text{C}$  по мере окисления углерода:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}^0 \rightarrow \text{CO}_{1-3} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$  [21]. Так, концентрация тяжелого изотопа ( $\delta^{13}\text{C}$ ) по данным [585] для  $\text{CH}_4$  (биогенного и геотермально-

го) составляет от -30 до -70, CO<sub>2</sub> атмосферного -7, а мрамора -3,0‰. Из приведенной закономерности изменения ИСУ следует, что в случаях сложных углеродсодержащих систем, для которых характерно разное количественное соотношение компонентов с различной степенью окисленности (восстановленности) углерода, диапазон изменения значений  $\delta^{13}\text{C}$  может достигать значительных величин. Так, для растений он составляет -6...-34 [585], при этом для растений суши -21...-29 [586], а в современной морской биоте тропиков и умеренных широт от -8 до -34‰ [587]. Для ОВ современных осадков эта величина колеблется в пределах -10...-32 [585], вместе с тем по данным [588] ИСУ в ОВ осадков биогенного происхождения  $\delta^{13}\text{C}$  достаточно постоянна (-24...-28‰). Для группы белки – углеводы – целлюлоза – лигнин – липиды  $\delta^{13}\text{C}$  составляет -17...-28‰ [21]. В [589] последние характеризуются величиной, изменяющейся в диапазоне -25...-35‰, а по данным [85] количество изотопа <sup>13</sup>C в липидах составляет -24...-28, в белках и углеводах -18...-21, в керогене -21...-25, битумоидах -25...-28‰.

О большом разбросе значений  $\delta^{13}\text{C}$  в различных объектах сообщается также в [226]. Так, в керогене метаморфизованных пород под влиянием процессов окисления, восстановления и др. этот показатель оказался в диапазоне -13...-33, в различных компонентах ОВ – от -16,4 до -36, битумах – от -15,5 до -36‰. Таким образом, применять показатели ИСУ сложных углеводородных систем «напрямую» при исследовании генезиса нефти недостаточно продуктивно. Целесообразнее использовать изотопные соотношения для узких фракций углеводородных систем и индивидуальных УВ.

Рассмотрим прежде всего данные для нефти и газа. Признаком биогенного происхождения нефти считается диапазон  $\delta^{13}\text{C}$  от -25 до -28‰. Вместе с тем для различных реальных нефтей он гораздо шире: -22...-35 [590], -20...-30 [587], -23...-33 [124], -29...-36 [591], -25,3...-31,4‰ [592]. Следует отметить, что нефти залежей фундамента и нижнеолигоценного комплекса характеризуются более тяжелым ИСУ и узким интервалом изменения  $\delta^{13}\text{C}$  (-

25...-26‰) [292], а нефти грязевых вулканов (-25,4...-28,5‰) [321] близки к  $\delta^{13}\text{C}$ , принятому в качестве критерия биогенного генезиса.

Теоретическая оценка  $\delta^{13}\text{C}$  ИСУ мантийного  $\text{CH}_4$  составляет -7...-41‰ [593], а биохимического - -60...-100‰ [594], при этом реальный газ последнего типа характеризуется изменением  $\delta^{13}\text{C}$  в таком же диапазоне [563, 595, 596], что и теоретический. Для  $\text{CH}_4$  газовых месторождений  $\delta^{13}\text{C}$  находится в диапазоне -20...-75‰ [223, 280, 380, 563, 587, 590, 597-599], который можно считать промежуточным между теоретическими значениями для абио- и биогенного. Ближе к данным для газовых месторождений относится  $\delta^{13}\text{C}$  (-36...-61‰) газов грязевых вулканов (79-98%  $\text{CH}_4$ ) [321]. Близок к показателям последних также попутный нефтяной газ ( $\delta^{13}\text{C} = -30...-55‰$ ) [555, 587].

В целом,  $\text{CH}_4$  газовых месторождений имеет более тяжелый ИСУ, чем биогенный. Широкий разброс значений  $\delta^{13}\text{C}$  (-20...-75‰) для первого можно объяснить рядом причин, в частности, примесью в различном количестве биогенной составляющей. Кроме того, известно [26, 82, 335, 430, 600], что ИСУ месторождений  $\text{CH}_4$  становится более тяжелым с глубиной залегания, что, возможно, вызвано изотопным фракционированием углерода при изменении термобарических условий. Не исключено также, что утяжеление ИСУ  $\text{CH}_4$  связано с уменьшением с глубиной доли биогенного  $\text{CH}_4$ . Правомерно полагать, что именно этим обусловлен более тяжелый ИСУ нефтей, залегающих в фундаменте [292]. Видимо, по тем же причинам, что и для месторождений  $\text{CH}_4$ , ИСУ газогидратов также варьируется в широких пределах ( $\delta^{13}\text{C} = -36...-94‰$ ) [555, 563, 587].

Если допустить, что  $\text{CH}_4$  образуется только при гидратации океанической коры, а не поступает из более глубоких структур, то по данным [221] он должен иметь тяжелый ИСУ (-13...-14‰), характерный для гидротермальных источников срединно-океанических пород («черные курильщики»), что не соответствует данным об ИСУ газовых месторождений.

Главным в изложенном в этой части раздела следует считать обогащенность реальных нефтей (более конденсированных по сравнению с  $\text{CH}_4$  систем, т.е. содержащих углерод в более окисленном состоянии) тяжелым изотопом углерода и находящихся по этому признаку ближе к абиогенному  $\text{CH}_4$ , чем к биогенному. А теперь рассмотрим, сохраняется ли закономерность утяжеления ИСУ с усилением конденсированности углеводородных структур в ряде нефтидов и компонентов нефтегазовых систем с различной степенью их конденсированности (окисленности углерода).

Для индивидуальных УВ данные по ИСУ выглядят следующим образом. С увеличением молекулярной массы обогащение тяжелым изотопом прослеживается для газовых систем  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  [585]. В случае гигантских газовых месторождений Китая  $\delta^{13}\text{C}$ , в частности, составляет для  $\text{CH}_4$  - 34,  $\text{C}_2$  - 26,  $\text{C}_3$  - 25 и  $\text{C}_4$  - 23‰ [601]. Для земной коры в целом минимальные значения  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  составляют -80 и -60‰ соответственно, и такая же закономерность наблюдается для этих УВ, относящихся к мантии [602]. По данным [273, 603, 604] в гидротермах хребта Хуан де Фука и осадочных пород также наблюдается изотопное утяжеление в ряду  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ . В гидротермальном поле этого же геологического объекта ИСУ  $\text{CH}_4$  составляет -51...-54, а для  $\text{C}_2$ - $\text{C}_7$  (в основном алканы) обогащение  $^{13}\text{C}$  достигает -20...-25, а для толуола -20‰ [400, 603].

Попутный нефтяной газ, как сообщается в [587] имеет  $\delta^{13}\text{C} = -30...-55$ ‰. Такое обогащение тяжелым углеродом относительно газовых залежей, видимо, связано с наличием в нем более высокомолекулярных УВ. По данным [86, 228] ИСУ в газовых залежах находится на уровне -60, в газоконденсатах обогащение  $\delta^{13}\text{C}$  достигает величины -35, а в нефтях -25‰. В [585] отмечается, что углерод в природном газе обеднен тяжелым углеродом сильнее, чем ассоциирующаяся с ним нефть. Для «свободных газов» характерно облегчение ИСУ с ростом концентрации в них  $\text{CH}_4$  относительно более тяжелых УВ в месторождениях России и Европы [193].

Для жидких алканов нефти наблюдается обогащение  $^{13}\text{C}$  по сравнению с  $\text{CH}_4$  до  $-31\dots-38$ , а для ароматической фракции до  $-27\dots-30\text{‰}$  [605]. Более тяжелый ИСУ битумов в сравнении с нефтью отмечен в [590]. Для битумов он также более тяжел (до  $-22\text{‰}$ ) в сравнении с н-алканами  $\text{C}_{15}\text{-C}_{37}$  и алифатическими УВ нефтей в целом ( $-23,3\dots-28,5\text{‰}$ ) [589]. Тяжелый ИСУ имеют высокосернистые и высокоасфальтенистые нефти Калифорнии ( $-21,7\dots-25,6\text{‰}$ ) [79]. Сами по себе асфальтены по сравнению с другими нефтяными компонентами имеют самый тяжелый ИСУ [606], а в [104] отмечается, что с ростом содержания асфальтенов в нефтях Западной Сибири увеличивается обогащенность  $^{13}\text{C}$  тех и других. К фактам, подтверждающим утяжеление ИСУ при последовательном усилении конденсированности системы, относятся также показатели нафтидов, образующихся в гидротермальных процессах. Для жидких нефтеподобных битумов  $\delta^{13}\text{C}$  составляет  $-23\dots-33$ , мальт  $-24$ , асфальтенов  $-23$ , керитов  $-19\text{‰}$  [607]. Согласно [268] обогащение  $^{13}\text{C}$  по сравнению с  $\text{CH}_4$  наблюдается в ряду: жидкие УВ нефти ( $-27\dots-38$ ) < нефтяные битумы, асфальтиты ( $-18\dots-24$ ) < мантийный  $\text{CO}_2$  ( $-7,2$ ) < тяжелые алмазы ( $-2,0\dots-7,2\text{‰}$ ). Из вышеизложенного следует, что с усилением конденсированности (окисленности углерода) углеродсодержащих систем неукоснительно происходит утяжеление ИСУ.

В качестве модели изотопного фракционирования в ходе преобразований УВ предложен [268] процесс абиогенной каталитической поликонденсации  $\text{CH}_4$ . При проверке адекватности этой модели обнаружено [608], что при каталитическом уплотнении  $\text{CH}_4$  наблюдается обогащение  $^{13}\text{C}$  в ряду:  $\text{CH}_4 \rightarrow$  летучие продукты уплотнения  $\rightarrow$  нелетучие. Общая направленность изменения изотопных соотношений, наблюдаемых для компонентов нефтегазовых систем и нафтидов в целом, подобна проявившейся в указанной модели. Поэтому положение о том, что ИСУ в нефтяных системах определяется изотопным фракционированием в конденсационных абиогенных процессах и свидетельствует о существенном их вкладе в нефтеобразование, вполне правомерно. Если исходить из концепции происхождения нефти только из ОВ осадоч-

ных пород, то следовало ожидать обогащения ее тяжелым изотопом по сравнению с ОВ, т.к. связи, образованные легким изотопом, менее прочны [585], и в ходе деструктивного преобразования ОВ в нефть должно происходить удаление структур, содержащих легкий изотоп. Однако ожидаемого обогащения выявить трудно.

В работе [26] отмечено, что аргумент, заключающийся в том, что большое снижение концентрации  $^{13}\text{C}$  по сравнению с атмосферным  $\text{CO}_2$  якобы доказывает био-происхождение УВ, является несостоятельным, а в [609] на большом массиве данных (340 нефтей мира) по ИСУ фракций и компонентов было показано, что нет прямой корреляции между  $\delta^{13}\text{C}$  нефтей и биогенным типом ОВ осадочных отложений, а среднее значение ИСУ алифатических и ароматических УВ нефтей не зависит ни от возраста вмещающих отложений, ни от глубины залегания «нефтематеринских» залежей. Результаты исследования ИСУ нефтей, газоконденсатов, попутного и свободного газов более 100 месторождений в различных нефтегазоносных областях Западной Сибири свидетельствует о том, что все эти виды УВ генетически едины [610, 296]. По-мнению авторов работы [294], изотопные данные убедительно свидетельствуют о более высоких значениях термодинамических параметров и глубинах генерации нефти и газа, чем это следует из рассмотрения реальных глубин залегания осадочных пород, содержащих битумоиды и углеводородные газы.

