

ОРГАНИЧЕСКОЕ
ВЕЩЕСТВО
СОВРЕМЕННЫХ
И ИСКОПАЕМЫХ
ОСАДКОВ
И МЕТОДЫ
ЕГО ИЗУЧЕНИЯ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И ГЕОХИМИИ
КОМИССИЯ ПО ОСАДОЧНЫМ ПОРОДАМ

552.5

ОРГАНИЧЕСКОЕ
ВЕЩЕСТВО
СОВРЕМЕННЫХ
И ИСКОПАЕМЫХ
ОСАДКОВ
И МЕТОДЫ
ЕГО ИЗУЧЕНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1974



1025

Книга является третьим сборником материалов очередного семинара по органическому веществу современных и ископаемых осадков и почв. Она содержит доклады, прочитанные на III семинаре (май 1972 г.), а также статьи, написанные специально для данного тематического сборника. Авторами являются видные океанологи-седиментологи, литологи различного профиля, геологи и геохимики-нефтяники. Статьи знакомят читателя с успехами ученых ряда научно-исследовательских институтов и вузов (ВНИГРИ, ГЕОХИ АН СССР, ИО АН СССР, НИИГА, ВНИГНИ, ИГиРГИ, ВНИИЯГ, МГУ, МИНХиГП и др.). В работах освещаются условия седиментогенеза, диагенеза, катагенеза и метагенеза (метаморфизма) углеродистого органического вещества, преимущественно рассеянного. Излагаются результаты интересных опытов по моделированию процессов мезокатагенеза органического вещества, являющегося газо- или нефтегазоматеринским. Значительное внимание уделено различным методам изучения как растворимых, так и нерастворимых компонентов органического вещества в породах.

Ответственный редактор

член-корр. АН СССР

Н. Б. ВАССОЕВИЧ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Комиссия по осадочным породам при Отделении геологии, геофизики и геохимии АН СССР регулярно проводит семинары, посвященные органическому веществу (ОВ) осадков и пород. На этих семинарах освещаются различные аспекты соответствующего круга вопросов. Первый такой семинар прошел в 1966 г. в Геологическом институте АН СССР. В нем участвовало около 75 человек, в основном москвичи. Материалы этого семинара опубликованы в виде книги «Органическое вещество современных и ископаемых осадков» («Наука», 1971 г.).

Второй семинар состоялся на геологическом факультете Московского университета в 1970 г. В нем приняло участие уже около 115 человек из 29 организаций и учреждений, находящихся в разных городах. Материалы II семинара помещены в специальном сборнике «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков» («Наука», 1973 г.).

Наконец, третий семинар успешно проходил с 25 по 27 мая 1972 г. опять же на геологическом факультете МГУ. В работе семинара приняло участие около 125 литологов, геохимиков и других специалистов, изучающих углеродистое ОВ в современных и полуископаемых осадках и в осадочных горных породах. Были представители 38 научно-исследовательских институтов, высших учебных заведений, лабораторий производственных организаций из 15 городов СССР — Ашхабада, Владивостока, Грозного, Ленинграда, Махачкалы, Минска, Новосибирска, Саратова, Таллина, Томска, Фрунзе и др.¹

Такое увеличение представительности семинара объясняется большим и все возрастающим интересом литологов, геохимиков и других специалистов к ОВ во всех многообразных формах его проявления в педо-, пело- и стратифере.

Органическое вещество относится к числу широко распространенных, обычно малых, но весьма важных компонентов почти всех осадков, осадочных пород и почв. Оно играет важную роль на всех этапах литогенеза, начиная с выветривания (гипергенеза), когда формируется материал для осадков. Оно влияет на миграцию многих химических элементов во внешних геосферах, способствуя образованию ряда сингенетических и эпигенетических рудных месторождений. ОВ является прекрасным индикатором фациальной обстановки седиментогенеза и особенно диагенеза и самой лучшей мерой степени катагенетического преобразования вмещающих пород, играя роль максимального геологического термометра. Оно обеспечивает плодородие почв, представляющих собой биокосные системы. Наконец, и это очень важно, ОВ само по себе в концентрированном виде представляет ценнейшие полезные ископаемые — угли и горючие сланцы; гидрофобные же жидкие продукты фоссилизации ОВ дают начало нефти, газообразные — горючим (углеводородным) газам, важнейшему сырью для химической промышленности.

¹ Краткую информацию о семинаре см. Вестник МГУ, геология, 1972, № 5 (стр. 121—122).

Для геологов-нефтяников и газовиков содержание, состав и свойства ОВ, содержащегося в породах и в подземных водах, служат поисковыми критериями.

Естественно, что ОВ изучается во многих научно-исследовательских институтах ряда министерств и во многих вузах. Вполне понятно стремление соответствующих специалистов к общению друг с другом, к обмену опытом в области методики разного вида анализов, к взаимной информации о результатах исследований, а их ведется во всем мире очень много, и они необычайно интересны и полезны. Поток информации в области геохимии и петрологии ОВ так велик, что уже трудно следить за ним.

Именно поэтому необходимы семинары, в частности, для того, чтобы устранить и такое препятствие на пути к обмену информацией, как разноречивость в терминологии.

Открывая семинар, Н. Б. Вассоевич отметил успехи, достигнутые в области геохимии ОВ пород советскими и зарубежными учеными и рассказал о прямо-таки сказочных возможностях в отношении познания фациальной природы углеродистого органического (углистого) вещества, или керогена, во всех формах его проявления — от концентрированного (угли, горючие сланцы) до рассеянного в отложениях самого различного возраста; от «органики», содержащейся в современных и полукископаемых морских илах и болотных торфах, до сохранившейся в древнейших отложениях, насчитывающих более 2—3 млрд. лет.

Большое внимание в своем вступительном слове Н. Б. Вассоевич уделил вопросам терминологии. В аудитории были вывешены плакаты с высказываниями известных ученых о необходимости четко определять понятия и соблюдать требования к научной терминологии. Об органической связи фактов (явлений), понятий о них и слов, которыми их обозначают, очень хорошо сказал выдающийся французский ученый — А. Лавуазье: «Невозможность отделить терминологию от науки и науку от терминологии обусловлена тем, что любая физическая наука непременно складывается из трех вещей: серии фактов, которые составляют науку, идей, которые они порождают, и слов, которые их выражают... и что, какими бы точными не были факты, какими бы правильными не были идеи, которые они породили, они не передали бы ничего, кроме искаженных впечатлений, если бы у нас не было точных выражений для их передачи»². Часть этих слов вписана Н. Б. Вассоевичем в семантический треугольник (рис. 1).

К великому сожалению, все еще бытует, особенно среди узких профессионалов, недооценка роли терминов, непонимание неразрывной связи любого понятия с соответствующей реальией (явлением, предметом), с одной стороны, и обозначающим их словом — с другой. Иногда отдельные специалисты даже бравируют своим несколько пренебрежительным отношением к вопросам терминологии, подчеркивая, что они занимаются сутью дела, собственно наукой. Это, например, относится к двум-трем авторам, успешно изучающим катагенез, но упорно, рассудку вопреки, наперекор стихии, именуя соответствующий круг явлений эпигенезом, термином более широкого значения. Тем самым эти литологи вносят путаницу в общую геологическую и геохимическую терминологию.

Поэтому не бесполезным было разъяснение — для одних и напоминающее — для других участников семинара, что «понятие находится в теснейшей связи со словом: понятие как форма мысли не существует вне слова, вне языка. Слово играет существенную роль в формировании по-

² Именно эти слова (на французском языке) были приведены акад. А. Н. Заварицким в виде эпиграфа к статье «Заметки о геологической терминологии» (Изв. АН СССР, серия геол., 1947, № 2, стр. 9).

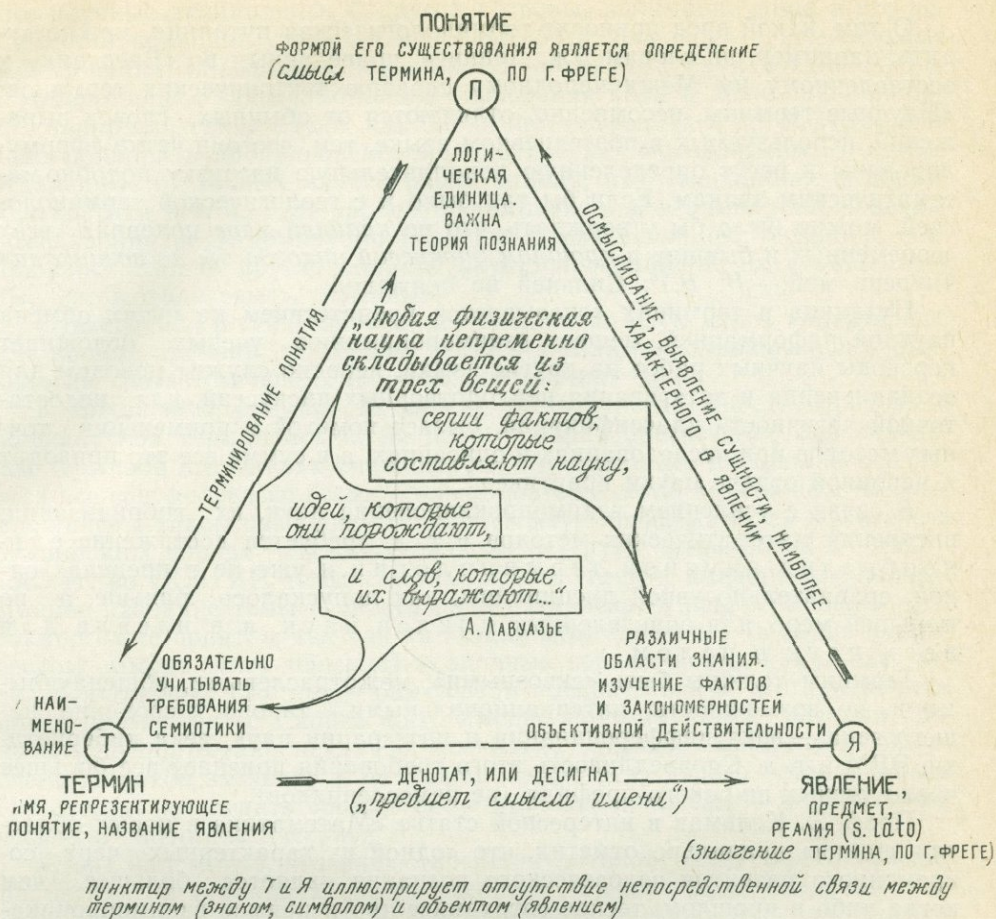


Рис. 1. Семантический треугольник.
 Композиция Н. Б. Вассоевича

ния: каждое понятие образуется у нас только вместе со словом, ему соответствующим. Слово закрепляет за собой определенное понятие и одновременно служит для выражения понятия»³.

Крупнейший советский специалист в области научно-технической терминологии Д. С. Лотте справедливо назвал термин «орудием научного мышления» и указывал, что термин «должен быть наиболее совершенным. Лишь при соблюдении этого условия терминология будет играть прогрессивную роль, способствуя в той или иной степени развитию самой научной дисциплины»⁴.

Весьма удачная оценка значений терминов принадлежит видному советскому лингвисту члену-корр. АН СССР Р. А. Будагову: «Термины имеют огромное научное значение... Наука порождает и соответствующие термины, но, порождая их, наука сама продвигается вперед по мере установления точного смысла самих этих терминов... В ряде случаев переход от догадки и научной гипотезы к точному знанию ускоряется при помощи установления соответствующего термина... Термин не только пассивно регистрирует понятие, но в свою очередь воздействует на это понятие, уточняет его, отделяет от смежных представлений»⁵.

³ Д. П. Горский. Логика. М., Учпедгиз, 1954, стр. 17.

⁴ Д. С. Лотте. Образование системы научно-технических терминов.—Изв. АН СССР, отд. техн. наук, 1948, № 5, стр. 734—735.

⁵ Р. А. Будагов. Очерки по языковедению. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 20.

О том, какой вред приносит терминологическая путаница, можно судить, например, по словам Дж. Денниса, приведенным во «Введении» к составленному им Международному словарю тектонических терминов: «Научные термины, несомненно, отличаются от обычных слов и выражений, используемых в повседневном языке, тем, что они четко сформулированы и несут определенную дополнительную нагрузку подобно математическим знакам. Если бы так было и с геологической терминологией, можно было бы утверждать, что по *крайней мере* половина всех современных и бывших в *прошлом дискуссий никогда бы не возникла*» (курсив мой.— Н. В.)⁶. Сильней не скажешь!

Путаница в терминах «оказывается препятствием на путях обмена научной информацией, мешает взаимопониманию ученых, осложняет переводы научных работ на другие языки, нередко служит поводом для возникновения и затягивания неплодотворных дискуссий, для недостаточной логичности классификаций, бывает помехой в применении точных методов при исследованиях и описаниях, а в сумме все это приводит к неполной отдаче науки практике»⁷.

В связи с усилением взаимопроникновения наук, их гибридизации, внедрения математических методов и т. д. требуется достижение единого образа научной терминологии и уже не в пределах одной, сравнительно узкой дисциплины, как допускалось раньше, а по меньшей мере, для определенных циклов наук, а в идеале для всех наук в целом.

Термины должны быть «сквозными», межотраслевыми, общенаучными и, по возможности, интернациональными — таково требование нашего века — века дифференциации и интеграции наук, века кибернетики, ЭВМ и т. д. Справедливость этого требования признает все большее число ученых широкого профиля (не ремесленников).

Проф. Э. Кольтман в интересной статье «Математика в новых областях знания» правильно отметил, что «одной из характерных черт современного развития человеческого познания является большее, чем когда-либо в прошлом, тесное сотрудничество и прямое взаимопроникновение различных по своему предмету, иногда весьма отдаленных, научных дисциплин, при одновременно растущей крайней их специализации»⁸.

Естественно, что все чаще и чаще возникала потребность в обеспечении взаимопонимания ученых разной специальности.

«Первым существенным новым вкладом кибернетики в развитие научной мысли следует считать разработку единой научной терминологии, пригодной для описания явлений в любой области науки и дающей возможность научных контактов различных специалистов» (рядка моя.— Н. В.)⁹.

«Особенно остро в настоящее время стоит вопрос о межотраслевом согласовании терминологии... Вопрос об однозначном употреблении терминологии (терминов.— Н. В.) в различных областях знаний приобретает первостепенное значение»¹⁰.

«Колоссальный поток информации, который содержит в себе каждая область современного знания, и крайне усложнившиеся задачи исследования толкают почти каждую науку к дроблению на более част-

⁶ Дж. Деннис. Международный словарь английских тектонических терминов. М., «Мир», 1971, стр. 8.

⁷ Ю. К. Ефремов. Формирование научной терминологии и обмен географической информацией.—Изв. Всес. геогр. об-ва 1971, № 4, стр. 319.

⁸ Э. Кольтман. Математика в новых областях знания.—Природа, 1964, № 1, стр. 11.

⁹ В. А. Соколов, Б. Г. Кузнецов, Н. Г. Заикин. Применение кибернетики в геологии нефти и газа. М., ЦНИИТЭнефтегаз, 1964, стр. 6.

¹⁰ Л. Ю. Белахов. Проблемы стандартизации терминологии в СССР.—Стандарты и качество, 1967, № 6, стр. 7.

ные научные дисциплины. С другой стороны, понимание мира в его целостности приводит ученых к необходимости производить комплексные исследования, объединять возможности различных наук воедино. Происходит процесс так называемого стыкования наук и даже сращивание, ср., например, такие науки, как биохимия, геофизика и др. К этому еще надо прибавить проникновение математических методов даже в самые отдаленные от точных наук отрасли знаний, как медицина, история, лингвистика и т. п. Этот процесс взаимовлияния, взаимопроникновения, объединения наук неминуемо ведет за собой миграцию терминов, специальных слов в другие области науки, превращение их в общенаучные, «межотраслевые» термины»¹¹.

«Интеграция и «синтезирование» различных наук, столь характерные для нашего времени, неизбежно ведут и к взаимопроникновению терминологии соответствующих научных дисциплин»¹².

К сожалению, разумность, можно сказать неизбежность перехода к общенаучной терминологии, на первых порах обеспечение однозначности терминов в пределах смежных, взаимосвязанных дисциплин осознается все еще далеко не всеми. Только поэтому стало возможным появление книги с таким названием: «Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород»¹³. В книге изложены пути разработки в 1962—1965 гг. во ВСЕГЕИ темы «Метаморфизм углей и вмещающих пород». Данное название темы — своего рода катахреза: в нем совмещены несовместимые понятия, так как на стадии метаморфизма (в общегеологическом смысле этого термина) осадочных горных пород каменных углей как таковых уже нет — они успели превратиться в метаантрациты или в полуграфиты. Скорее всего именно поэтому книгу назвали поиному, но опять-таки неудачно, поскольку термин «эпигенез» имеет очень широкое значение и не может считаться строго стадийным. Им следует именовать вообще все вторичные процессы — и катагенетические и гипергенетические.

Стоит напомнить, что наш старейший литолог проф. М. С. Швецов разъяснял на страницах своего учебника «Петрография осадочных пород», что предложенный Л. В. Пустоваловым для «позднего диагенеза», или «диагенеза пород», термин «эпигенез» «...не приемлем, так как и в советской и в международной литературе он служит для обозначения всех изменений горных пород, включая переход осадочных в метаморфические и т. д. Особенно неудобно его введение в учебник. У студентов, имеющих дело не только с осадочными породами, он должен создавать путаницу понятий и, например, представление, что эпигенетические месторождения — чисто осадочные образования»¹⁴.

В «Петрографическом словаре» Ф. Ю. Левинсон-Лессинга и Э. А. Струве об *эпигенезе* сказано правильно, что это «процессы вторичного преобразования осадочных пород. Общий термин для процессов катагенеза и гипергенеза»¹⁵.

Больше всех противятся внедрению термина *катагенез* для обозначения последиагенетических и дометагенетических (дометаморфических) изменений породы А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов, продолжающие называть эту стадию литогенеза... «эпигенезом». На VIII Всесоюзном литологическом совещании они даже выступили против термина «катаге-

¹¹ С. Г. Бархударов. О значении и задачах научных исследований в области терминологии.—В кн. «Лингвистические проблемы научно-технической терминологии». М., «Наука», 1970, стр. 8.

¹² В. П. Петушков. Лингвистика и терминоведение.—В сб. «Терминология и норма». М., «Наука», 1972, стр. 107.

¹³ «Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород». Л., «Наука», 1968.

¹⁴ М. С. Швецов. Петрография осадочных пород М., Госгеолтехиздат. 1958, стр. 34.

¹⁵ Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, Э. А. Струве. Петрографический словарь. Под редакцией Г. А. Афанасьева, В. П. Петрова и Е. К. Устиева. М., Госгеолтехиздат, 1963, стр. 404.

нез» (в правильном его понимании), получившим широкое распространение в СССР. «Вопросы номенклатуры мы не считаем принципиальными» — этим любопытным для нашего века утверждением начинают свою критику (и дискуссию) А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов. К сожалению, в своем докладе¹⁶ авторы допустили существенную неточность. Так, они пишут: «Поэтому, когда вместо широкого и всеобъемлющего термина «эпигенез» (примененного впервые Л. В. Пустоваловым по отношению к осадочным породам), обозначающего длительный этап «бытия» породы, сначала Н. Б. Вассоевич, а потом Н. М. Страхов и Н. В. Логвиненко (1959) предложили термин «катагенез», мы не сочли необходимым вступать в дискуссию... Однако в настоящее время положение изменилось» (там же, стр. 126). В этой цитате неверным является утверждение, что перечисленные литологи предложили термин «катагенез»... вместо термина «эпигенез»¹⁷. Н. М. Страхов и Н. В. Логвиненко¹⁸, во-первых, сохранили термин «эпигенез», но как термин *свободного пользования*, а во-вторых, уточнили свое понимание «катагенеза» как определенной стадии изменения осадочных пород при повышении температуры (до 200°С) и давления (до 2000 атм). Н. Б. Вассоевич также считал «эпигенез» термином широкого значения, а «катагенез» — строго стадийным термином для обозначения всех изменений



Рис. 2. Общая схема стадий литогенеза. Составил Н. Б. Вассоевич в 1956 г.