Таким образом, выявленные особенности ИСУ нефтей, битумоидов, газоконденсатов и газов позволяют обоснованно развивать представление о том, что абиогенные конденсационные преобразования УВ являются частью общего процесса нефтегазообразования. С этим согласуются также результаты исследования изотопного состава водорода, нефтей и газа нефтегазовых залежей [21, 268]. В [315] выявленное параллельное и синхронное изменение изотопных составов углерода и водорода в метановых и ароматических УВ парафинистых и непарафинистых нефтей всего мира увязывается с поступлением  $\text{CH}_4$  из глубинных источников. Следует напомнить, что по данным

[611] из 450 открытых месторождений нефти только 54 связаны с осадочными породами, а из 600 осадочных бассейнов в мире только 1/3 нефтеносна [43].

## 17.2 Сера

Изотопный состав серы (ИСС) нефтей и, в целом, нафтидов может быть важнейшим фактором, проливающим свет на источник серы S-органических соединений, входящих в состав природных углеводородных систем, и дающим возможность получить дополнительные сведения о роли эндогенной серы в образовании нефтяных систем и признаках их полигенности.

Сера имеет 4 стабильных изотопа, среди которых  $^{32}\text{S}$  наиболее распространен. Обычно при изучении изотопии серы используют долю  $^{34}\text{S}$  ( $\delta^{34}\text{S}$ ), так как она закономерно меняется в системах различного генезиса. Для получения ответа на интересующие нас вопросы необходимо сопоставить ИСС нефтей, серы мантийного происхождения, сульфатной (океанической, морской, осадочной) и серы биосистем, а также рассмотреть основные направления изотопного фракционирования серы в геохимических процессах.

По данным [585] величина  $\delta^{34}\text{S}$  в нефтях колеблется от -8 до +32‰, но для значительного количества нефтей разного состава, залегающих на различных глубинах, и в породах различного литологического состава наблюдается достаточно узкий интервал колебаний [612]. Так, для большого количества нефтей «морского» происхождения, «мелового», «третичного» и «позднетриасового» возрастов Западной Сибири диапазон изменений значительно меньше (от -7 до +5‰) [104, 585]. Одной из причин колебаний  $\delta^{34}\text{S}$  может быть различный вклад в серосодержание нефтей мантийной, сульфатной и серы биосистем. В связи с этим необходимо сопоставить  $\delta^{34}\text{S}$  всех этих возможных источников серы.

Следует прежде всего обратить внимание на близость  $\delta^{34}\text{S}$  самородной формы серы (+2,5... +4,0‰) соляных куполов, содержащих нефть (Мексика)

и мантийной серы [585]. Даже в случае лишь мантийного источника серы нефтей возможно некоторое колебание их ИСС из-за изменения изотопного состава мантийной серы, который может в определенной степени зависеть от соотношения температуры, состава мантии, фугитивности серы. Так, для сульфидных магматических минералов отклонения  $\delta^{34}\text{S}$  могут находиться в пределах  $-11\dots+9\%$  [585]. По данным [613] ИСС сульфидов из магматических образований расположен в области  $-4,0\dots+0,7\%$ , а сульфидная гидротермальная сера имеет  $\delta^{34}\text{S} +5,8\%$  в  $\text{FeS}_2$  и  $+2,6\dots+3,8\%$  в  $\text{S}_0$  [614].

Величина  $\delta^{34}\text{S}$  сульфатной серы гидросферы и сульфатов осадочных пород находится в пределах  $+16,2\dots+30\%$  [237, 585, 614]. Рассматривая возможность вхождения сульфатной серы в нефть, необходимо иметь ввиду, что бактериальная сульфатредукция (на стадии диагенеза, при низких температурах) приводит к сильному обеднению восстановленных форм серы тяжелым изотопом. Сера  $\text{H}_2\text{S}$ , образованного в ходе сульфатредукции, имеет величину  $\delta^{34}\text{S}$ , доходящую до  $-43\%$  [237]. По данным [459, 585]  $\delta^{34}\text{S}$  в  $\text{H}_2\text{S}$  составляет  $-11\dots-50\%$ , а в сульфидной фазе в зоне диагенеза значение этой величины составляет  $-10\dots-40\%$ , что сильно отличается от ИСС нефтей. К тому же выделяющийся при редукции  $\text{H}_2\text{S}$  обладает слабой способностью по сравнению с  $\text{S}^0$  «осернять» углеводородные структуры. В [615] отвергается возможность поступления серы из осадочных пород, содержащих сульфаты, в соединения с восстановленной серой. Таким образом, при низкотемпературной сульфатредукции процесс «осернения» углеводородных структур вряд ли происходит достаточно интенсивно. В условиях термической сульфатредукции скорость этого процесса может возрастать. С ростом температуры вместе с тем должен затухать эффект изотопного фракционирования. В некоторых случаях сера в  $\text{H}_2\text{S}$  и исходных сульфатах в условиях высокотемпературной сульфатредукции неразличима по изотопному составу, а значения  $\delta^{34}\text{S}$  в  $\text{H}_2\text{S}$  газов крупных углеводородных провинций находится в пределах  $+10\dots+15\%$  [459]. Поэтому термическая сульфатредукция может способствовать обогащению серы нефтей тяжелым изотопом. Определенное обогащение послед-



ним может также происходить из-за наследования нефтью биоструктур, в которых, как известно [585],  $\delta^{34}\text{S}$  составляет +15...+20‰. В связи с этим особый интерес для выявления источников серы нефтей представляет ИСС нефтей Западной Сибири, в пластовых водах которых отсутствуют сульфаты, а величина  $\delta^{34}\text{S}$  для данных нефтей находится в пределах -7,4...+4,3‰ [104]. Если допустить, что отсутствие сульфатов обусловлено полным их восстановлением с «включением» серы в состав нефти, а также, что они являются единственным источником ее сернистости, то следовало бы ожидать высокого обогащения тяжелым изотопом (до +20...+30‰). Отсюда можно заключить, что не сульфатредукция, а сера биосистем и мантийная может быть источником серы данной группы нефтей. Мантийная должна приводить к уменьшению доли  $^{34}\text{S}$ , а сера биосистем – к увеличению показателя  $\delta^{34}\text{S}$ . Однако биосистемы из-за их низкого серосодержания не способны обеспечить наблюдаемую для большинства нефтей сернистость. Ее уменьшение, видимо, вызвано увеличением вклада биоструктур в нефтегенез. Учитывая это и обогащенность биоструктур тяжелым изотопом ( $^{34}\text{S}$ ), следует ожидать увеличения  $\delta^{34}\text{S}$  с понижением сернистости нефти, что и наблюдается в действительности для Западной Сибири (рис. 17) и нефтей и газоконденсатов других регионов [104].

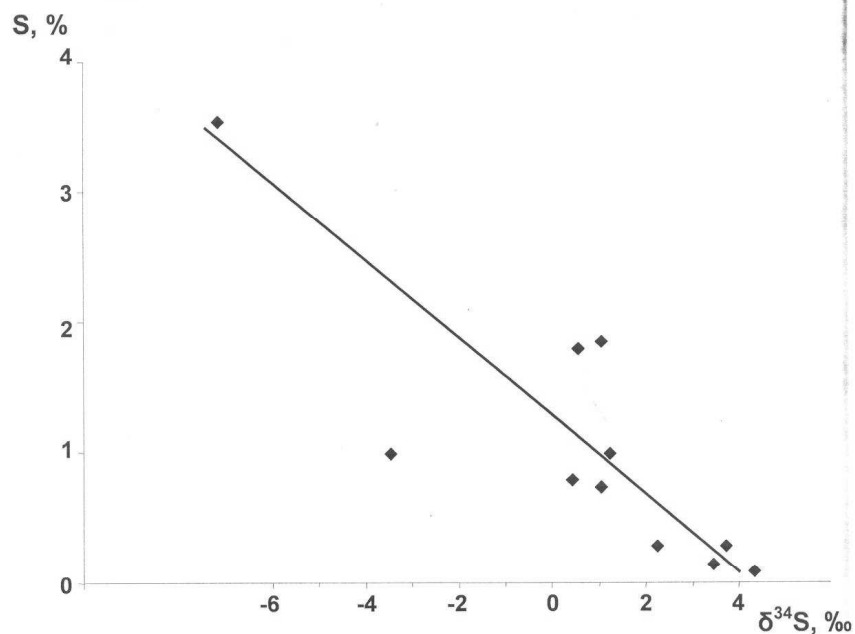


Рис. 17. Зависимость  $\delta^{34}\text{S}$  от концентрации серы в нефтях Западной Сибири.

Повышение сернистости нефти в соответствии с гипотезой авторов о роли эндогенной серы в нафтидогенезе обусловлено усилением ее участия в этом процессе и, следовательно, увеличением ее доли в серосодержании. С уменьшением сернистости увеличивается соответственно вклад биогенной составляющей нефти и доля биосферной серы, а так как она обогащена тяжелыми изотопом  $^{34}\text{S}$  (см. выше), закономерно повышается значение  $\delta^{34}\text{S}$ , о чем свидетельствует рис. 17. Таким образом, комплекс данных об изотопии серы в природных системах согласуется с представлениями авторов о роли серы в процессах нафтидогенеза и концепцией полигенного образования нефтегазовых систем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Не смотря на значительные успехи органической теории нефтидогенеза и привлекающей в последнее время все большее внимание исследователей концепции полигенного образования нефтегазовых систем имеется достаточно значимое количество фактического материала, не согласующегося с основными базовыми положениями как органической теории, так и с развиваемыми представлениями об абиогенном образовании нефтяных компонентов. К этому относятся показатели нефтяных систем, касающиеся содержания в них гетерокомпонентов и прежде всего преобладающей среди них серы и кроме того наблюдаемые устойчивые прямые корреляции между серосодержанием, металлоносностью нефти (V, Ni), количествами асфальтосмолистых компонентов, тяжелых фракций, плотностью нефти, степенью конденсированности углеводородных систем, а также масштабами залежей. Несоответствие серосодержания биоматериала и нефтей сторонники биогенеза объясняют вторичностью процесса «осернения» нефти, происходящего в результате сульфатредукции. Однако, с этой позиции не удастся объяснить указанные выше устойчивые закономерности, сохраняющиеся независимо ни от возрастов нефтей и вмещающих пород, ни от глубин залегания и географического положения месторождений. Имеющиеся к настоящему времени представления об абиогенном происхождении углеводородов также не содержат каких-либо объяснений закономерностей гетеронасыщенности и ее связи с другими показателями нефтей. Необходимо в связи с этим ответить на вопрос, являются ли гетерокомпоненты (S, V, Ni) своего рода «спутниками» углеводородных систем, «проникающими» в них на той или иной стадии их генезиса или гетероэлементы участвуют в образовании нефтяной системы, начиная с самых ранних стадий ее генезиса, и благодаря своим физико-химическим свойствам определяют в зависимости от концентрации геохимический тип нефти, выполняя тем самым системообразующую функцию.

Возможность объяснить различную гетеронасыщенность нефти и связанные с этим наблюдаемые устойчивые корреляции между концентрациями

гетероатомов и другими показателями нефтей, разнообразие геохимических типов последних дает подход, использующий представления о глубинной дегазации Земли, различном составе глубинных газовых флюидов, их эволюции в процессе восхождения к поверхности Земли и реакционной способности флюидных элементов, преобладающих в составе нефтей (углерод, водород, сера), а также металлов – «мантийных меток» (V, Ni).

Элементарная сера благодаря своим физико-химическим и каталитическим свойствам обладает способностью инициировать целый комплекс каскадных превращений углеводородов с образованием различных типов нефтяных углеводородов вплоть до высокомолекулярных соединений и асфальтосмолистых компонентов, а также различных сероорганических соединений. Конденсационное окислительное воздействие серы на углеводороды может таким образом приводить к образованию нефтеподобного вещества. В случае серосодержащего флюида в зависимости от концентрации в нем серы должна образоваться нефть с теми или иными показателями состава. Чем выше концентрация серы в системе, тем выше степень вовлеченности углеводородов в конденсационные процессы, степень конденсированности образующейся нефти, насыщенности ее серой и асфальтосмолистыми компонентами. Тем крупнее должны быть также масштабы залежей нефти, выше количество нефти относительно газа в нефтегазовых системах, ниже газовый фактор нефтей. В случае низкосернистого флюида будут возникать легкие, малосернистые нефти или газоконденсатные системы. Восхождение безсернистого флюида должно завершиться образованием залежей природного газа или газогидратов. Указанные закономерности эволюции системы углерод – водород – сера согласуются с показателями реальных нефтей. Различного типа пространственные зональности состава нефтей связаны с неоднородностью состава глубинных флюидов.

Окислительное конденсационное воздействие на углеводороды оказывает не только элементарная сера, но и сульфиды некоторых металлов, что обусловлено высокой подвижностью в них серы, вследствие чего в поверхност-

ном металл-дефицитном слое находится сера в состоянии, близком к элементному. Имеющаяся пространственная связь нефтяных проявлений и сульфидного оруднения свидетельствует о том, что геохимическая функция серы заключается в генерировании обоих указанных видов полезных ископаемых. Металлы – «мантийный метки» (V, Ni), находящиеся в составе глубинных флюидов и нефти, обладают каталитическими свойствами. Являясь антагонистами по отношению к углеводородным структурам, V и Ni должны воздействовать на них разнонаправлено. Ванадий обладает окислительными каталитическими свойствами и способен, следовательно, усиливать конденсационные преобразования углеводородов. Сульфид ванадия, кроме того, взаимодействуя с  $H_2S$ , переводит серу в элементное состояние, что может усиливать конденсационные преобразования. Никель, напротив, обладая гидрирующими свойствами и способностью разрывать связь C-S с образованием  $H_2S$ , должен способствовать увеличению величины H/C, образованию более легких, менее сернистых нефтей. В зависимости от преобладания V или Ni нефтяная система должна эволюционировать в том или другом направлении. Действительно, «ванадиевые» нефти ( $V > Ni$ ) тяжелые, высокосернистые. В высококонденсированных углеводородных системах обычно наблюдается парагенез V-S. «Никелиевые» же нефти ( $Ni > V$ ) легкие, малосернистые, зачастую содержат  $H_2S$ .

Представления о влиянии физико-химических и каталитических свойств серы и металлов (V, Ni) на углеводородную систему, а также неоднородность состава глубинных флюидов позволяет объяснить целый комплекс показателей реальных нефтей. Рассматриваемые типы реакционных воздействий серы и металлов на углеводороды можно считать факторами, контролирующими в значительной степени нефтеобразование. Генезис абиогенной составляющей нефтей как процесс окислительного преобразования углеводородов под воздействием серы является частью общего окислительного преобразования глубинных восходящих потоков вещества. Изотопный состав углерода и серы нефтей вполне согласуется с представлением о поли-

генности нефтидогенеза и существенной роли серы в образовании нефтяных компонентов. Определяющее влияние серосодержания на многие показатели нефтяных систем указывают на существенный вклад абиогенной составляющей в состав нефтей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Высоцкий В.И., Дмитриевский А.Н. Рос. хим. журн., 2008, Т. 52, № 6, с. 18-24.
2. Арутюнов В.С. Там же, с. 4-10.
3. Бородачева А.В., Левинбук М.И. Там же, с. 37-43.
4. Пашков Г.Л., Кузнецов П.Н., Сафронов А.Ф., Ляхов Н.З. Химия в интересах устойчивого развития, 2009, Т. 17, № 2, с. 215-227.
5. Worldwide look at reserves and production, Oil and Gas Journ, 2004, V. 102, № 47, p. 22-23.
6. Макаров А.А. Вестн. РАН, 2009, Т. 79, № 3, с. 206-215.
7. Рифкин Дж. Если нефти больше нет. Кто возглавит мировую энергетическую революцию? Можайск: изд. дом «Секрет фирмы», 2006, 413 с.
8. Конторович А.Э. Геология и геофизика, 2009, Т. 50, № 4, с. 322-329.
9. Zunahme der Weltoivorrate trotz gestiegener Forderung. Erdol - Erdgas - Kohle, 1999, V. 115, № 5, с. 227.
10. Баженова О.К., Баженова Т.К. Литология и полезные ископаемые, 2008, № 5, с. 541-552.
11. Brennstoff Spiegel und mineralolrdsch, 2009, № 9, p. 10.
12. Паренаго О.П., Давыдова С.Л. Нефтехимия, 1999, Т. 39, № 1, с. 3-13.
13. Erdolreserven der Welt. Erdo - Erdgas - Kohle, 2000, V. 116, № 2, с. 50.
14. Соколов Б.А., Хаин В.Е. Вестн. Моск. ун-та, сер. 4, геология, 2002, № 1, с. 3-5.
15. Савостьянов Н.А. Геология нефти и газа, 2002, № 6, с. 57-60.
16. Зубков В.С. ГеоИГУ, 2000, вып. 2, с. 75-93.

17. Муслимов Р.Х. Топливо-энергетический комплекс, 2004, № 2, с. 44-46.
18. Ола Дж., Гепперт А., Пракаш с. Метанол и энергетика будущего когда закончится нефть и газ. М.; БИНОМ, 2009, 416 с.
19. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Геология и геофизика, 2003, Т. 44, № 7, с. 695-701.
20. Технология переработки нефти. Ч. I. Первичная переработка нефти. Под ред. О.Ф. Глаголевой. М.: Химия, Колос, 2006, 399 с.
21. Пирогов С.Ю. Природный газ. Метан. Санкт-Петербург: Профессионал, 2006, 847 с.
22. Bush Jason. Bus. Week. Eur. Ed., 2004, № 22, p. 26.
23. Арутюнов В.С., Лapidус А.Л. Рос. хим. журн., 2003, Т. 47, № 2, с. 23-32.
24. Рундквист Д.В. Наука в России, 2000, № 5, с. 4-9.
25. Муслимов Р.Х. Топливо-энергетический комплекс, 2003, № 4, с. 50-52.
26. Голд Т. Журн. Всесоюзн. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 547-556.
27. Kenney J.F. Energy World, 1996, V. 240, p. 16-18.
28. Kenney J.F., Shnyukov Ye.F., Krayushkin V.A. et al. Energy, 2001, № 3, p. 26-34.
29. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Рос. хим. журн., 2003, Т. 47, № 6, с. 4-11.
30. Ионе К.Г., Мысов В.М., Степанов В.Г., Пармон В.Н. Химия в интересах устойчивого развития, 2001, Т. 9, № 1, с. 129-143.
31. Фащук Д.Я. Химия и жизнь, 2002, № 6, с. 43-49.
32. Созанский В.И. В кн.: Генезис углеводородных флюидов и месторождений. Под ред. А.Н. Дмитриевского и Б.М. Валяева, М.: ГЕОС, 2006, с. 112-117.
33. Воротынцев А.А. Отечественная геология, 2006, № 6, с. 102.
34. Lasaga A.C., Holland H.D. Sciens, 1971, V. 174, № 4004, p. 5355.
35. Нестеров И.И. Геология нефти и газа, 2004, № 2, с. 38-47.
36. Интернет-сайт компании «British-Petroleum» <http://www.br.com>

37. Голицын М.В., Голицын А.М., Пронина Н.В. и др. Газоугольные бассейны России и мира, М.: РАЕН, 2002, 249 с.
38. Сливинский Е.В., Клигер Г.А., Кузьмин А.Е. и др. Рос. хим. журн., 2003, Т. 47, № 6, с. 12-29.
39. Арутюнов В.С., Лapidус А.С. Вестн. РАН, 2005, Т. 75, № 8, с. 683-693.
40. Арешев Е.Г. Нефтегазоносные бассейны Тихоокеанского подвижного пояса. М.: Аванти, 2004, 287 с.
41. Бембель Р.М., Мегеря В.М., Бембель СР. Геология нефти и газа, 2006, № 2, с. 2-7.
42. Озол А.А. Процессы полигенного нефтегазо- и рудообразования и их экологические последствия. Казань: Плутон, 2004, 430 с.
43. Трофимов В.А., Корчагин В.И. Геология нефти и газа, 2005, № 2, с. 51-54.
44. Корчагин В.И., Трофимов В.А. В кн.: Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ. М.: ГЕОС, 2002, с. 369-371.
45. Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности. Под ред. Р.Х. Муслимова и Т.А. Лапинской. Казань: Дента, 1996, 488 с.
46. Баренбаум А.А., Закиров С.Н., Закиров Э.С. и др. ДАН, 2006, Т. 406, № 2, с. 221-224.
47. Соколов Б.А. Изв. секции наук о Земле РАЕН, 1998, № 1, с. 11-12.
48. Созанский В.И., Чепиль П.М., Кении Дж.Ф. В кн.: Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы. М.: ГЕОС, 2008, с. 464-466.
49. Гаврилов В.П. Геология нефти и газа, 2008, № 1, с. 56-64.
50. Дмитриевский А.Н., Баланюк И.Е., Каракин А.В. ДАН, 2007, Т. 415, № 5, с. 678-681.
51. Родкин М.В., Лабунцова Л.М. В кн.: Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы. М.: ГЕОС, 2008, с. 422-425.
52. Родкин М.В. В кн.: Генезис углеводородных флюидов и месторождений. Под ред. А.Н. Дмитриевского и Б.М. Валяева. М. ГЕОС, 2006, с. 84-93.



53. Дюнин В.И., Корзун В.И. Гидродинамика нефтегазоносных бассейнов. М.: Научный мир, 2005, 524 с.
54. Трофимов В.А. В кн.: Генезис углеводородных флюидов и месторождений. Под ред. А.Н. Дмитриевского и Б.М. Валяева. М.: ГЕОС, 2006, с. 296-302.
55. Мауджери Л. В мире науки, 2009, № 12, с. 52-59.
56. Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М. Топливо-энергетический комплекс, 2002, № 2, с. 49-50.
57. Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М., Смирнова М.Н. В кн.: Генезис нефти и газа. М: ГЕОС, 2003, с. 106-109.
58. Муслимов Р.Х., Плотникова И.Н., Глумов И.Ф. и др. Там же, с. 206-208.
59. Шахновский И.М. Происхождение нефтяных углеводородов. М.: ОАО ВНИИ ОЭНГ, 2004, 60 с.
60. Баренбаум А.А. ДАН, 2004, Т. 399, № 6, с. 802-805.
61. Лифшиц С.Х. Вестн. РАН, 2009, Т. 79, № 3, с. 261-265.
62. Кропоткин П.Н. Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 482-486.
63. Сергиенко С.Р. Там же, с. 499-502.
64. Трофимук А.А. В кн.: Избранные труды, Т. 1, 2001, Новосибирск: ГЕО, Т. 1, 2001, с. 39-48.
65. Вернадский В.И. Очерки геохимии, М., Л.: Гос. издат., 1927.
66. Кучеров В.Г., Бенделиани Н.А., Алексеев В.А. Матер, междунар. конф. памяти акад. П.Н. Кропоткина. М.: ГЕОС, 2002.
67. Chang CD. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, V. 12, 1994.
68. Ионе К.Г., Мысов В.М., Степанов В.Г., Пармон В.Н, Нефтехимия, 2001, Т. 41, № 3, с. 178-184.
69. Губкин И.М. Учение о нефти. М.: Наука, 1975, 310 с.
70. Бакиров А.А. Нефтяное хозяйство, 1951, № 9, с. 38-40.
71. Вассоевич Н.Б. Вестн. Моск. ун-та, сер. Геология, 1975, № 5, с. 2-4.
72. Кудрявцев Н.А. Нефтяное хозяйство, 1951, № 9, с. 15-18.