изменений породы до наступления температуры 300—350°С и давления 2500—3000 атм, при которых начинается уже «метабгенез» (собственно метаморфизм; конечно, имеется в виду *региональный метаморфизм*) (рис. 2).

В 1971 г. вышел в свет очень содержательный выпуск Трудов Геологического института АН СССР, целиком посвященный эпигенезу. В вводной статье к этому сборнику¹⁹, принадлежащей А. Г. Коссовской и В. Д. Шутову, они снова возвращаются к вопросам «номенклатуры», «потому что с терминами «катагенез», а также и «метабгенез» происходит большая путаница...» (там же, стр. 31). И дальше авторы опять допускают, на этот раз двойную, ошибку. Так, на той же странице сказано: «В «Геологическом словаре», вышедшем, кстати, на два года раньше, чем Н. Б. Вассоевич предложил заменить термин «эпигенез» «катагенезом», катагенез определен...». Приходится снова повторять, что термин «катагенез» я предложил **не** вместо эпигенеза, а наряду с ним, как

¹⁶ А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов. Современное состояние проблемы эпигенеза терригенных пород.—В сб. «Состояние и задачи советской литологии», т. I. М., «Наука», 1970, стр. 118.

¹⁷ Это неправильное утверждение повторено на следующей странице, где говорится, что «Н. Б. Вассоевич в 1957 г., Н. М. Страхов и Н. В. Логвиненко в 1959 г., а в настоящее время и многие другие литологи (разрядка моя.—Н. В.) используют термин «катагенез» как равнозначный эпигенезу» (там же, стр. 127).

¹⁸ Н. М. Страхов, Н. В. Логвиненко. О стадиях осадочного породообразования и их наименовании.—Докл. АН СССР, 125, 1959, № 2.

¹⁹ А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов. Проблема эпигенеза.—В сб. «Эпигенез и его минеральные индикаторы». Труды ГИН АН СССР, вып. 221, 1971, стр. 9.

строго стадияльный. Кроме того, «Геологический словарь»²⁰ вышел в свет не на два года раньше, а позже (на три года) «Спутника полевого геолога-нефтяника»²¹, в котором на составленной мною таблице «Основные стадии изменения осадка и породы» (стр. 438—439) между диагенезом и метаморфизмом показан *катагенез*. В 1954 г., т. е. опять-таки до «Геологического словаря», вышло в свет второе, уже двухтомное издание «Спутника...» под моей редакцией и в соответствующей таблице снова фигурирует *катагенез* (о катагенезе упоминается также на стр. 5 тома I).

Кстати, приведя из «Геологического словаря» определение *катагенеза*, А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов воздержались от цитирования отсюда же термина *эпигенез*. Читателю станет ясной причина этого, как только он прочтет данное во II томе словаря определение: «*эпигенез*...— вторичные процессы, обусловившие любое последующее изменение и новообразование в горной породе в период ее существования в земной коре... Термин недостаточно определенный и поэтому не общепринятый» (стр. 433, разрядка моя.— Н. В.).

Аналогично поступили А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов и с книгой А. М. Перельмана²² — они упомянули о его понимании катагенеза (которое их устраивало), но не сообщили читателю, что А. И. Перельман в упомянутой ими книге понимает под *эпигенезом* процессы, протекающие в зоне... гипергенеза, т. е. совсем не то, что понимают А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов.

Время работает не на них. И это понятно, так как они не правы... Мне остается упомянуть здесь, что наш выдающийся ученый, лауреат Ленинской премии, акад. В. И. Смирнов в своей книге «Геология полезных ископаемых»²³ (эта книга переведена на ряд иностранных языков) употребляет в правильном смысле термин «катагенез» для последиагенетических преобразований (см. стр. 505 и др.).

Другой видный ученый в области рудных полезных ископаемых, лауреат Ленинской премии, проф. В. Н. Котляр также употребляет термин «катагенез» и правильно трактует сущность «катагенетических изменений»²⁴ (стр. 370—373).

Вернемся к термину «метаморфизм» применительно к ископаемым углям и вообще к ОВ. Если быть последовательным и ставить точки над *i*, то следует признать неправильность, можно сказать, даже незаконность использования угольщиками термина «метаморфизм» для обозначения изменений углей в толщах отложений, еще не опустившихся в зону собственно метаморфизма. Как известно, понятие о метаморфизме (вместе с соответствующим термином) в геологическую науку введено классиком естествознания Ч. Ляйелем для обозначения глубоких изменений обычных, широко распространенных горных пород, изменений, протекающих в достаточно жестких термобарических условиях и обуславливающих изменение структуры, нередко минерального, а иногда и химического состава пород (без их расплавления). Так именно и понимают метаморфизм в общей геологии, петрографии, литологии и т. д.

В двухтомном «Энциклопедическом словаре» (1964) приведено правильное, хорошо сформулированное определение *метаморфизма горных пород*: «...процессы изменения структуры, минералогического, а иногда и химического состава горных пород в толще земной коры под влиянием высокой температуры, давления и химических воздействий. *Метаморфизм горных пород* происходит с сохранением твердого состояния по-

²⁰ «Геологический словарь». М., Госгеолтехиздат, 1955.

²¹ «Спутник полевого геолога-нефтяника». Л., Госоптехиздат, 1952.

²² А. М. Перельман. Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза). М., «Недра», 1965.

²³ В. И. Смирнов. Геология полезных ископаемых, изд. 2. М., «Недра», 1969.

²⁴ В. Н. Котляр. Основы теории рудообразования. М., «Недра», 1970.

роды в целом, т. е. без существенного расплавления или растворения»²⁵.

Геологи, занятые поисками и разведкой различных полезных ископаемых (а не только углей), понимают метаморфизм по Ч. Ляйелю, т. е. в соответствии с только что сформулированным определением. Интересно, что даже некоторые геологи-нефтяники призывают отказаться от неправильного употребления термина «метаморфизм». Так, А. Леворсен отмечает, что метаморфизмом следует называть только такие изменения горных пород, которые связаны с воздействием на них высоких температур и давлений. Он не указывает, к сожалению, определенных значений этих факторов, но, надо думать, они лежат соответственно где-то в пределах температур около 300—350°С и давлений 1500—1800 кг/см².

Угольщики оправдывают употребление термина «метаморфизм» для обозначения изменения углей тем, что угли весьма чутко реагируют даже на относительно небольшое повышение температуры (до 200°С) и претерпевают при этом весьма существенные и разнообразные изменения, значительно более интенсивные, чем другие типы пород. Однако нельзя для каждого типа пород устанавливать свои стадии и зоны литогенеза. Это приведет к путанице. Особенно отчетливо это проявляется в отношении углистого (органического) вещества, рассеянного почти во всех осадочных породах.

Следует отметить, что сами угольщики по-разному определяют начало «метаморфизма» углей: одни — со стадии бурых углей, другие (их большинство) — с той или иной подстадии каменных углей (Ю. А. Жемчужников и Г. А. Иванов — с длиннопламенных, А. Б. Травин — с тощих и т. д.).

Если раньше с допущенными угольщиками нарушением приоритета и правил терминологической науки еще можно было как-то мириться, так как требование однозначности (моносемантической) термина распространялось лишь на каждую научную дисциплину в отдельности, то теперь от этой «льготы» приходится отказываться.

Следует отказаться от бесславной традиции называть последиогенетическую углефикацию (карбонизацию) бурых и каменных углей метаморфизмом. Надо применять общегеологическую (общелитологическую) стадийную терминологию, т. е. в данном случае говорить о *катагенезе* углей, а тем более рассеянного ОВ (седикахитов).

Можно привести еще ряд примеров неправильного употребления термина *метаморфизм* другими специалистами, не угольщиками, использующими его вместо простых слов, таких, как «изменение», «преобразование» и т. д. Например, Н. Д. Старикова и Л. И. Коржикова допускают метаморфизм ОВ... в морской воде. В их статье можно прочесть: «Проведенные исследования по содержанию аминокислот в воде, взвеси и в осадках Черного моря и по их распределению по водной толще и толще осадков дают материал для лучшего понимания процесса метаморфизации органического вещества в водной толще и его преобразования в ранней стадии диагенеза осадков»²⁶.

Невольно вспоминается не менее вольное обращение со словом *метаморфизм* В. Н. Флоровской, поделившейся своими «интересными наблюдениями за быстро протекающими процессами метаморфизма нефтей, существенно меняющими ее состав не только при длительном хранении проб нефти, но и в процессе выполнения анализа»²⁷.

²⁵ «Энциклопедический словарь», т. II, М., «Советская энциклопедия», 1964, стр. 26.

²⁶ Н. Д. Старикова, Л. И. Коржикова. Аминокислоты в Черном море.—Океанология, 9, 1969, вып. 4, стр. 635.

²⁷ В. Н. Флоровская. Результаты люминесцентного анализа нефтей.—В кн.: «Памяти академика И. М. Губкина». М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 98.

Приходится все время напоминать о необходимости обеспечения общности научной терминологии в смежных областях знаний, во всех науках, которые изучают одни и те же объекты или родственные образования, так как все еще отмечаются случаи недооценки важности существования общенаучной, междотраслевой, «сквозной» терминологии.