73. Фурман И.Я. В кн.: Проблемы геологии и геохимии эндогенной нефти, Киев: Наукова думка, 1975, с. 128.
74. Пиковский Ю.И. Отечественная геология, 2004, № 2, с. 91-98.
75. Пиковский Ю.И. Топливо-энергетический комплекс, 2003, № 3, с. 45-47.
76. Пиковский Ю.И. Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 489-498.
77. Кошелев В.Н., Сафиева Р.З., Гордадзе Г.Н., Рябов В.Д. Химия и технология топлив и масел, 2005, № 2, с. 27-28.
78. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998, 448 с.
79. Виноградова Т.Л., Пунанова С.А. Геология нефти и газа, 2010, № 3, с. 61-72.
80. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984, 280 с.
81. Конторович А.Э. Очерки теории нафтидогенеза. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2004, 546 с.
82. Карцев А.А., Лопатин Н.В., Соколов Б.А., Чахмахчев В.А. Геология нефти и газа, 2001, № 3, с. 2-5.
83. Соболева Е.В. Вест. Моск. ун-та, сер. 4, геология, 2003, № 2, с. 29-37.
84. Гилинская Л.Г. Журн. структурной химии, 2008, Т. 49, № 2, с. 259-268.
85. Холодов В.Н. Литология и полезные ископаемые, 2008, № 5, с. 522-540.
86. Нестеров И.И. Проблемы геологии нефти и газа второй половины XX века. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2007, 605 с.
87. Ибатуллин Р.Р., Сахабутдинов К.Г., Мутин И.И. Нефтепереработка и нефтехимия, 2004, № 1, с. 27-29.
88. Паренаго О.П. Нефтехимия, 1999, Т. 39, № 5, с. 328-338.
89. Паренаго О.П., Фролов Е.В., Смирнов М.Б., Мелихов В.А. Рос. химический журн., 1998, Т. 42, № 4, с. 51-56.
90. Кураколова Е.А., Буркова В.Н. Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 95-98.
91. Глаголева О.Ф. Технология переработки нефти. Первичная переработка нефти. Ч. 1. М.: Химия, 2006, 399 с.

92. Шурупов СВ., Кретьева Т.А. Рос. химический журн., 2010, Т. 54, № 5, с. 5-9.
93. Бескровный Н.С. Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 569-574.
94. Никитина Т.С., Улендеева А.Д., Парфенова М.А., Ляпина Н.К. Матер. 6-ой междунар. конф «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2006, с. 61-63.
95. Бишимбаева Г.К., Соломин В.А., Джусипбеков У.Ж. и др. Изв. ВУЗов, химия и химическая технология, 2003, Т. 46, вып. 1, с. 163-165.
96. Сираева И.Н., Улендеева А.Д., Парфенова М.А. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 2002, № 9, с. 33-39.
97. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Химия и технология топлив и масел, 1988, № 10, с. 29-34.
98. Эйгенсон А.С. Химия и технология топлив и масел, 1998, № 3, с. 3-5.
99. Эйгенсон А.С. Химия и технология топлив и масел, 1991, № 5, с. 19-26.
100. Сергун В.П., Мин Р.С, Гончаров И.В. Матер. 7-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2009, с. 267-271.
101. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С. и др. Там же, с. 97-101.
102. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Коваленко Е.Ю. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 75-79.
103. Мустафин И.С. ДАН СССР, 1948, Т. 60, № 6, С. 1015-1017.
104. Гончаров И.В. Геохимия нефтей Западной Сибири. М.: Недра, 1987, 180 с.
105. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сергун В.П. и др. Геология нефти и газа, 2006, № 4, с. 39-43.
106. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. ДАН, 2009, Т. 426, № 5, с. 629-631.
107. Доломатов М.Ю. Физико-химические основы методов исследования сложных многокомпонентных систем. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1991, 72 с.

108. Нуржанова СБ. Матер. 6-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2006, с. 191-193.
109. Кряжев Ю.Г. Матер. 7-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2009, с. 539-541.
110. Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В., Шаботкин И.Г. Нефтехимия, 1996, Т. 36, № 1, с. 3-9.
111. Современные методы исследования нефтей. Под ред. А.И. Богомолова и др. Л.: Недра, 1984, 250 с.
112. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. Геохимия, 2004, № 6, с. 670-678.
113. Писарева СИ., Каменчук Я.А., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. Химия и технология топлив и масел, 2005, № 6, с. 38-41.
114. Писарева С.И., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. Матер. 6-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2006, с. 195-197.
115. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. Там же, с. 90-05.
116. Цыро Л.В., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, с. 271-273.
117. Головкин А.Г., Горбунова Л.В., Камьянов В.Ф. Геология и геофизика, 2010, Т. 51, № 3, с. 364-374.
118. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. ДАН, 2008, Т. 422, № 1, с. 88-92.
119. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Химия твердого топлива, 2007, № 5, с. 15-29.
120. Шпирт М.Я., Пунанова С.А. Матер. Всероссийск. конф. «Успехи органической геохимии», Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2010, с. 211-215.
121. Федоров Ю.Н., Иванов К.С., Ерохин Ю.В., Ронкин Ю.Л. ДАН, 2007, Т. 414, № 3, с. 385-388.
122. Николаева Т.Л., Гулая Е.В., Серебренников О.В. и др. Нефтехимия, 2001, Т. 41, № 2, с. 103-108.

123. Осамро Р. Матер. всероссийск. конф. «Успехи органической геохимии», Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2010, с. 246-247.
124. Кропоткин П.Н. Журн. всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 540-547.
125. Мираламов Г.Ф. Нефтехимия, 2006, Т. 46, № 6, с. 476-478.
126. Антина Е.В., Лебедев Н.Ш., Вьюгин А.И. Координационная химия, 2001, Т. 21, № 10, с. 784-789.
127. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988, 157 с.
128. Кудельский А.В. В кн.: Фундаментальные проблемы нефтегазовой гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2005, с. 107-112.
129. Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Акопян М.Е. Кинетика и катализ, 2001, Т. 42, № 2, с. 312-319.
130. Агугусейнова М.М., Абдуллаева Г.Н. Изв. ВУЗов, сер. химия и химическ. технология, 2010, Т. 53, вып. 9, с. 12-15.
131. Юсупова Т.Н., Танеева Ю.М., Барская Е.Е., Морозов В.И. Нефтехимия, 2005, Т. 45, № 6, с. 411-416.
132. Холодов В.Н. Ванадий. М.: Наука, 1968, 245 с.
133. Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия, М.: Наука, 1973, 275 с.
134. Куспанова Б.К., Насыров А.Р., Ишмуханбетова Н.К. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 121-123.
135. Маракушев А.А., Маракушев С.А. ДАН, 2006, Т. 411, № 1, с. 111-117.
136. Нукунов Д.Н., Пунанова С.А. В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа. М.: Научный мир, 2001, с. 347-353.
137. Шикалин А.В., Серебренникова О.В., Казаков А.М. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 198-202.
138. Билотас О.П., Цыро Л.В., Унгер Ф.Г. Там же, с. 101-103.
139. Курдюмов С.С., Филипенко Л.Я., Батулин А.А. и др. Нефтехимия, 1999, Т. 39, № 4, с. 260-264.

140. Бакирова С.Ф. Матер. 7-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2009, с. 777-779.
141. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Геология нефти и газа, 1987, № 8, с. 48-52.
142. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Химия и технология топлив и масел, 1988, № 7, с. 30-35.
143. Ан В.В. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 392-395.
144. Петров Ал.А., Абрютин Н.Н., Арефьев О.А. и др. В кн.: Проблемы происхождения нефти и газа. М.: Наука, 1994, с. 54-88.
145. Бакирова С.Ф., Буянова Н.С., Ягьяева СМ., Оспанова СМ. Матер. 3-ей междунар. конф., «Химия нефти», Томск, СО РАН, 1997, с. 179-181.
146. Полищук Ю.М., Ященко И.Г. Нефтехимия, 2001, Т. 41, № 4, с. 271-276.
147. Ященко И.Г., Ан В.В., Торовина И.Л., Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 164-167.
148. Ященко И.Г., Полищук Ю.М. Матер. 7-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2009, с. 69-72.
149. Борисова Л.С. Геология и геофизика, 2004, Т. 45, № 7, с. 884-894.
150. Стрельникова Е.Б., Стахина Л.Д. Геология нефти и газа, 2004, № 4, с. 23-26.
151. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Нефтепереработка и нефтехимия, 2004, № 1, с. 31-36.
152. Стрельникова Е.Б., Серебренникова О.В., Стахина Л.Д. и др. Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 83-85.
153. Николаева Т.Л., Гулая Е.В., Томсон Г.А., Серебренникова О.В. Там же, с. 98-100.
154. Борисова Л.С., Фурсенко Е.А. Матер. 6-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2006, с. 117-120.
155. Борисова Л.С., Фурсенко Е.А., Конторович А.Э. и др. Геология и геофизика, 2000, Т. 41, № 11, с. 1594-1607.

156. Дробот Д.И., Преснова Р.Н., Конторович А.Э. и др. Геохимия нефтей, конденсатов и природных газов рифей-вендских и кембрийских отложений сибирской платформы. М.: Недра, 1988, 241 с.
157. Борисова Л.С. Геология нефти и газа, 2009, № 1, с. 76-80.
158. Бурван О.В., Антипенко В.Р., Лукьянов В.И., Томсон Г.А. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 222-225.
159. Конторович А.Э., Борисова Л.С., Данилова В.П. и др. В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа. М.: Научный мир, 2001, с. 120-124.
160. Стасова О.Ф., Ларичев А.И., Ларичкина Н.И. Геохимия, 2006, № 9, с. 996-1005.
161. Потрясов А.А., Скачег К.Г., Ларичев А.И. и др. Геология нефти и газа, 2004, № 4, с. 28-38.
162. Полищук Ю.М., Ященко И.Г. Матер. 6-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2006, с. 106-109.
163. Баранбаева Л.Е., Садыкова Г.Д., Кожабеков С.С. Нефтепереработка и нефтехимия, 2003, № 6, с. 23-27.
164. Каюкова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романов Г.В. и др. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 218-221.
165. Головки А.К., Певнева Г.С., Дун Чен. Там же, с. 226-230.
166. Полищук Ю.М., Ященко И.Г. Геология нефти и газа, 2001, № 5, с. 40-44.
167. Векуленкова Д.И., Николаева Т.Л., Томсон Г.А., Серебренникова О.В. Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 122-124.
168. Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сергун В.П. и др. Нефтехимия, 2005, Т. 45, № 4, с. 243-251.
169. Гаврилов В.П. Геология нефти и газа, 2007, № 2, с. 41-47.
170. Полищук Ю.М., Ященко И.Г. Геология нефти и газа, 2005, № 6, с. 14-18.

171. Герасимова Н.Н., Николаева Т.Л., Коваленко Е.Ю. и др. Нефтехимия, 2003, Т. 43, № 4, с. 266-272.
172. Немченко Т.Н. Геология нефти и газа, 2000, № 2, с. 20-25.
173. Чудецкий М.Ю. Матер. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», М.: ГЕОС, 2008, с. 516-518.
174. Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Голушкова Е.Б. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 412-415.
175. Камьянов В.Ф., Головки А.К. Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 7-9.
176. Большаков Г.Ф. Сероорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986, 246 с.
177. Краснаярова Н.А., Серебренникова О.В., Николаева Т.Л. и др. Нефтехимия, 1999, Т. 39, № 1, с. 23-27.
178. Пуананова С.А. Нефтехимия, 2002, Т. 42, № 6, с. 428-436.
179. Батчулуун Х., Горбунова Л.В., Головки А.К. и др. Матер. 6-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2006, с. 159-163.
180. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981, 504 с.
181. Соколов Б.А. Новые идеи в геологии нефти и газа. М.: Изд. МГУ, 2001, 480 с.
182. Кудинов В.И., Богомольный Е.И., Малюгин В.М. и др. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 492-500.
183. Валяев Б.М. Матер. 7-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2009, с. 73-75.
184. Еременко Н.А., Чилингар Г.В. Геология нефти и газа на рубеже веков. М.: Наука, 1996, 176 с.
185. Фаткуллин А.А. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 449-452.