Для примера можно сослаться на докторскую диссертацию В. В. Кирюкова, защищенную в Ленинградском горном институте им. Г. В. Плеханова. В своем обстоятельном автореферате автор пишет: «Отмечая полную обоснованность (курсив мой.— Н. В.) возражений против применения в углехимии термина «битум» (Н. Б. Вассоевич, 1970 и др., О. А. Радченко, 1962), автор все же употребляет это понятие, так как оно широко распространено в углехимической и биогеохимической литературе, а возможность недоразумений в понимании «битумов» исключена, так как битумы нефтяного ряда не попадают в сферу данного исследования»²⁸. Хочется добавить, но могут попасть (и очень часто попадают) в сферу многочисленных других исследований. Кроме того, можно напомнить автору, что еще в 1960 г. С. Г. Аронов и Л. Л. Нестеренко вынуждены были констатировать неконкретность термина «битум», принятого для обозначения совершенно разных веществ, извлекаемых из углей различными растворителями²⁹.

Недооценку важности общенаучной, междотраслевой, «сквозной» терминологии приходится констатировать и у некоторых авторов, изучающих битуминозные компоненты ОБ почв, торфов, сапропелей, углей и горных пород. Это касается, в частности, неправильного употребления в качестве термина древнего слова «битум», этимология которого до сих пор остается не выясненной с должной определенностью.

Издавна к битумам относили нефть, асфальт, озокерит, а иногда и горючие газы. Понятие о битумах было родовым, а о нефти — видовым. И знаменитый химик К. Энглер и его друг Г. Гефер в начале нашего века делили битумы на газообразные, жидкие (к которым относилась нефть) и твердые. Такой же классификации терминологии придерживались К. В. Харичков в 1913 г., акад. В. Н. Ипатьев в 1922 г., акад. И. М. Губкин в 1932 г. и многие другие ученые разных стран. Никто из них не писал «нефть и битумы», а только «нефть и другие битумы» (кстати проф. К. И. Богданович озаглавил свой курс лекций следующим образом: «Очерк месторождений нефти и других битумов»)³⁰.

А. П. Виноградов в статье «Органическое вещество в химии Земли», представляющей собой вводную главу к книге С. М. Манской и Т. В. Дроздовой «Геохимия органического вещества», отметил, что «...процессы приводят к образованию... залежей разнообразных нефтей и других битумов»³¹.

Как ни странно, но ряд химиков и геологов ВНИГНИ во главе с К. Ф. Родионовой и Т. А. Ботневой считают возможным говорить и писать «нефть и битумы». Они же продолжают именовать вытяжки органическими растворителями битумами, внося тем самым лишнюю путаницу в терминологию. Между тем подавляющее большинство ведущих ученых в этой области называют такие экстракты *битумоидами*: В. А. Успенский, О. А. Радченко, С. Г. Неручев и другие научные сотрудники Всесоюзного нефтяного научно-исследовательского геологоразведочного института (ВНИГРИ); проф. А. А. Карцев и др. в Московском институте

²⁸ В. В. Кирюков. Особенности платформенного палеоген-неогенового угленакопления и некоторые вопросы его оценки.—Автореф. докт. дисс. Л., 1973, стр. 32.

²⁹ С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков. Изд-во Харьков. гос. ун-та, 1960, стр. 180.

³⁰ К. И. Богданович. Очерк месторождений нефти и других битумов. Курс лекций. Серия редакции ж. «Нефтяное и сланцевое хозяйство», Пгр., 1921.

³¹ С. М. Манская, Т. В. Дроздова. «Геохимия органического вещества». М., «Наука», 1964, стр. 7.

нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина (МИНХиПП); все ученые кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (МГУ); акад. А. А. Трофимук, С. В. Вышемирский, А. Э. Конторович и другие работники научно-исследовательских институтов Новосибирска; акад. АН УзССР А. М. Акрамходжаев с сотрудниками и многие, многие другие исследователи в разных городах СССР.

Редактор данного сборника стремился, в меру своих возможностей, уменьшить число терминологических ошибок, однако в двух-трех случаях он столкнулся с противодействием со стороны авторов, настоявших на своем праве пользоваться собственной и/или привычной для них терминатурой. Пришлось уступить таким авторам и ограничить свое вмешательство в их статьи несколькими редакторскими примечаниями. Объем сборника позволил, однако, редактору высказать свои полемические замечания по некоторым вопросам в статье «Литология и органическая геохимия», а также в другой работе, где он является соавтором А. Н. Гусевой и Е. М. Заславского.

В предыдущем сборнике³² затрагивался вопрос о создании новой терминологии для ОВ такого типа на основе слова «кахиты» (предложенного вместо термина «углеродистое органическое вещество»). Сообщалось, что ОВ современных и ископаемых осадков (седиментитов) можно именовать *седикахитами*; «сапропелевого» типа ОВ (частично) — *аликахитами*, «гумусового» — *арекахитами*. Более углубленное изучение ОВ (седикахитов, или СК) приводит к выделению все большего числа их классов и подклассов, а это с неизбежностью ведет к усложнению терминологии. Помочь должны аббревиатуры³³. Думаю, что стоит пойти по пути таких аббревиатур, как РНК и ДНК, известных теперь из уроков биологии даже школьникам старших классов. В своих докладах биохимики, имея в виду дезоксирибонуклеиновые кислоты, часто говорят просто о ДНК, произнося «дэ-энка». И эти инициальные аббревиатуры (алфавитного типа) быстро становятся привычными.

Поскольку гумусо-сапропелевая терминатура уже многих не устраивает, постольку можно, учитывая особенности молекулярных структур, характерных для каждого типа СК (ОВ), называть сапропелеподобное (химически!) вещество *алиседикахитами* (*али* — префикс, заимствованный у слов — алифатический, алициклический и перекликающийся с начальным слогом термина «альгинит», которым углепетрографы именуют основной компонент сапропелитов); гумусоподобное вещество можно называть *ареседикахитами* (*аре* — от арены, ароматические структуры). Сокращенно эти типы можно обозначать СК_{ал}, али-СК и СК_{ар}, или аре-СК. Читать же эти сокращения можно так — «эска-ал», или «али-эска» и «эска-ар», или «аре-эска». Промежуточные типы — «алар-эска» и «арал-эска». «Дико» звучат эти слова только первое время, а потом уже перестают резать ухо, как это произошло со многими другими акронимами.

Возвращаясь к третьему семинару по ОВ современных и ископаемых осадков, нельзя не отметить, что в его работе активное участие приняли многие участники предыдущего, второго, семинара, являющиеся ведущими в своих институтах специалистами в области геохимии и/или литогенеза ОВ. Это обусловило значительную преемственность коллектива авторов. Ряд статей в настоящем сборнике, как и в предыдущем, написан В. А. Успенским, О. А. Радченко, С. Г. Неручевым, С. Н. Белецкой и многими другими научными работниками старейшего в нашей стране Всесоюзного нефтяного научно-исследовательского геологоразведочного

³² «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973.

³³ В. В. Борисов. Аббревиация и акронимия. М., Воениздат, 1972.

института (ВНИГРИ). По-прежнему в числе авторов мы видим ученых из института геохимии и аналитической химии АН СССР им. В. И. Вернадского (ГЕОХИ), из Всесоюзного научно-исследовательского института морского рыбного хозяйства и океанографии (ВНИРО), Всесоюзного научно-исследовательского института ядерной геофизики и геохимии (ВНИИЯГГ), Московского института нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина (МИНХиГП), биологического и геологического факультетов МГУ им. М. В. Ломоносова, из научно-исследовательского института Арктики (НИИГА), из Института горючих ископаемых (ИГИ) и Всесоюзного научно-исследовательского института (ВСЕГЕИ).

К сожалению, в сборнике нет интересного доклада П. П. Тимофеева и Л. И. Боголюбовой, они опубликовали его в другом издании.

Тематика данного сборника в общем близка к тематике предыдущих, но более разнообразна. В ряде работ сообщается много нового об ОВ в водах и в современных осадках морей и океанов. Украшением первой книги (1971 г.) была самая большая в ней работа известных океанологов — морских литологов — Ю. А. Богданова, А. П. Лисицина и Е. А. Романкевича. В третьей книге этой теме посвящены большая статья Е. А. Романкевича, а также статья Д. Е. Гершановича, Т. И. Горшковой и А. И. Конюхова об ОВ современных осадков окраин материков и статьи П. Н. Куприна, Л. И. Потаповой, В. И. Ермаковой и Н. М. Шарно об осадках Черного моря.

Е. А. Романкевич рассмотрел биоорганический состав взвеси, донных осадков и иловых вод в северо-западной части Тихого океана. Сравнение результатов анализов показало, что в осадках сильно возрастает содержание протеинов и аминокислот. Эти «гуминовые» вещества, как и так называемое нерастворимое (иногда именуемое крайне неудачно — особенно в геохимических работах — «остаточным») ОВ, заслуживают более глубокого исследования. В составе этой условной химико-аналитической группы имеются, вероятно, сапропелевые кислоты (Н. М. Караваев) и «гумоиды» в понимании О. А. Радченко и В. А. Успенского, к сожалению, недостаточно четко определенные ими как в предыдущих публикациях, так и в их интересной и содержательной статье в данной книге.

В извещении об организации третьего семинара, разосланном будущим его участникам, содержалась просьба обратить внимание на характеристику и разработку классификации различных типов рассеянного углеродистого ОВ, составляющего его основную массу в литосфере и являющегося важным объектом детального литолого-геохимического изучения в СССР, США, Франции, ФРГ, ГДР, Японии и других странах, в основном в связи с проблемой диагностики нефтегазоматеринских свит и уточнения методики подсчета прогнозных запасов нефти и газов на генетической основе³⁴.

Это обращение к участникам семинара принесло свои плоды: многие геохимики специально посвятили свои доклады соответствующему кругу вопросов или уделили ему больше или меньше внимания. Выяснилось существование различных точек зрения и на сами типы рассеянного ОВ (РОВ), и на условия их образования, и на принципы их классификации, и, конечно, на их названия. Безусловно, всем удалось внести свою лепту и добиться больших или меньших успехов в познании природы РОВ, однако успехи и взаимопонимание были бы лучшими, а разногласия меньшими, если бы была полностью ликвидирована ведомственность,

³⁴ Очень высоко оценивает эту проблему лидер сибирских геохимиков-органиков А. Э. Конторович, подчеркивавший в 1969 г., что разработка генетической классификации РОВ становится в настоящее время задачей исключительной важности. От того, насколько успешно она будет решена, зависит в значительной степени дальнейший прогресс теории органического происхождения нефти и теории литогенеза в целом.

больше бы уделялось внимания истории разрабатываемого вопроса, эволюции высказанных идей, уточнению понятий (четкой формулировке их определений), соблюдению требований логики и семиотики.

Большая группа геологов и химиков ВНИГРИ предложила новую классификацию различных типов РОВ на разных подэтапах их диа- и катагенетического преобразования в осадках и породах водноосадочного происхождения. Авторы во главе с С. Г. Неручевым обобщили большой фактический материал по органической геохимии различных седиментитов. К сожалению, они не привели информацию о возрасте и местонахождении изученных проб. Большой разброс фигуративных точек на рис. 1 и 2 их статьи в данном сборнике свидетельствует о значительной неоднородности исследованной совокупности. Именно поэтому некоторые зависимости, о которых сообщается в статье, выражены слабо, а линии, имеющие целью показать соответствующие связи, носят характер «волевых». Предлагаемая Г. М. Парпаровой и другими исследователями терминология отличается громоздкостью (критические замечания по этому вопросу имеются в статье Н. Б. Вассоевича, А. Н. Гусевой и Е. М. Заславского данной книги).

Работа этих авторов, безусловно, привлечет к себе внимание многих литологов-геохимиков и будет стимулировать дальнейшую разработку классификации фациальных типов РОВ и выявление закономерностей их стадийных изменений в процессе литогенеза.

Вопросов классификации РОВ и его изменения при диа- и/или катагенезе касаются в своих сообщениях другие авторы — из НИИГА Г. П. Арсеньева, И. С. Грамберг, Л. Ф. Колотова, Т. М. Пчелина, Н. С. Спиро, Л. Г. Войцеховская; из ВНИГНИ О. П. Четверикова, Т. Ю. Пентина, В. И. Дубовик; из МГУ Н. Б. Вассоевич, А. Н. Гусева и Е. М. Заславский³⁵ и др.

Вообще в данном сборнике много новых классификаций, новых терминов, новых понятий, определений, нередко взаимопротиворечивых, порой излишне сложных или, наоборот, неоправданно упрощенных. Безусловно, почти все они должны рассматриваться как рабочие, как предложения, подлежащие критическому рассмотрению и обсуждению. Конечно, при отборе прежде всего надо помнить, что *лучшее — враг хорошего*, а уже потом учитывать все остальное, в том числе и приоритет.

Предстоит важная, очень сложная во многих отношениях работа по формализации основных понятий в области литологии и геохимии современных и ископаемых осадков (седиментитов) и содержащегося в них углеродистого ОБ — седикахитов. Что это будет не так легко и просто осуществить, говорит наличие почти в каждом институте, а то и у разных групп исследователей ОБ в пределах одного института (например, ВНИГРИ) своих, так сказать, терминклатурных диалектов. Такие группы, особенно их руководители, обычно очень неохотно используют «чужие» термины, хотя бесспорно (о спорных и говорить нечего) и лучшие.

Большой интерес представляют статьи двух групп исследователей из ВНИГРИ, осуществивших две аналогичные по замыслу, но независимые друг от друга серии экспериментов по моделированию в лабораторных условиях катагенетических преобразований ОБ. Об одной серии опытов искусственного термолиза и термокатализа сапропелевого ОБ (главным объектом был знаменитый оленекский богхед мелового возраста) сообщается в статье Е. А. Глебовской, Т. Н. Мельцанской, Н. З. Сурговой, А. В. Туровцева, Е. М. Куликовой и Л. А. Леглер. В следующей статье излагаются не менее интересные итоги искусственного катагенеза ОБ (на этот раз нижнепалеозойских горючих сланцев Эсто-

³⁵ Е. М. Заславский в настоящее время работает во ВНИРО.

нии), осуществленного в основном Л. И. Хотынцевой и А. И. Богомоловым.

Сообщаемые в этих двух статьях новые данные подтверждают концепцию о наступлении особого этапа в изменении свойств ОВ при его нагреве, этапа усиленной битуминизации, сопровождающейся образованием углеводородов (УВ). В природных условиях этот этап получил название главной фазы нефтеобразования (ГФН).

Вопросы нефте- и/или газообразования рассматриваются во многих статьях данного сборника. В частности, можно отметить работу Н. В. Лопатина и С. Л. Зубайраева, в которой убедительно показано, что масштабы газообразования зависят от мацерального состава каменных углей.

Несколько статей посвящено определенным биохимическим (биоорганическим) компонентам в современных и/или древних отложениях. О порфириновых структурах в ОВ, этих великолепных *хемофоссилиях*, впервые установленных в нефтях, асфальтах и углях в 1934—1936 гг. А. Трейбсом, сообщается в работе известного палеобиохимика Т. В. Дроздовой и молодого ученого В. А. Чиненова. Эстонский химик И. Р. Клесмент осветил роль жирных кислот в образовании сапропелевого ОВ.

О новой группе древнейших организмов фитопланктона и о происхождении ОВ в докембрийских седиментитах пишет А. С. Лопухин.

Полезные сведения о связи ОВ в пластовых водах и во вмещающих отложениях приводятся в статье М. И. Субботы, Я. И. Ходжакулиева и А. Ф. Романюка.

В нескольких статьях обсуждаются вопросы *методики* изучения ОВ. Ценные указания содержатся в статье И. В. Еремина, С. А. Мусял и В. Я. Лимоновой (ИГИ, ИГиРГИ), посвященной определению отражательной способности рассеянных угольных включений. Л. М. Алексеев, В. П. Иванова и Т. Н. Красавина (ВСЕГЕИ) знакомят читателя с возможностями получения важной информации путем термического анализа ОВ.

Как всегда, новый и интересный материал и обоснованные выводы содержатся в очередной статье С. Н. Белецкой и Г. М. Сыровой, продолжающих во ВНИГРИ разрабатывать диагностику генетических типов битумоидов оригинальным методом сравнительного изучения экстрактов, извлеченных из недробленных и дробленных пород (обычно керна) хлороформом и сжатым углекислым газом.

Завершают сборник две статьи; в одной из них сообщается о правилах образования сложных (составных) прилагательных, главным образом на примере названия нефтей по углеводородному (во многом условному) составу, а в другой приводятся примеры классификационных и понятийно-терминологических ошибок в некоторых работах по нефтяной литологии и органической геохимии.

Можно надеяться, что в целом данная книга, затрагивающая весьма широкий круг вопросов, будет в той или иной мере полезна многим литологам и химикам, изучающим ОВ в одной или нескольких геосферах — педо-, пело- и/или стратисфере, а также гидросфере.

При подготовке данной книги к изданию неоценимую помощь оказали И. А. Назаревич и О. М. Вассоевич.

Н. Б. Вассоевич

Н. Б. Вассоевич

ЛИТОЛОГИЯ И ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Возникновение «направлений» — естественный ход развития любой растущей науки — приводит в дальнейшем к превращению «направлений» в самостоятельные научные дисциплины.

М. С. Швецов

...Содержание органического вещества и связанная с ним нефтеносность являются наиболее общими свойствами осадочных пород.

Э. Блюмер

Литология и геохимия почти ровесники. Один из основоположников геохимии, В. И. Вернадский назвал геохимию наукой XX в. и прозорливо предсказал ее быстрое развитие и возрастание значения для химии, географии, биологии, геологии, учения о полезных ископаемых и т. д. То же можно было бы сказать о литологии, возникшей немногим более полувека назад первоначально как петрография осадочных пород. Конечно, свои истоки и литология и геохимия берут в прошлом столетии и даже еще раньше. Редко удается назвать точно дату официального «рождения» той или иной науки. Обычно они возникают в недрах ранее существовавших наук, в форме новых научных направлений. Также не всегда можно приписать заслугу создания новой науки, как и какого-либо крупного научного открытия, персонально одному ученому.

«Всеобщим трудом является всякий научный труд, всякое открытие, всякое изобретение. Он обуславливается частью кооперацией современников, частью использованием труда предшественников»¹.

Д. И. Менделеев также подчеркивал, что истинные открытия делаются работой не одного ума, а усилиями «массы деятелей, из которых иногда один есть выразитель того, что принадлежит многим, что есть плод совокупной работы мысли» (1877, стр. VIII).

Хорошо сказал по этому же поводу А. Е. Ферсман: «Открытие лишь последняя ступенька той длинной лестницы, которая создана трудами очень многих» (1958, стр. 74).

Ф. Жолио-Кюри подчеркивал не раз, что «каждое новое достижение, полученное в лаборатории, вызывает в нашей памяти список, часто длинный, ученых, предшественников современных, завершением усилий которых является наша работа. И часто слава приходит к ученому, сделавшему лишь последнее прикосновение к общему творению многих искателей» (М. Шаскольская, 1959, стр. 175).

М. М. Карпов справедливо отмечал, что «исследования, начатые учеными или изобретателями, независимо от того, закончены они или нет, могут вызывать интерес другого исследователя, зажечь огонек в его голове; в свою очередь, работы второго могут вызвать интерес третьего и т. д. Так, каждый последующий прибавляет некоторые крупницы в общую сумму накопленных знаний и свет науки начинает сиять

¹ К. Маркс. Капитал, т. III, кн. III, 1970, стр. 116.

все сильнее. Оглядываясь назад, мы можем увидеть цепь огней, уходящих во тьму прошлого» (1957, стр. 65).

В историю геохимии навеки вошло много славных имен — Фредерика Кларка (Clarke, 1908); А. Е. Ферсмана (1922², 1933, 1934, 1937, 1939а); В. И. Вернадского (Vernardsky, 1924³; 1926⁴); А. П. Виноградова (1932) и др.

В тот же период времени — во второе и третье десятилетия нашего века — оформилось в качестве самостоятельной науки и учение об осадочных горных породах. Любопытно, что истоки его зародились, как это справедливо отметил Н. М. Страхов, не в недрах общей петрографии или минералогии, а в недрах фациального анализа и палеогеографии. Это очевидно каждому, кто знакомился с классическим трудом выдающегося немецкого ученого И. Вальтера (Walther, 1893—1894), не потерявшим своего значения до наших дней.