186. Трофимук А.А., Вышемирский В.С., Конторович А.Э. и др. Матер. 27-ого междунар. геологическ. конгресса, М.: Наука, 1984, Т. 13, секция С. 13, с. 81-88.
187. Головки Ю.А. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 83-87.
188. Никонов В.Ф. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002 с. 397-399.
189. Завьялов В.М. Там же, с. 325-327.
190. Завьялов В.М., Кучма Л.М. В кн.: Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006, с. 252-257.
191. Завьялов В.М., Кучма Л.М. Матер, междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы». Москва, ГЕОС, 2008, с. 166-168.
192. Кочетков О.С, Алисиевич Л.Н., Гайдеек В.И., Юдин В.М. Геология нефти и газа, 2000, № 5, с. 44-49.
193. Дмитриевский А.Н., Самсонов Ю.В., Илюхин Л.Н. и др. Геодинамическая модель процессов формирования скоплений углеводородов. М.: Недра, 1992, 190 с.
194. Сафронов А.Ф. Геология и геофизика, 2009, Т. 50, № 4, с. 432-442.
195. Гаврилов В.П. Геология нефти и газа, 1998, № 6, с. 2-12.
196. Конторович А.Э., Лифшиц В.Р. ДАН, 1999, Т. 370, № 2, с. 205-207.
197. Апарин В.А., Конторович А.Э., Золотова О.П. ДАН, 1998, Т. 363, № 4, с. 510-512.
198. Вышемирский В.С., Конторович А.Э. Геология и геофизика, 1997, Т. 38, № 5, с. 907-918.
199. Конторович А.Э. Геология и геофизика, 2004, Т. 45, № 7, с. 784-802.
200. Полищук Ю.М., Яценко И.Г. Геология нефти и газа, 2003, № 6, с. 53-57.
201. Яценко И.Г., Полищук Ю.М., Логинов СВ. Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 161-164.

202. Старостин В.И., Соколов Б.А. Изв. секции наук о Земле РАЕН, 1998, № 1, с. 12-19.
203. Корытов Ф.Я. Руды и металлы, 1999, № 4, с. 60-64.
204. Фроловская В.Н., Пиковский Ю.И., Оглоблина А.И., Раменская М.Е. Журн. всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 562-568.
205. Зубков В.С. Отечественная геология, 2010, № 3, с. 60-66.
206. Соколов Б.А., Старостин В.И. Вест. Моск. ун-та, сер. 4, геология, 2000, № 4, с. 40-45.
207. Зубков В.С., Андреев В.В. Матер, междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», М.: ГЕОС, 2002, с. 451-453.
208. Холодов В.Н. Геохимия осадочного процесса, М.: ГЕОС, 2006, 608 с.
209. Штерцер Н.В., Минюкова Т.П., Хасин А.А. и др. Матер. всероссийск. конф. «Успехи органической геохимии», Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2010, с. 359-362.
210. Конторович А.Э., Парпарова Г.М., Трушков П.А. Геология и геофизика, 1967, Т. 2, № 1, с. 16-29.
211. Баженова Т.К. Геология и геофизика, 2009, Т. 50, № 4, с. 412-424.
212. Большаков Г.Ф. Азотоорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1988, 214 с.
213. Баженова Т.К. В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа, М.: Научный мир, 2001, с. 125-134.
214. Рокосов Ю.В., Рокосова Н.Н., Усков СИ., Бодоев Н.В. Нефтехимия, 2004, Т. 44, № 4, с. 255-265.
215. Неручев С.Г., Рогозина Е.А., Чистяков В.Б. В кн.: Проблемы происхождения нефти и газа. М: Наука, 1994, с. 54-58.
216. Вебер В.В. Условия образования и залегания нефти. М.: Недра, 1983, 310 с.
217. Соколов В.А. В кн.: Генезис нефти и газа. М.: Недра, 1967, с. 113-115.

218. Вассоевич Н.Б. Геохимия органического вещества и происхождение нефти. М.: Наука, 1986, 282 с.
219. Кукуруза В.Д., Кривошеев В.Т., Макогон В.В. и др. В кн.: Фундаментальные проблемы нефтегазовой гидрогеологии. М.: ГЕОС, 2005, с. 114-117.
220. Бурштейн Л.М. Геология и геофизика, 2009, Т. 50, № 7, с. 809-821.
221. Сорохтин О.Г. Жизнь Земли. М.: Институт компьютерных исследований, 2007, 450 с.
222. Костырева Е.А. Геохимия и генезис палеозойских нефтей юго-востока Западной Сибири. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2005, 180 с.
223. Чахмахчев В.А., Карцев А.А. Геология нефти и газа, 2005, № 1, с. 47-52.
224. Кузнецов А.А. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 255-257.
225. Молчанов В.И., Параев В.В. Вестник РАН, 2001, Т. 71, № 6, с. 538-543.
226. Сынгаевский Е.Д., Щегольков Ю.В., Витоженц Г.Ч. и др. Литология и полезные ископаемые, 2007, № 5, с. 468-485.
227. Соколов Б.А. Геохимия, 1997, № 10, с. 979-984.
228. Нестеров И.И. Геология и геофизика, 2009, Т. 50, № 4, с. 425-433.
229. Нестеров И.И. Отечественная геология, 2007, № 4, с. 73-82.
230. Чебаненко И.И., Евдощук М.И., Клочко В.П., Токовенко В.С. ДАН Украины, 1999, № 10, с. 118-120.
231. Чебаненко И.И., Клочко В.П., Токовенко В.С., Евдощук Н.И. Геология нефти и газа, 2000, № 5, с. 50-52.
232. Лифшиц С.Х. Вестник РАН, 2009, Т. 79, № 3, с. 261-265.
233. Лифшиц С.Х. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 278-281.
234. Лифшиц С.Х. Матер. всероссийск. конф. «Успехи органической геохимии», Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2010, с. 211-215.

235. Лукин А.Е. Геологический журнал, 1999, № 4, с. 30-42.
236. Кабышев Б.П., Кабышев Ю.Б., Ульмишек Г.Ф. В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа, М.: Научный мир, 2001, с. 235-243.
237. Башкин В.Н., Касимов Н.С. Биогеохимия, М.: Научный мир, 2004, 648 с.
238. Исаев В.П. Матер. всероссийск. конф. «Успехи органической геохимии», Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2010, с. 150-154.
239. Парфенова Т.М., Конторович А.Э., Борисова Л.С., Меленевский В.Н. Геология и геофизика, 2010, Т. 51, № 3, с. 353-363.
240. Бурдельная Н.С, Бушнев Д.А. Геохимия, 2010, № 5, с. 525-537.
241. Ан В.В. Матер. 5-ой междунар. конф, «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 86-87.
242. Эйгенсон А.С. Химия и технология топлив и масел, 1990, № 12, с. 19-25.
243. Эйгенсон А.С. Химия и технология топлив и масел, 1996, № 6, с. 31-36.
244. Бгатов А.В. Философия науки, 1999, № 2, с. 80-90.
245. Писоцкий Б.И., Готтих Р.П., Васильев Б.Д., Журавлев Д.З. ДАН, 2006, Т. 410, № 6, с. 804-808.
246. Валяев Б.М., Смирнова М.Н., Юркова Р.М. В кн.: Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развитие нефтегазового комплекса России. М: ГЕОС, 2007, с. 47-55.
247. Трофимук А.А. В кн.: Избранные труды, Новосибирск; ГЕО, Т. 1, 2001, с. 49-55.
248. Конторович А.Э., Вышемирский В.С. ДАН, 1997, Т. 356, № 6, с. 794-797.
249. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Нефтехимия, 2003, Т. 43, № 4, с. 256-265.
250. Варфоломеев С.Д., Карпов Г.А., Синал Г.А. и др. ДАН, 2011, Т. 438, № 3, с. 345-347.
251. Немировская И.А. Углеводороды в океане. М.: Научный мир, 2004, 328 с.
252. Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я., Унгер Ф.Г. Матер. 6-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2006, с. 49-52.

253. Певнева Г.С., Головки А.К., Иванова Е.В. и др. Нефтехимия, 2005, Т. 45, № 5, с. 323-330.
254. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Современные проблемы геологии нефти и газа. М.: Научный мир, 2001, 370 с.
255. Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Матер. 5-ой междунар. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа». Москва, ГЕОС, 2002, кн. 1, с. 135.
256. Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Там же, с. 137.
257. Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексеева Т.А., Верховская З.И. Геохимия, 2004, № 10, с. 1106-1112.
258. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А., Буркова В.Н. Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 70-71.
259. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А., Буркова В.Н. Там же, с. 68-70.
260. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А. Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 2008, № 2, с. 81-86.
261. Яновская С.С., Сагаченко Т.А. Матер. 6-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2006, с. 130-132.
262. Hodgson G.W., Baker V.L. Nature, 1967, V. 216, p. 29-32.
263. Борисова Л.С., Конторович А.Э., Фомичев А.С. Матер. Всероссийск. конф. «Успехи органической геохимии», Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2010, с. 60-63.
264. Борисова Л.С. Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 27-28.
265. Конторович А.Э., Борисова Л.С. Геохимия, 1994, № 11, с. 1660-1667.
266. Прилуцкий Р.Е. Геохимия, 2000, № 8, с. 881-888.
267. Пиковский Ю.И. В кн. Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006, с. 38-46.
268. Руденко А.П., Кулакова И.И. Там же, с. 68-83.
269. Резанов И.А. Там же, с. 103-111.
270. Баженова О.К., Леин А.Ю., Арефьев О.А., Пересыпкин В.И. ДАН, 2001, Т. 378, № 3, с. 379-382.

271. Валяев Б.М., Чудецкий М.Ю. Матер, междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ». Москва, ГЕОС, 2002, с. 74-76.
272. Чудецкий М.Ю. Матер. 7-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2009, с. 217-220.
273. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Литология и полезные ископаемые, 2008, № 5, с. 505-521.
274. Pizzarello S., Cronin J.R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, V. 64, № 2, p. 329-338.
275. Philippi G.T. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, V. 41, № 1, p. 33-52.
276. Пушкарев Ю.Д. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 416-417.
277. Sugisaki R., Mimura K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, V. 58, № 11, p. 2527-2542.
278. Pizzarello S., Zolensky M., Turk K.A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, V. 67, № 8, p. 1589-1595.
279. Цыро Л.В., Андреева Л.Н., Унгер Ф.Г. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 248-252.
280. Кропоткин П.Н., Валяев Б.М. Матер. 7-ой междунар. геологическ. конгресса, Москва, «Наука», 1984, Т. 13, секция С13, с. 173-179.
281. Иванкин П.Ф., Назарова Н.И. Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрарудогенезе, соле- и нефтеобразовании, М.: ЦНИГРИ, 2001, 206 с.
282. Романкевич Е.А. Геохимия осадочного вещества в океане. М.: Наука, 1977, 253 с.
283. Арутюнов В.С. *Рос. химическ. журн.*, 2001, Т. 45, № 1, с. 55-63.
284. Леин А.Ю., Иванов М.В. *Геохимия*, 1988, № 2, с. 280-291.
285. Тихомиров В.И. В кн.: *Современные проблемы геологии нефти и газа*. М.: Научный мир, 2001, с. 146-152.
286. Чекалюк Э.Б. *Журн. всесоюзн. химическ. об-ва им. Д.И. Менделеева*, 1986, Т. 31, № 5, с. 556-562.