Основателем петрографии осадочных пород принято считать крупного французского петрографа Л. Кайе (Cayeux, 1916). В годы первой мировой войны работала Комиссия по изучению естественных производительных сил (КЕПС) при Академии Наук, созданная при активном содействии В. И. Вернадского. «Деятельность этой комиссии,— писал в своем обзоре истории петрографии осадочных пород М. С. Швецов (1958а, стр. 102),— в работе которой приняли участие крупные ученые, выразившаяся, в частности, в составлении ряда кратких сводок по отдельным осадочным полезным ископаемым, заложила основы изучения осадочных пород с точки зрения их промышленного использования».

«Официальным» рождением петрографии осадочных пород как самостоятельной науки в нашей стране можно считать 1922 г., когда в МГУ и в Горной Академии в Москве впервые стал читаться соответствующий курс.

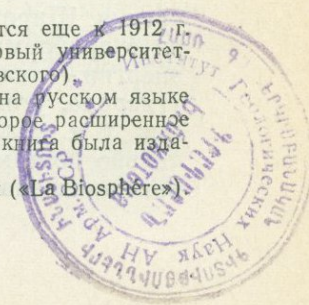
Н. М. Страхов, выдающийся ученый, сделавший так много для развития литологии, анализируя историю литогенетических идей, пришел к выводу, что первой (и единственной в первой четверти XX в.) работой в советской и зарубежной литературе, «которая сознательно ставила задачу создания литологии именно как науки и в соответствии с этим разработала глубоко продуманную программу исследования, является статья Я. В. Самойлова (1923) «Очередные работы в области изучения осадочных пород» (1971, стр. 13). В этой программе большое внимание уделялось познанию химического состава осадков и впервые был поставлен вопрос о возможной эволюции химических особенностей скелетов различных организмов. В дальнейшем именно благодаря трудам Я. В. Самойлова родилось новое научное направление — на стыке трех наук — палеофизиология.

Если 20-е и 30-е годы XIX в. справедливо считают героическим этапом в истории геологической науки, то 20-е и 30-е годы нашего столетия можно считать героическим периодом в развитии геохимии и литологии. Интересно, что в это же время в обеих науках стали возникать общие, «стыковые» направления, литолого-геохимические и им подобные. Достаточно упомянуть, например, об удостоенном премии им. В. И. Ленина в 1928 г. труде А. Д. Архангельского «Условия образования нефти на Северном Кавказе» (1927) и об основополагающей работе Л. В. Пустовалова (1933) «Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии», высоко оцененной А. Е. Ферсманом.

² Первая публикация А. Е. Ферсмана на геохимические темы относится еще к 1912 г. Важно отметить, что в 1912 г. А. Е. Ферсманом был прочитан первый университетский курс геохимии (в Москве, в народном университете им. Шанявского).

³ В 1927 г. этот труд, дополненный и переработанный, вышел в свет на русском языке под названием «Очерки геохимии». В 1934 г. было опубликовано второе, расширенное издание на русском языке (вообще же четвертое, так как в 1930 г. книга была издана на немецком языке).

⁴ В 1930 г. второе исправленное издание этого труда вышло во Франции («La Biosphère»).



1025

Постепенно описательная петрография, обогащаясь достижениями сопредельных разделов геолого-геохимического цикла наук, переросла в литологию — полнокровную многогранную науку со своей теоретической базой и все возрастающим числом научных направлений и методов исследований.

Развитию литологии способствовал ряд причин. Важнейшая из них — приуроченность к осадочной оболочке Земли, главным образом к континентальному сектору стратисферы (КСС), очень многих полезных ископаемых, в том числе таких ценных, как нефть, горючие газы, бурые и каменные угли, все алюминиевые, марганцевые и многие железные руды, различные соли, фосфориты, строительные материалы, керамическое и другого рода сырье и т. п.

Ко второй половине нашего века общая стоимость полезных ископаемых, добываемых из осадочных пород, в два раза превысила общую стоимость вообще всех остальных добываемых полезных ископаемых. К нашим дням это соотношение еще более возросло. Огромное народнохозяйственное значение минерального сырья осадочного происхождения тем более трудно переоценить, что по существу почти каждая осадочная порода является полезным ископаемым того или иного назначения, как это отметил еще в 1957 г. Н. М. Страхов.

Л. В. Пустовалов, другой выдающийся советский литолог, не раз приводил доказательства бесспорности «положения, что осадочному процессу принадлежит решающая роль в образовании большинства важнейших видов полезных ископаемых» (1967, стр. 4, курсив мой.— Н. В.).

Открывая VIII Всесоюзное литологическое совещание в мае 1968 г., А. Л. Яншин (1970, стр. 6) отметил, что «подавляющая часть минеральных ресурсов СССР связана с осадочными, вулканогенно-осадочными или метаморфизованными первично-осадочными породами. Естественно поэтому, что литология — наука об осадочных породах и полезных ископаемых осадочного происхождения — получила в нашей стране из геологических дисциплин, пожалуй, наиболее широкое и глубокое развитие» (курсив мой.— Н. В.).

Особую роль в развитии литологии сыграла необходимость повышения эффективности очень дорогих поисков и разведки нефти и газа, являющихся детищем литогенеза. Весьма показательно, что, по данным В. С. Яблокова, в 1969 г. более 60% всех литологов СССР работали либо в нефтяных организациях, либо в организациях, обслуживающих нефтяную промышленность. Именно ее запросы привели к расширению фронта литологических исследований и включению еще в 1925—1926 гг. в сферу интересов литологов проблемы нефтеобразования, потребовавшей выявления признаков нефтематеринских отложений. Благодаря этому органическое вещество современных и ископаемых осадков стало одним из объектов детального изучения. Это способствовало развитию геохимии и особенно одной из ее ветвей — органической геохимии.

Вероятно не случайно А. Е. Ферсман, касаясь проблем изучения геохимии отдельных элементов, связывал геохимию углерода прежде всего с геохимией нефти. В те годы, когда он писал цитируемые ниже строки, уровень развития геохимии углерода и нефти оставял желать лучшего. «Геохимия углерода (нефти) — совершенно исключительной важности вопрос, детально изучаемый с самых различных точек зрения. Широта и важность этого вопроса зависят не только от его связи с проблемами жизни, живого вещества, источников промышленной энергии — угля и нефти, но тесно связана и с проблемами круговорота углерода, угольной кислоты, следовательно, и кислорода, извести, магния, т. е. важнейшими проблемами гипергенной геохимии. Не удивительно поэтому, что современные геохимики посвящают очень много внимания анализу этой проблемы.

Мы не имеем, однако, до сих пор стройной геохимии углерода; очень многие вопросы еще совершенно неясны, большинство подсчетов и сделанные из них крупные выводы нуждаются в серьезной проверке. Во всяком случае, геохимия углерода нуждается еще в основательной проработке.

Среди больших геохимических проблем углерода необходимо особенно выдвинуть вопросы геохимии нефти: и здесь за последние годы были внесены новые методы изучения и новые геохимические идеи, которые хотя и не разрешили проблемы в целом, тем не менее бросили свет на многое и наметили интереснейшие пути дальнейшего исследования» (Ферсман, 1934, стр. 320).

Геохимия, изучающая химический состав Земли и химические процессы, протекающие на нашей планете, в первую очередь в ее внешних оболочках — лито-, гидро- и атмосфере, относится к геологическому циклу наук и теснейшим образом связана с минералогией, петрографией, петрологией и литологией. Связь геохимии с литологией двусторонняя — обе науки взаимно оплодотворяют друг друга. Литология изучает состав, строение, распространение и происхождение осадочных (седиментитов) и остаточных (резидитов) горных пород, покрывающих 75% поверхности континентов и почти всю площадь дна морей и океанов.

Состав вещества, слагающего осадочные образования, важен как источник ценной информации, необходимый и для научных и для практических выводов. Поэтому все крупные ученые, уделявшие внимание литологии или целиком посвятившие ей свою жизнь, обращали самое серьезное внимание на химические исследования. А. Д. Архангельский особенно резко подчеркивал это, жалуясь на то, что геологи *ужасающе мало уделяют внимания химии*.

Н. М. Страхов всегда считал, что одним из условий «успешной работы в области теоретической литологии является более широкое, чем сейчас, привлечение данных физико-химии и геохимии к анализу процессов осадочного породообразования.

Теория осадочного породообразования может развиваться и быть полезной для народного хозяйства лишь в том случае, если она станет в значительной мере теорией геохимической и физико-химической, впитает в себя и разовьет дальше идеи этих двух научных направлений.

Поэтому расширение геохимического изучения осадочных пород и внедрение экспериментальных физико-химических работ в практику литологических исследований является актуальной задачей советских литологов» (Страхов, 1957, стр. 31).

Не случайно, что оба корифея науки были пионерами геохимического изучения органического вещества в современных и ископаемых осадках. А. Д. Архангельский вообще впервые (1925—1927 гг.) осуществил специальное исследование, направленное на выяснение условий нефтеобразования, уделил большое внимание органическому углероду, а Н. М. Страхов показал исключительную роль органического вещества в процессах диагенеза. Его классические работы в этой области и в области литогенеза вообще являются примером литолого-геохимических (или геохимико-литологических) исследований.

На стыках геохимии и учения о тех или иных полезных ископаемых, число которых быстро возрастало, родились новые дисциплины: гидрогеохимия, геохимия урана, геохимия нефти и т. д. Геохимические методы исследования и принципы геохимии оказались плодотворными при изучении отдельных процессов и физико-географических обстановок. Поэтому, например, возникли геохимия гипергенеза, геохимия ландшафта, геохимия моря и т. д.

Вообще, если судить только по заглавиям книг, то можно насчитать более 60 различных геохимий — доброй половины химических элемен-

тов (от геохимии гелия, германия, рубидия и т. п. до геохимии золота, урана и др.), многих полезных ископаемых (угля, нефти, горючих газов), разнообразных процессов (осадкообразования, эпигенетических процессов, галогенеза и т. п.), самых различных образований (почв, древней коры выветривания, подземных вод, зоны окисления рудных месторождений, пегматитов, изверженных пород, осадочных пород и т. д.), живого вещества и т. п.

Большое значение для прогресса наших знаний в области литогенеза и, особенно, образования углеродистых горючих ископаемых имело возникновение на границе геохимии и биологии новой науки — биогеохимии. У ее колыбели стоял В. И. Вернадский, убедительно показавший огромное геологическое значение живого вещества в геологических процессах. В. И. Вернадский больше чем кто-либо способствовал развитию новой науки и завоеванию ею всеобщего признания.

Наши семинары, организуемые Комиссией по осадочным породам, посвящены органическому веществу современных и ископаемых осадков (т. е. горных пород), плодотворное изучение которого немислимо без широкого привлечения органической геохимии. Это и побудило меня обратиться к проблеме взаимного влияния литологии и органической химии. Для начала я ограничиваюсь историей вопроса.

Объем понятия об органической геохимии пока еще не определился. Это легко установить, если просмотреть новейшие учебники, словари, монографии. Сделаем небольшой экскурс, не выходя за рамки отечественной литературы. Начать его можно с хорошей, обстоятельной книги крупного геохимика-нефтяника и гидрогеолога проф. А. А. Карцева (1969) «Основы геохимии нефти и газа», допущенной Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебника для вузов. Свои представления А. А. Карцев (1969, стр. 20) всегда четко формулирует: «Органическая геохимия занимается изучением распределения и преобразования органических соединений вне живой материи — в гидросфере, атмосфере, педосфере, пелосфере, стратисфере, ли-

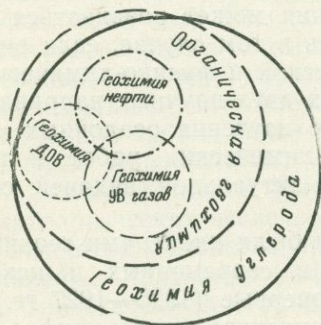


Рис. 1. Схема соотношения понятий о геохимии углерода, органической геохимии и некоторых ее разделах. Составлена по книге А. А. Карцева (1969)

УВ—углеводороды; ДОВ — дисперсное органическое вещество

тосфере»⁵. Отмечая дальше, что все известные объекты органической геохимии имеют своим источником живое вещество (которое изучается биохимией), А. А. Карцев предусмотрительно добавляет: «Историческая органическая геохимия свидетельствует о существовании в далеком прошлом (на абиогенном этапе развития Земли) абиогенных органических соединений» (там же, стр. 20).

Исходя из высказываний А. А. Карцева, соотношение объемов научных дисциплин органо-геохимического цикла можно представить в виде следующей сильно упрощенной схемы (рис. 1).

С. М. Манская по существу различает в органической геохимии два основных направления исследований, которые я отразил на схеме

⁵ Педо-, пело- и тем более стратисфера составляют элементы литосферы, или земной коры. Н. В.

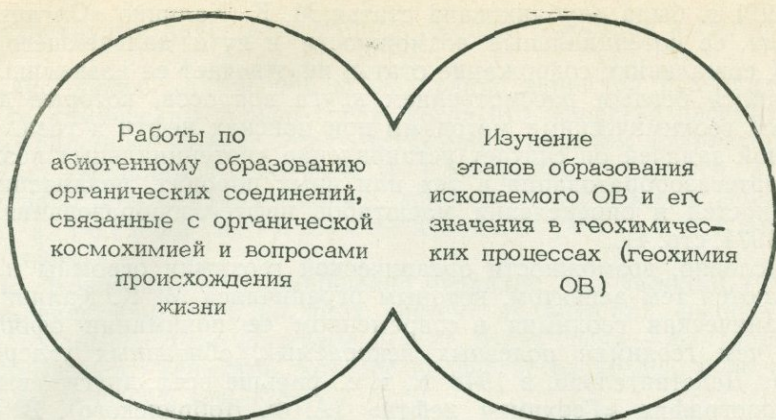


Рис. 2. Два основных направления исследований в органической геохимии.

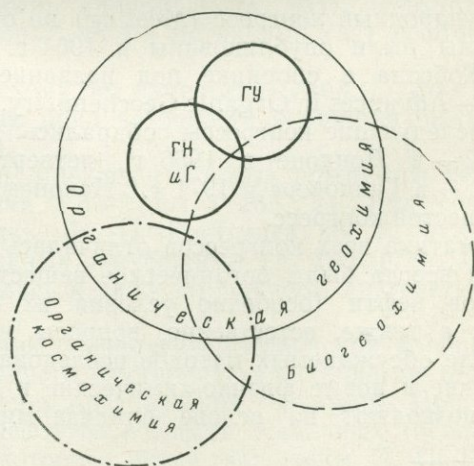
По С. М. Манской (1970)

(рис. 2). Мне самому представляется, что в органо-геохимическом цикле наук родилось и еще будет рождаться много дисциплин, каждая из которых будет изучать не только те или иные полезные ископаемые, частично⁶ отмеченные мною на схеме (рис. 3), но и другие природные объекты, например ОБ почв (недокахиты), поверхностных и подземных вод и т. п.

В 1970 г. Н. М. Страхов писал, что в настоящее время едва ли возможно оспаривать существование геохимии осадочных пород в качестве самостоятельной геологической дисциплины. То же самое можно сказать и об органической геохимии седиментитов — слишком много и все больше публикуется работ, освещающих геохимическую историю ОБ в осадках и возникающих из них горючих пород. *Литолого-геохимические*

Рис. 3. Схема соотношения понятий о биогеохимии, органической космохимии, органической геохимии и входящих в ее объем частных наук: геохимии угля (ГУ), геохимии нефти и газа (ГН и Г). Другие аналогичные дисциплины для простоты опущены.

Составил Н. Б. Вассоевич в 1972 г.



исследования все-таки оказываются литолого-органо-геохимическими, литолого-битуминологическими. В настоящее время они могут считаться **обязательными** элементами любых детальных геологических исследований в области разветвения осадочных пород, особенно в нефтегазоносных или возможно нефтегазоносных осадочных бассейнах.

⁶ Чтобы не усложнять схемы, на ней не показаны малые круги для торфов, горючих сланцев (семьякаустодитов сапропелевого типа, богатых алициклическими и/или алифатическими структурами).

В 1971 г. была опубликована статья М. К. Калинин «Органическая геохимия, ее потенциальные возможности и пути дальнейшего развития». К сожалению, содержание статьи не отвечает ее названию. Автор ограничился беглым рассмотрением круга вопросов, которые должны решаться геохимическими методами при поисках нефти и газа. Первоочередной задачей он считает установление «потенциальных возможностей нефтегазообразования в тех или иных породах, реализации этих возможностей и определения масштабов нефтегазообразования» (Калинин, 1971, стр. 4).

Безусловно, возможности органической геохимии огромны и не исчерпываются тем аспектом, которым ограничился М. К. Калинин.

Органическая геохимия в современном ее понимании оформилась позже, чем геохимия полезных ископаемых, обязанных углеродистому ОВ. Действительно, в 1948 г., т. е. раньше всех других, вышла в свет монография «Геохимия нефти» (А. Ф. Добрянского). В 1950 г. была опубликована книга А. Л. Козлова «Проблемы геохимии природных газов». В 1958 г. на страницах «Economic geology» появилась статья «Geochemistry of coal», принадлежащая Ирвингу Брегеру (Breger, 1958).

Годом позже вышла интересная работа Ф. Эйбелсона (Abelson, 1959), а Брегер с соавторами (Breger a. o., 1960) опубликовал заметку о геохимии керогена. И только в 1963 г. увидел свет солидный коллективный труд («Organic Geochemistry») под редакцией того же Брегера.

Спустя год в нашей стране была издана крупная работа С. М. Манской и Т. В. Дроздовой (1964) «Геохимия органического вещества» под редакцией и с предисловием А. П. Виноградова.

«Официальным» рождением органической геохимии как самостоятельной области знания можно считать ноябрь 1960 г., когда в составе Геохимического общества в США (фактически общество является международным)⁷ оформилась соответствующая особая группа (Organic Geochemistry Group). Через год возникло европейское отделение группы (Europe — an Branch), организовавшее в 1962 г. в Милане Первый международный конгресс (Meeting) по органической геохимии. Его материалы были опубликованы в 1964 г. под редакцией У. Коломбо и Дж. Хобсона в сборнике под названием, ставшим вскоре традиционным, — *Advances in Organic Geochemistry*.

Последующие конгрессы собирались: второй — во Франции в 1964 г., третий — в Лондоне в 1966 г., четвертый — в Амстердаме в 1968 г., пятый — в Ганновере в 1971 г.⁸ Наконец, в 1973 г. во Франции состоялся шестой конгресс.

Тематика всех конгрессов отличалась разнообразием. В центре внимания всегда были органическое вещество современных и ископаемых осадков, нефти (особенно условия их образования и исходное ОВ), уголь, а также, естественно, вопросы методики изучения их состава. В числе обсуждаемых методов исследований на первом месте были химические и новые физико-химические и физические, особенно те, которые позволяют на основе анализа микропроб получать богатейшую

⁷ Решение об организации Группы органической геохимии было принято в 1959 г. на съезде Американского химического общества в Питтсбурге. Цель этой группы — всемерно способствовать изучению состава, генезиса и последующих изменений природных органических веществ в связи с геологическими условиями и историей и обеспечить обмен информацией между химиками-органиками, геологами, минералогами-глинистами, нефтяниками бактериологами, океанографами, углехимиками, почвоведом (Weeks, 1960).

⁸ Материалы этих конгрессов регулярно через один-два года, публиковались в виде книг под указанным названием. Отдельные статьи из них помещались в сборниках «Органическая геохимия» (1967, 1970, 1971), но затем выпуск этих полезных сборников прекратился.

количественную и качественную информацию о составе и структуре вещества.