287. Иванов К.С., Кучеров В.Г., Федоров Ю.Н. Матер, конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 181-183.
288. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н., Цыро Л.В., Александрова С.Я. Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 158-161.
289. Зубков В.С., Андреев В.В., Лузин В.Ф. Вестн. Гео ИГУ, 2000, вып. 2, с. 139-154.
290. Зубков В.С., Лузин В.Ф., Андреев В.В. В кн.: Нефть и газ в современном мире, Иркутск: ИГУ, 2003, с. 23-45.
291. Шахновский И.М. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 446-447.
292. Донцов В.В., Лукин А.Е. ДАН, 2006, Т. 407, № 1, с. 64-67.
293. Липецкий В.Ф. Миграция нефти и формирование ее залежей. Киев: Наукова думка, 1965, 200 с.
294. Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М., Володин И.А. В кн.: Проблемы происхождения нефти и газа, М.: Наука, 1994, с. 22-23.
295. Пиковский Ю.И. Матер. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 407-409.
296. Краюшкин В.А. Журн. всесоюзн. химическ. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 581-586.
297. Семкин В.И. Геохимия, 2006, № 10, с. 1110-1118.
298. Шахновский И.М. Происхождение нефтяных углеводородов. М.: ГЕОС, 2001, 72 с.
299. Шахновский И.М. В кн.: Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС, 2003, с. 389-391.
300. Корценштейн В. В кн.: Проблемы происхождения нефти и газа. М.: Наука, 1994, с. 31-37.
301. Неручев С.Г. Геология и геофизика, 2009, Т. 50, № 4, с. 363-372.

302. Доленко Г.Н. Журн. всесоюзн. об-ва Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 578-581.
303. Губерман Ш.А., Пиковский Ю.И., Ранцман Е.Я. и др. Топливо-энергетический комплекс, 2004, № 2, с. 41-43.
304. Валяев Б.М. В кн.: Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006, с. 14-22.
305. Кулакова И.И. В кн.: Синергетика, М.: 2006, Т. 8, с. 50-66.
306. Barker C, Dickey P.A. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 1984, V. 68, № 1, p. 108-123.
307. Муслимов Р.Х., Смелков В.М. В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа. М.: Научный мир, 2001, с. 97-105.
308. Дмитриевский А.Н. Избранные труды, М.: Наука, 2008, Т. 1, 453 с.
309. Кайбышева Л.С. Топливо-энергетический комплекс, 2002, № 2, с. 48.
310. Buick R., Rasmussen V. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull, 1998, V. 82, № 1, p. 50-69.
311. Трофимук А.А. В кн.: Избранные труды, Новосибирск: ГЕО, 2001, Т. 1, с. 384-393.
312. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. М.: Нефть и газ, 1997, 288 с.
313. Чернова Т.Г., Руденко А.П., Кулакова И.И. В кн.: Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006, с. 118-129.
314. Domine F., Dessort D., Brevart O. Org. Geochim, 1998, V. 28, № 9/10, p. 597-612.
315. Валяев Б.М. Журн. всесоюзк. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 503-511.
316. Родкин М.В. Наука в России, 2004, № 5, с. 29-33.
317. Абля Э.А. Топливо-энергетический комплекс, 2002, № 3, с. 42-44.
318. Баталии О.Ю., Вафина Н.Г. Конденсационная модель образования залежей нефти и газа, М.: Наука, 2008, 248 с.



319. Валяев Б.М. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», М.: ГЕОС, 2010.
320. Сейфуль-Мулюков Р.Б. Там же.
321. Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г. Матер. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с 318.
322. Маракушев А.А. Происхождение Земли и природа её эндогенной активности. М.: Наука, 1999, 254 с.
323. Скарятин В.Д. Топливо-энергетический комплекс, 2002, № 2, с. 51-52.
324. Киссин И.Г. ДАН, 2004, Т. 395, № 3, с. 381-386.
325. Ваньшин Ю.В., Токарский О.Г., Токарский А.О. Матер. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2008, с. 85-87.
326. Зубков В.С. Геология нефти и газа, 2002, № 6, с. 51-56.
327. Ахвердиев А.Т., Велиев З.А. Матер. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2008, с. 42-43.
328. Ларин Н.В., Ларин В.Н., Горбатиков А.В. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, ГЕОС, 2010.
329. Бембель Р.М., Мегеря В.М., Бембель С.Р. Там же.
330. Павлов А.Г. Происхождение месторождений. Новосибирск: Наука, 2005, 250 с.
331. Дмитриевский А.Н., Балангок И.Е. ДАН, 2011, Т.438 № 3, с. 360-364.
332. Гулиев И.С, Дадашев Ф.Г. Матер. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 319.
333. Трофимов В.А. ДАН, 2006, Т. 410, № 5, с. 651-656.
334. Трофимов В.А., Королёв Э.А., Хузин И.А. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, ГЕОС, 2010.

335. Зубков В.С., Бычинский В.А., Карпов И.К. Геология нефти и газа, 2000, № 2, с. 59-63.
336. Пушаровский Ю.М. Природа, 1999, № 1, с. 110-112.
337. Муслимов Р.Х. Топливо-энергетический комплекс, 2004, № 3, с.57.
338. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. Матер. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2008, с. 608-610.
339. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлёв Д.И. ДАН, 2007, Т. 412, № 4, с. 524-529.
340. Зубков В.С. Руды и металлы, 2004, № 4, с. 69-78.
341. Абидов А.А., Долгополов Ф.Г. В кн.: Современные проблемы геологии нефти и газа, М.: Научный мир, 2001, с. 260-264.
342. Савиных Ю.В., Лукин А.Е., Донцов В.В. Матер. всерос. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, ГЕОС, 2010.
343. Кудрявцев Н.А. В кн.: Генезис нефти и газа, Труды всесоюзн. нефт. геолог, развед. ин-та, вып. 319, Л.: Недра, 1973, с. 140-156.
344. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. ДАН, 2010, Т. 433, № 4, с. 507-511.
345. Багдасарова М.В. Матер. всерос. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, ГЕОС, 2010.
346. Голд Т. Матер. 27-го междунар. геол. конгресса, Москва, Наука, 1984, Т. 13, секция С 13, с. 179-189.
347. Власов Г.М. Отечественная геология. 2006, № 3. с. 74-76.
348. Серебренникова О.В., Казаков А.М., Филииова Т.Ю., Туров Ю.П, ДАН, 2001, Т. 379, № 5, с. 559-561.
349. Багдасарова М.В. Матер. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2008, с. 46-49.
350. Малышев А.И., Малышева Л.К. Литосфера, 2009, № 2, с. 67-77.
351. Каракин А.В. Наука в России, 2004, № 4, с. 49-54.

352. Дмитриевский А.Н. Современные проблемы геологии нефти. М.: Научный мир, 2001, 370 с.
353. Слободской Р.М. Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах, Новосибирск: Наука, 1981, 132 с.
354. Чекалюк Э.Б., Бойко Г.Е. в кн.: Особенности глубинного строения земной коры и теоретические обоснования неорганического генезиса нефти. Киев: Наукова думка, 1982, с. 185-197.
355. Булин Ю.К., Щеглов А.Д., Егоркин А.В., Солодилов Л.Н. ДАН, 1999, Т. 364, № 6, с. 792-795.
356. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М.: Бином, 2008, Т. 1, 607 с.
357. Садиков Ф.С. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, ГЕОС, 2010.
358. Тейлер Р. Дж. Происхождение химических элементов. М.: Мир, 1975, 232 с.
359. Аллер Л. Распространённость химических элементов. М.: Иностранная литература, 1963, 357 с.
360. Аплонов С.В. Геодинамика. С-П.: Изд. Санкт-Петербург. ун-та, 2001, 360 с.
361. Перельман А.И. Химический состав Земли. М.: Знание, 1975, 63 с.
362. Летников Ф.А. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 8-10.
363. Летников Ф.А. Геология и геофизика, 2006, Т. 47, № 12, с. 1296-1307.
364. Ионе К.Г. О роли водорода в техногенной эволюции Земли. Новосибирск: Риц Прайс-Курьер, 2003, 68 с.
365. Кусков О.Л., Хитаров Н.И. Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли. М.: Наука, 1982, 278 с.
366. Сорохтин О.Т., Чилингар Дж.В., Сорохтин Н.О. Теория развития Земли. М.:Ин-т компьютерных исследований, 2010, 751 с.

367. Чареев Д.А., Курносое А.В., Дубровинский Л.С. и др. ДАН, 2010, Т. 432, № 4, с. 537-540.
368. Летников Ф.А. Топливо-энергетический комплекс, 2002, № 3, с. 39-40.
369. Рябчиков И.Д. Геология рудных месторождений, 2001, Т. 43, № 3, с. 195-207.
370. Хаин В.Е. Вестн. РАН, 2009, Т. 79, № 1, с 50-56.
371. Creager K.C. Nature, 1992, V. 356, p. 309-314.
372. Tromp J. Nature, 1993, V. 366, p. 678-681.
373. Пушаровский Ю.М., Пушаровский Д.Ю. Геотектоника, 2007, № 1, с 6-15.
374. Летников Ф.А., Дорогокупец П.И. ДАН, 2001, Т. 378, № 4, с. 535-537.
375. Хаин В.Е. Вестн. РАН, 2003, Т. 73, № 9, с 822-829.
376. Хаин В.Е. Природа, 2002, № 1, с. 51-59.
377. Когарко Л.Н. Геохимия, 2006, № 1, с. 5-13.
378. Кадик А.А. Геохимия, 2003, № 9, с. 928-940.
379. Дегазация Земли и генезис углеводородных флюидов и месторождений. Под ред. А.Н. Дмитриевского и Б.М. Валяева. М.: ГЕОС, 2002, 370 с.
380. Войтов Г.И. Журн. всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 533-540.
381. Williams Q., Hemley R.J. Hydrogen in deep Earth. Annual review of Earth and planetary sciences - Pala Alto (Calif.): Annual Review, 2001, V. 29, p. 365-418.
382. Летников Ф.А. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 6-7.
383. Гуфельд И.Л., Матвеева М.И. ДАН, 2011, Т. 438, № 2, с. 253-257.
384. Астафьев Д.А. Матер. всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 39-41.
385. Бембель Р.М., Мегеря В.М., Бембель СР. Там же, с. 68-71.

386. Мельников О.А. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, ГЕОС, 2010.
387. Летников Ф.А. ДАН, 2001, Т. 378, № 3, с. 387-389.
388. Вартамян Г.С. Отечественная геология, 2010, № 3, с. 66-75.
389. Зубков В.С. Вестн. ГеоИГУ, Иркутск, 2000, вып. 2, с. 9-27.
390. Лихачев А.П. Отечественная геология, 2006, № 1, с. 53-62.
391. Малышев А.И. ДАН, 2008, Т. 422, № 2, с. 233-235.
392. Малышев А.И. Геохимия, 2005, № 6, с. 673-680.
393. Вобликов Б.Г., Стерленко З.В., Туманова Е.Ю. Матер. всерос. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, ГЕОС, 2010.
394. Образцов А.И. Отечественная геология, 2010, № 3, с. 89-95.
395. Резанов И.А. Вестн. РАН, 2003, Т. 73, № 8, с. 722-726.
396. Летников Ф.А. ДАН СССР, 1982, Т. 262, № 6, с. 1438-1439.
397. Киреев Ф.А. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь». Москва, ГЕОС, 2010.
398. Летников Ф.А., Данилой Б.С, Дорогокупец П.И. ДАН, 2011, Т. 437, № 6, с. 824-827.
399. Летников Ф.А. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли; геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь». Москва, ГЕОС, 2010.
400. Маракушев А.А., Маракушев С.А. ДАН, 2007, Т. 414, № 1, с. 83-89.
401. Летников Ф.А., Заячковский А.А., Летникова А.Ф. ДАН, 2010, Т. 433, № 3, с. 374-377.
402. Кадик А.А., Литвин Ю.А., Колташов В.В. и др. Геохимия, 2006, № 1, с. 38-53.
403. Кадик А.А., Куровская Н.А., Игнатьев Ю.А. и др. Геохимия, 2010, № 10, с. 1011-1018.

404. Маракушев А.А., Панеях Н.А., Зотов И.А. ДАН. 2007, Т. 416, № 2, с. 232-235.
405. Летников Ф.А. Геология рудных месторождений, 2001, Т. 43, № 4, с. 291-307.
406. Сорохтин О.Г., Старостин В.И., Сорохтин Н.О. Извест. секции наук о Земле РАЕН, 2001. № 6, с. 5-25.
407. Рябчиков И.Д. Геохимия, 2003, № 9, с. 923-927.
408. Малышев А.И. ДАН, 2001, Т. 381, № 5, с. 665-668.
409. Перчук Л.Л. Вести. МГУ, сер. геолог., 2000, № 4, с. 25-35.
410. Малышев А.И., Молошак В.П. ДАН, 2000, Т. 370, № 1, с. 96-98.
411. Кропоткин П.Н. В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1980, с. 7-15.
412. Летников Ф.А. ДАН, 2009, Т. 427, № 6, с. 810-813.
413. Путиков О.Ф., Вешев С.А., Ворошилов Н.А. и др. ДАН, 2000, Т. 370, № 5, с. 668-671.
414. Мычак А.Г., Филиппович В.Е. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, ГЕОС, 2010.
415. Поликарпов В.К., Ладнер Г.А. Там же.
416. Трофимук А.А. В кн.: Избранные труды. Новосибирск: ГЕО, 2001, Т. 1, с. 389-393.
417. Бычинский В.А., Исаев В.П., Тупицын А.А. Физико-химическое моделирование в нефтегазовой геохимии. Иркутск: Изд. ИГУ, 2004, ч. 1, 131 с, ч. 2, 159 с.
418. Любчак А.В., Хоха Ю.В. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 300-393.
419. Михайлов И.М. Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений, 1998, № 1, с. 11-18.

420. Зубков В.С., Степанов А.Н., Карпов И.К., Бычинский В.А. Геохимия, 1998, № 1, с. 95-101.
421. Чекалюк Э.Б. Нефть верхней мантии Земли. Киев: Наукова думка, 1967, 256 с.
422. Карпов И.К., Зубков В.С., Бычинский В.А., Артименко М.В. Геология и геофизика, 1988, Т. 39, № 11, с. 1518-1528.
423. Маракушев А.А., Маракугаев С.А. ДАН, 2006, Т. 406, № 4, с. 521-527.
424. Бычинский В.А., Карпов И.К., Коптева А.В., Чудненко К.В. Отечественная геология, 2006, № 2, с. 65-74.
425. Зубков В.С. Руды и металлы, 2001, № 1, с. 76-82.
426. Зубков В.С. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 178-181.
427. Карпов И.К., Зубков В.С., Степанов А.Н., Бычинский В.А. ДАН, 1998, Т. 358, № 2, с. 222-225.
428. Зубков В.С. ДАН, 2009, Т. 427, № 5, с. 674-676.
429. Тараненко Е.И., Безбородов Р.С., Хакимов М.Ю. Геология нефти и газа, 2000, № 2, с. 56-58.
430. Валяев Б.М. Геология нефти и газа, 1997, № 9, с. 30-37.
431. Шарапов В.Н., Ионе К.Г., Мазуров М.П. и др. Геокатализ и эволюция мантийно-коровых магматогенных флюидных систем. Новосибирск: ГЕО, 2007, 186 с.
432. Дмитриевский А.Н., Баланюк И.Е., Матвеенков В.В., Сорохтин О.Г. ДАН, 2000, Т. 371, № 1, с. 118-120.
433. Резанов И.А. Топливо-энергетический комплекс, 2004, № 2, с. 50-51.
434. Матвеенков В.В., Седов А.П., Волокина Л.П. ДАН, 2005, Т. 400, № 2, с. 236-238.
435. Дмитриев Л.В., Базылев Б.А., Силантьев С.А. и др. Российск. журн. наук о Земле, 2000, Т. 1, № 1, с. 21-28.

436. Авилов В.И., Авилова С.Д. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 14-16.
437. Чудецкий М.Ю. В кн.: Дегазация и генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2002, с. 135-151.
438. Маракушев А.А., Маракушев С.А. Матер. всерос. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 11-14.
439. Краюшкин В.А. Георесурсы, 2000, № 3, с. 14-18.
440. Кучеров В.Г., Бенделиани Н.А., Алексеев В.А., Кенней Дж.Ф. ДАН, 2002, Т. 387, № 6, с. 789-792.
441. Кучеров В.Г., Колесников А.Ю., Дюжева Т.И. и др. ДАН, 2010, Т. 433, № 3, с. 361-364.
442. Грибов Л.А. Геохимия, 2007, № 1, с. 89-93.
443. Руденко А.П., Кулакова И.И. Журн. всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 518-526.
444. Руденко А.П., Кулакова И.И. Вести. МГУ, сер. 2, химия, 1996, Т. 37, № 6, с. 544-567.
445. Крылов О.В., Морозова О.С., Хоменко Т.И. Кинетика и катализ, 1994, Т. 35, № 6, с. 805-820.
446. Хасин А.А. Российск. хим. журн., 2003, Т. 47, № 6, с. 36-47.
447. Лapidус А.Л., Локтев СМ. Журн. всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1986, Т. 31, № 5, с. 527-532.
448. Ионе К.Г., Мысов В.М., Решетников В.С. В кн.: Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развития нефтегазового комплекса России. М.: ГЕОС, 2007, с. 77-91.
449. Елисеев О.Л. Российск. хим. журн., 2008, Т. 52, № 6, с. 53-62.
450. Юркова Р.М. В кн.: Генезис нефти и газа. М.: ГЕОС, 2003, с. 398-400.
451. Мордкович В.З. Химия и жизнь, 2007, № 8, с. 5-9.



452. Anderson R.B. The Fisher - Tropch Synthesis. INC, Academic Press, 1984, 293 p.
453. Жилияева Н.А., Волнина Э.А., Кукина М.А., Фролов В.М. Нефтехимия, 2002, Т. 42, № 6, с. 403-422.
454. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. В кн.: Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развития нефтегазового комплекса России. М.: ГЕОС, 2007, с. 55-64.
455. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Нургалиев Д.К., Журавлев Д.З. Отечественная геология, 2005, № 3, с. 3-11.
456. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И. В кн.: Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006, с. 23-37.
457. Еремин Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. М.: Академкнига, 2007, 459 с.
458. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. М.: Бином, 2008, Т. 2, 670 с.
459. Виноградов В.И. Литология и полезные ископаемые, 2007, № 1, с. 3-17.
460. Валитов Н.Б. Отечественная геология, 2010, № 4, с. 23-25.
461. Грунвальд В.Р. Технология газовой серы. М.: Химия, 1992, 272 с.
462. Лобышев В.И. Российск. хим. журн., 2007, Т. 51, № 1, с. 107-114.
463. Водород – хром. Под ред. И.В. Петрянова-Соколова, М.: Наука, 1971, 358 с.
464. Захаров И.И., Старцев А.Н., Ворошина О.В. и др. Журн. физ. химии, 2006, Т. 80, № 9, с. 1589-1596.
465. Реакции серы с органическими соединениями. Под ред. М.Г. Воронкова, Новосибирск: Наука, 1979, 364 с.
466. Кизельштейн Л.Я. Химия и жизнь, 2003, № 3, с. 30-35.
467. Малышев А.И. ДАН, 2004, Т. 399, № 3, с. 384-387.
468. Малышев А.И. ДАН, 2000, Т. 374, № 5, с. 675-677.
469. Бажин Н.М. Химия в интересах устойчивого развития, 1999, Т. 7, № 4, с. 353-357.

470. Файнгерш Л.А., Калита М.А., Трефачев Ю.М. и др. В кн.: Проблемы происхождения нефти и газа. М.: Наука, 1994, с. 122-127.
471. Кондратьев К.Я., Крапивин В.Ф. Моделирование глобального круговорота углерода. М.: Физматлит, 2004, 335 с.
472. Пиковский Ю.И. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 393-395.
473. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига, 2004, 679 с.
474. Григорьев Р. Знание – Сила, 2007, № 6, с. 39-41.
475. Волков А.В. Знание – Сила, 2008, № 11, с. 4-13.
476. Kondo T., Mitsudo T. Chem. Rev. 2000, Vol. 100, № 8, p. 3205-3220.
477. Туманов В.Е., Денисов Е.Т. Нефтехимия, 2003, Т. 43, № 6, с. 406-411.
478. Воронцов А.В. Успехи химии, 2008, № 10, с. 973-991.
479. Дигуров Н.Г., Юмашев А.Б., Мазгаров В.М. и др. Нефтехимия, 1996, Т. 36, № 5, с. 469-475.
480. Савченко В.И., Диденко Л.П., Завьялова Л.В. Кинетика и катализ, 1996, Т. 37, № 2, с. 165-170.
481. Воронков М.Г., Дерягина Э.Н. Успехи химии, 2000, Т. 69, № 1, с. 90-104.
482. Лурье М.А., Сторожева Л.Н., Курец И.З. Кинетика и катализ, 2001, Т. 42, № 4, с. 604-608.
483. Диденко Л.П., Савченко В.И., Завьялова Л.В. и др. Нефтехимия, 2003, Т. 43, № 2, с. 119-123.
484. Сигэру О. Химия органических соединений серы. М.: Химия, 1975, 512 с.
485. Литвинов В.П. Российск. хим. журн., 2005, Т. 49, № 6, с. 11-20.
486. Перов Э.И., Мощенская Н.В., Ирхина Е.П., Смородинов В.С. Нефтехимия, 2001, Т. 41, № 5, с. 384-398.
487. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Новосибирск: Наука, 1995, 185 с.

488. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Андрианова О.Б. Российск. хим. журн., 2005, Т. 49, № 6, с. 3-10.
489. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г. и др. Изв. акад. наук, сер. хим., 2000, № 5, с. 865-871.
490. Кемалов А.Ф. Матер. 5-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2003, с. 511-513.
491. Теляшев И.Р., Давлетшин А.Р., Обухова С.А. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 158-160.
492. Гуреев А.А., Ларина Н.М., Аби-Фадель Ю., Федоров А.А. Химия и технология топлив и масел, 2002, № 5, с. 32-34.
493. Савченко В.И., Диденко Л.П., Семенцова Л.А. Нефтехимия, 1998, Т. 38, № 1, с. 68-74.
494. Габдракитов В.З., Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Ким О.К. Нефтехимия, 2010, Т. 50, № 6, с. 419-423.
495. Куш С.Д., Савченко В.И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1989, № 4, с. 976.
496. Машкина А.В. Кинетика и катализ, 2008, Т. 49, № 6, с. 844-854.
497. Аль-Мухамедов А.И., Медведев А.Я. Геохимия серы в процессах эволюции основных магм. М.: Наука, 1982, 148 с.
498. Горбачев Н.С. Геология рудных месторождений, 2006, Т. 48, № 6, с. 540-556.
499. Коржинский Д.С. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973, 288 с.
500. Валитов Н.Х., Батыров Н.А., Журкин Р.П., Валитов А.Н. Изв. вузов, Химия и химическая технология, 1999, Т. 42, № 4, с. 135-138.
501. Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Шестаков В.А. Геохимия, 2003, № 7, с. 730-740.
502. Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Геология и геофизика, 2006, Т. 47, № 7, с. 838-849.
503. Михлин Ю.Л. Российск. хим. журн., 2001, Т. 45, № 3, с. 80-85.

504. Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Лустенберг Э.Е. *Геохимия*, 2008, № 6, с. 615-628.
505. Старцев А.Н., Захаров И.И. *Успехи химии*, 2003, Т. 72, № 6, с. 579-601.
506. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства. Новосибирск: ГЕО, 2007, 206 с.
507. Садовников С.И., Ремпель А.А. *ДАН*, 2009, Т. 428, № 1, с. 48-52.
508. Павелко Г.Ф. *Журн. неорганическ. химии*, 2008, Т. 53, № 7, с. 1061-1067.
509. Janssens J.P., van Langeveld A.D., Moulijn J.A. *Applied Catalysis A: General*, 1999, V. 179, № 1-2, p. 229-239.
510. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. *Нефтехимия*, 2002, Т. 42, № 6, С. 423-427.
511. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. *Химия и технология топлив и масел*, 2003, № 1-2, с. 3-5.
512. Лурье М.А., Курец И.З., Шмидт Ф.К. *Топливо-энергетический комплекс*, 2003, № 3, с. 48-50.
513. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. *Российск. хим. журн.*, 2004, Т.48, № 6, с. 135-147.
514. Lur'е М.А., Shmidt F.K. *Journ. of Sulfur Chemistry*, 2007, Vol. 28, № 6, p. 631-644.
515. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. *Отечественная геология*, 2008, № 1, с. 10-18.
516. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. *ДАН*, 2009, Т. 424, № 4, с. 534-537.
517. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. *Химия и технология топлив и масел*, 2009, № 5, с. 20-22.
518. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. *Отечественная геология*, 2010, № 1, с. 62-66.
519. Анисимов Л.А. Матер. всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, 2010, ГЕОС.
520. Belenitskaya G.A. *Petroleum Geoscience*, 1998, № 4, p. 49-66.
521. Сираева И.Н., Гимаев Р.Н. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2001, № 5, с. 26-29.

522. Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сергун В.П. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 2005, № 12, с. 3-6.
523. Файнгерш Л.А., Калита М.А. В Кн.: Проблемы происхождения нефти и газа. М.: Наука, 1994, с. 113-122.
524. Галимов Р.А. Автореферат дис....докт. хим. наук. Казань, 1998, 43 с.
525. Ершова О.А., Антипенко В.Р., Лукьянов В.И., Герасимова Н.Н. Матер. 4-ой междунар. конф. «Химия нефти и газа», Томск, СО РАН, 2000, Т. 1, с. 278-282.
526. Летников Ф.А. ДАН, 2005, Т. 401, № 2, с. 205-207.
527. Сорокина Т.П., Булчевская Л.А., Потапенко О.В., Доронин В.П. Нефтехимия, 2010, Т. 50, № 1, с. 52-56.
528. Березин Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов. М.: Красанд, 2010, 421 с.
529. Knosinger H., Cordischi D., Vielhaber V. Catal. Today, 1990, V. 7, № 4, p. 447-466.
530. Verrebi G. Petrol et Techiques, 1993, № 381, p. 22-24.
531. Гончаров В.С. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 301-303.
532. Теплов Е.Л., Абрамичев А.П. В кн.: Перспектива нефтегазоносности фундамента на территории Татарстана и Волго-Камского региона. Казань, 1998, с. 320-323.
533. Исаев В.П. Геология нефти и газа, 2001, № 5, с. 45-47.
534. Яшин Д.С., Ким Б.И. Геология нефти и газа, 2007, № 4, с. 25-29.
535. Башкирцев В.А. Органическая геохимия нафтидов востока Сибирской платформы. Якутск: ЯФ изд-ва СО РАН, 2003, 157 с.
536. Нивин В.А. В кн.: Генезис углеводородных флюидов и месторождений. М.: ГЕОС, 2006, с. 130-138.
537. Молчанов С.А., Столыпин В.И. Газовая промышленность, 2008, № 2, с. 57-60.

538. Адушкин В.В., Кудрявцев В.П., Турунтаев С.Б. ДАН, 2003, Т. 391, № 6, с. 813-816.
539. Адушкин В.В., Кудрявцев В.П., Турунтаев С.Б. В кн.: Глобальные изменения природной среды. Новосибирск: 1998, с. 191-205.
540. Rasmussen R.A., Khalie M.A.K. Journ. Geophys. Res., 1991, V. 86, № 10, p. 9826-9832.
541. O'Driscoll Cath. European Chemical News, 2005, V. 83, № 2159, p. 25-28.
542. Голубев В.А. ДАН, 1997, Т. 352, № 5, с. 652-655.
543. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Российск. хим. журн., 2003, Т. 47, № 3, с. 5-18.
544. Бычинский В.А., Коновалова Н.Г. Гидрогеология нефти и газа. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2008, 221 с.
545. Черский Н.В. Знание – Сила, 1981, № 10, с. 29-36.
546. Соловьев В.А. Российск. хим. журн., 2003, Т. 47, № 3, с. 59-69.
547. Благутина В.В. Химия и жизнь, 2006, № 6, с. 8-11.
548. Вассилев А., Димитров Л. Геология и геофизика, 2002, Т. 43, № 7, с. 672-684.
549. Мальцева В.В., Болдырев А.А. Химия и жизнь, 2009, № 5, с. 24-29.
550. Агалаков С.Е., Курчиков А.Р., Бабурин А.Н. Геология и геофизика, 2001, Т. 42, № 11-12, с. 1785-1791.
551. McLeod M.K. Amer. Assoc. Petrol. Geol Bull., 1982, V. 66, № 12, p. 2649-2653.
552. Исмаил-Заде А.Д., Али-Заде Ак.А., Гулиев И.С. и др. Proc. Azerb. Nat. Acad. Sci. Ser. Sci. Earth, 2004, № 3, с. 6-11.
553. Collell T.S., Kuuskraa V.A. Oil and Gas Journal, 1998, May, p. 90-95.
554. Макогон Ю.Ф. ДАН, 2003, Т. 390, № 1, с. 85-89.
555. Краюшкин В.А. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 380-382.
556. Макогон Ю.Ф. Газовая промышленность, 2001, № 5, с. 10-16.
557. Голицын Г.С., Гинзбург А.С. ДАН, 2007, Т. 413, № 6, с. 816-819.

558. Соловьев В.А. Геология и геофизика, 2002, Т. 43, № 7, с. 648-661.
559. Лузин В.Ф., Бычинский В.А., Коновалова Н.Г. Матер. всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геотектоника, геодинамика, геофлюиды; нефть и газ; углеводороды и жизнь», Москва, ГЕОС, 2010.
560. Kvenvolden K.A. Rev. Geophys., 1993, V. 31, p. 173-187.
561. Дмитриевский А.Н., Баланюк И.Е., Сорохтин О.Г., Донгарян Л.Ш. Геология нефти и газа, 2002, № 3, с. 37-41.
562. Трофимук А.А. В кн.: Избранные труды. Новосибирск: ГЕО, 2001, Т. 1, с. 309-313.
563. Дмитриевский А.Н., Валяев Б.М. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 319-322.
564. Дучков А.Д. Российск. хим. журн., 2003, Т. 47, № 3, с. 91-100.
565. Багдасарова М.В. Геология нефти и газа, 2001, № 3, с. 50-56.
566. Королев Ю.М., Гагарин С.Г. ДАН, 2003, Т. 389, № 1, с. 80-83.
567. Летников Ф.А. ДАН, 2000, Т. 370, № 2, с. 212-215.
568. Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Бурмистенко Ю.Н. Советская геология, 1988, № 3, с. 33-42.
569. Вартамян Г.С. Отечественная геология, 2000, № 6, с. 14-22.
570. Флюидный режим Земли и проблема крупномасштабного рудообразования. Новосибирск: Наука, 1991, 160 с.
571. Резанов И.А. Вестн. РАН, 2006, № 10, с. 918-926.
572. Баженова О.К., Соколов Б.А. Геология нефти и газа, 2002, № 1, с. 2-8.
573. Валитов Н.Б. ДАН, 1999, Т. 365, № 6, с. 810-812.
574. Дмитриевский А.Н. ДАН, 2008, Т. 419, № 3, с. 373-377.
575. Дмитриевский А.Н. Вестн. РАН, 2010, Т. 80, № 1, с. 10-26.
576. Королев Ю.М. Нефтехимия, 2001, Т. 41, № 4, с. 258-263.
577. Дмитриевский А.Н. Вестн. РАН, 2008, Т. 78, № 8, с. 704-711.

578. Баренбаум А.А. Матер. Всероссийск. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы», Москва, ГЕОС, 2008, с. 8-10.
579. Королев Ю.М. ДАН, 2002, Т. 382, № 3, с. 362-365.
580. Кудрин И.В. Топливо-энергетический комплекс, 2002, № 3, с. 44.
581. Войтов Г.И. Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1980, 245 с.
582. Галимов Э.М., Боткунов А.И., Банникова Л.А. и др. ДАН СССР, 1988, Т. 301, № 2, с. 436-437.
583. Кулакова И.И., Руденко А.П. Матер. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 170-172.
584. Конторович А.Э., Верховская Н.А., Тимошина И.Д., Фомичев А.С. Геология и геофизика, 1986, № 5, с. 3-13.
585. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: Мир, 1989, 590 с.
586. Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Недра, 1968, 226 с.
587. Краюшкин В.А. Матер. междунар. конф. «Генезис нефти и газа и формирование их месторождений», Чернигов, 2001, с. 16-17.
588. Бушмин С.А., Глебовицкий В.А., Прасолов Э.М. и др. ДАН, 2011, Т. 438, № 3, с. 379-383.
589. Чернова Т.Г., Руденко А.П., Кулакова И.И. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 271-273.
590. Ферронский В.И., Ферронский С.В. Динамика Земли. М.: Научный мир, 2007, 335 с.
591. Ким Н.С. Геология нефти и газа, 2009, № 1, с. 101-107.
592. Конторович А.Э., Каширцев В.А., Тимошина И.Д. В кн.: Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развития нефтегазового комплекса России. М.: ГЕОС, 2007, с. 9-19.
593. Гуцало Л.К., Плотников А.М. ДАН СССР, 1981, Т. 249, № 2, с. 470-473.
594. Войтов Г.И., Микадзе Э.И., Пузич И.Н. Гехимия, 2005, № 6, с. 661-672.



595. Интерпретация геохимических данных. М.: Интерметинжиниринг, 2001, 288 с.
596. Rust F. *Science*, 1981 V. 211, № 4486, p. 1044-1048.
597. Прасолов Э.М. Изотопная геохимия и происхождение природных газов. Л.: Недра, 1990, 284 с.
598. Карасева Т.В., Титова Г.И., Фрик М.Г. Матер. Всероссийск. конф. «Успехи органической геохимии», Новосибирск, ИНГГ СО РАН, 2010, с. 155-156.
599. Гончаров В.С., Есиков А.Д., Ильченко В.П. Матер. междунар. конф. «Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть и газ», Москва, ГЕОС, 2002, с. 303-306.
600. Галкин В.И., Урасинов Б.Л., Попов С.Г. Там же, с. 300-301.
601. Dai J., Li J., Ding W. et al. *Journ. of Petroleum Geology*, 2007, V. 30 (3), p. 275-288.
602. Прасолов Э.М. В кн.: Условия нефтеобразования на больших глубинах. М.: Наука, 1988, с. 207-213.
603. Cruse A.M., Seewald J.S. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2006, V. 70, p. 2073-2092.
604. Галимов Э.М. *Вестн. РАН*, 2006, Т. 76, № 11, с. 978-988.
605. Богачева М.П., Кодина Л.А. В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1985, с. 66-69.
606. Галимов Э.М. Исследования органического вещества в осадочных толщах Мирового океана. М.: Наука, 1973, 293 с.
607. Шумянский В.А., Ленский С.Д. Матер. 9-го Всесоюзн. симпозиума по стабильным изотопам в геохимии, Москва, Наука, 1982, Т. 1, с. 62-64.
608. Бобров В.А., Дигонский С.В., Кривомазова И.Г. В кн.: Дегазация Земли и геотектоника. М.: Наука, 1985, с. 88-89.
609. Sofer Zvi. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1984, V. 68, № 1, p. 31-49.
610. Шпильман К.А., Матер. 27-го междунар. геологического конгресса, Москва, Наука, 1984, ч. 2, с. 272-274.

611. Краюшкин В.А. В кн.: К теории глубинного небиотического происхождения нефти и природного газа, Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2001, с. 120-123.
612. Monster J. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1972, V. 56, № 5, p. 941-951.
613. Константинов М.М., Косовец Т.Н. Руды и металлы, 2007, № 5, с. 49-57.
614. Макрыгина В.А. В кн.: Геохимия отдельных элементов, Новосибирск: ГЕО, 2011, с. 81-82.
615. Сотников В.И., Берзина А.Н., Пономарчук В.А. ДАН, 2006, Т. 409, № 4, с. 535-538.