Однако любое химическое исследование вещества становится подлинно геохимическим только тогда, когда это вещество рассматривается как *природный объект*, соответствующим образом охарактеризованный. Наш выдающийся геохимик А. Е. Ферсман (1959, стр. 7) всегда подчеркивал, что «...геохимический метод имеет значение лишь в тесной и гармонической увязке с методами геологии».

А. Е. Ферсману было совершенно очевидно, что «каждое геологическое явление складывается из двух частей: из внешних физико-химических — геологических в широком смысле этого слова — факторов и из того химического вещества, которое подвергается воздействию означенной среды...» (1939б, стр. 128).

К признанию справедливости принципа А. Е. Ферсмана с неумолимой неизбежностью пришли литологи и геохимики, которым пришлось заниматься проблемой происхождения нефти и газа, проблемой, практическое значение которой возрастало по мере того, как становилось все трудней открывать новые месторождения жидких и газообразных горючих ископаемых. Подавляющему большинству ученых становилось ясно, что нефть и газ являются детищем литогенеза, а исходными веществами для них — углеродистое ОВ, претерпевавшее весьма сложные био- и биохимические превращения при фоссилизации.

Предположительно нефтегазоматеринские отложения стали изучаться с литологической и геохимической точек зрения с упором на ОВ.

Одной из первых схем развития нефтематеринских отложений в процессе литогенеза была схема, опубликованная в 1954 г. в «Спутнике полевого геолога-нефтяника», т. II (стр. 218, 221, табл. 12). Интересно, что в ней была правильно отмечена последовательность образования газов, нефти, газоконденсатов и газа. По этой схеме газообразование предшествовало (сухой, метановый, «донефтяной» газ), сопутствовало (жирный газ) и завершало (опять сухой метановый газ) нефтеобразовании.

Я воспроизвожу здесь эту схему *без* изменения (табл. 1), но с добавлениями, поясняющими, какого рода неточности и ошибки были допущены в 1954 г. (дань времени!).

Далеко не все разделяли мнение, что нефть рождается именно в зоне катагенеза на глубинах 1,5—2 км (табл. 2). Ряд советских (В. В. Вебер, М. Ф. Мирчинк, Н. Н. Ростовцев, В. А. Успенский, Н. Ю. Успенская и др.) и видных зарубежных (А. Леворсен, Л. Уикс и др.) исследователей склонялись к гипотезе раннего, диагенетического образования нефти.

Дальнейшее развитие учения о нефтегазоматеринских породах шло именно по линии все более тесного взаимодействия геологии (особенно литологии) и геохимии (особенно органической геохимии). Прогрессивную роль сыграло учение о нефтегазоносности осадочных (осадочнопородных) бассейнов, основы которого были заложены И. О. Бродом. Историко-геолого-геохимический подход к осадочнопородным бассейнам привел к упрочению понятия о главной зоне (фазе) нефтеобразования, взятого на вооружение многими нефтяниками во всем мире.

В корне ошибочными надо считать крайности в оценке значения геологии и химии, допускавшиеся некоторыми сторонниками гипотезы абиогенного синтеза нефти, например В. Б. Порфирьевым. В табл. 3 приведены цитаты, иллюстрирующие резкое изменение взглядов В. Б. Порфирьева на значение геологии и химии.

Приматом является не геология *или* химия, а *и* геология *и* химия, разумное сочетание методов и задач каждой из этих двух наук и,

Основные стадии развития нефтематеринских отложений по Н. Б. Вассовичу
 («Спутник полевого геолога-нефтяника», т. II, 1954, 218—221). Добавления, сделанные в 1972 г., набраны курсивом

Зоны	Стадии и основные процессы	Признаки				Метаморфизм** (в широком смысле) органического вещества в целом (сопоставление со стадиями развития ископаемых углей)
		«Битум»*— вытяжка из породы нейтральными органическими растворителями (при нормальном давлении)	Нефть и газы	Пористость и объемный вес скелета глинистых пород	Гуминовые вещества (включая и меланоидины)	
Сингенеза (седиментогенеза)	Стадия рождения (отложения) осадков, содержащих органическое вещество сапропелевого или смешанного, сапропелево-гумусового, характера. Среда аэробная или, в случае заражения придонных слоев воды сероводородом, анаэробная (в этом случае граница между данной и следующей стадией сглаживается). Начальная стадия бактериальной переработки биохимически неустойчивых компонентов органического вещества. Накопление первых порций углеводов (в основном — углеводородов метановых) непосредственно из водных организмов)	Присутствие липоидов (включая липиды), являющихся главным источником битуминозных веществ в осадках. «Битумы» носят наиболее кислый характер и содержат наименьшее по сравнению с двумя следующими стадиями количество углеводов; преобладают обычно нефтеново-метановые (групповой состав углеводов в общем наследуется от живого вещества до жидкой нефти). Минимальное содержание углеводов пока не установлено. Провизорно можно назвать цифру 0,005%	Образующиеся газы уходят в воду. Начинают накапливаться первые порции микро нефти, главным образом за счет углеводородных компонентов липоидов отмерших организмов	Высокопористый глинистый ил, содержащий более 50% воды (до 90%). Объемный вес скелета осадков обычно меньше 1 г/см ³	Нередко присутствуют в различном количестве. Могут образовываться при разложении некоторых компонентов органического вещества еще в водной среде. Иногда приносятся реками с суши	
Диagenеза	Стадия перехода нефтематеринских осадков в породы — стадия юности нефтематеринских отложений. Среда восстановительная (в результате биохимического окисления органического вещества), т. е. Eh характеризуется отрицательными значениями. К углеводородам планктона и бентоса добавляются углеводороды, синтезируемые бактериями в своих телах за счет белков и углеводов погребенного органического вещества и за счет биохимического декарбонилирования жирных кислот и дезаминирования протеинов и протеидов. К концу стадии — замирание бактериальной жизни. Некоторое время еще действуют биокатализаторы (ферменты)	Постепенное обогащение «битумов» углеводородами. Групповой состав последних изменяется в сторону увеличения роли метаново-нафтеновых углеводов и уменьшения — ароматических	То же, но образуются дополнительные порции микро нефти	Быстрое снижение пористости из-за уплотнения и обезвоживания до 50—40%; объемный вес скелета осадков соответственно возрастает до 1,5 г/см ³ и более	Может происходить дополнительное образование за счет биохимического разложения некоторых компонентов органического вещества (в частности, за счет белков и углеводов образуются меланоидины)	
	Стадия созревания нефтематеринских отложений. Компоненты нефти находятся в рассеянном состоянии (микронейфти). Возникновение новых порций углеводов,	Присутствие битуминозных веществ в литовых породах совершенно обязательно. Минимальное содержание пока с достоверностью не установлено (по-видимому,	Наличие микро нефти и отсутствие, как правило, капельно-жидкой нефти, автохтонной по	Пористость еще остается высокой, не менее 20%. Объемный вес скелета	Представлены в значительной мере растворимыми в водной щелочи компонентами	Органическое вещество в стадии начального катагенного изменения
Раннего катагенеза	главным образом за счет каталитического декарбонилирования части жирных кислот; распад крупных молекул и образование легких углеводов; перераспределение водорода, ведущее к образованию метановых (главным образом) и ароматических углеводов за счет нафтеновых как менее устойчивых. Потенциально нефтематеринская свита, т. е. такая свита, которая при благоприятном ходе геологической истории (опускание на достаточную глубину и т. д.) может стать нефтепроизводящей	не менее 0,02%). Более кислый характер «битумов», чем на более поздних стадиях. Наличие значительного количества жирных кислот и алифатических эфирных группировок, унаследованных от предыдущих стадий	отношению к данной свите. Образование метановых газов, вплоть до промышленных скоплений	увеличивается до 2,0—2,1 г/см ³ или несколько больше	(гуминовыми кислотами) Примечание. Наличие гуминовых кислот в глинах в количестве, во много раз превышающем содержание «битумов», не может считаться противопоказанием для отнесения пород к нефтематеринским	(не выше ранней бурогоугольной). <i>Надо было писать — не выше погднебурогоугольной — Б.</i>
Позднего катагенеза***	Стадия зрелости или образования капельно-жидкой нефти в коллекторах за счет концентрации рассеянной микро нефти. Миграция из глинистых пород происходит в результате уменьшения порового пространства, возрастания геостатического (гравитационного) давления и давления непрерывно генерирующихся газов (главным образом CO ₂ и CH ₄), перехода части микро нефти и газов в однофазное состояние («обратное испарение», по М. А. Капелюшникову) и возрастания перепада давления (давление между чешуйками глины и, тем более, в порах между ними значительно больше давления в поровом пространстве скелетных осадков типа песчаников или в трещинах пород, которое обычно близко к гидростатическому) Нефтепроизводящая свита	То же, но «битум» имеет более нейтральный характер. Возрастает роль углеводов в масляной фракции и снижается содержание (вплоть до исчезновения к концу стадии) жирных кислот. В глинах, отдавших часть своей микро нефти, «битум» несколько обогащается полярными ароматическими соединениями, сорбируемыми породами («остаточный тип «битума»)	Появление в коллекторах капельно-жидкой нефтеново-метановой нефти и ряда продуктов ее изменения. Образование сопутствующих углеводородных газов. В конце стадии возникновение конденсатных залежей <i>Надо было писать — в конце подэтапа Ж</i>	Пористость менее 20%, постепенно снижающаяся к концу стадии до немногих процентов. Объемный вес соответственно возрастает от 2,1—2,2 до 2,6—2,65 г/см ³	Снижается способность гуминовых веществ (главным образом за счет декарбонилирования) растворяться в водной щелочи (вплоть до полной нерастворимости к концу стадии). <i>Все это надо перенести в зону раннего катагенеза (Б)</i>	Степень катагенного изменения — от средней бурогоугольной до ранней каменноугольной стадии. <i>Следовало говорить о подэтапах Д-Г-Ж</i>
Метаморфизма	Стадия потери способности генерировать нефть вследствие начавшегося метаморфизма. Бывшая нефтематеринская свита	Постепенное снижение содержания битуминозных веществ вплоть до полного исчезновения. «Битумы», сохраняющиеся еще в начале стадии, имеют наиболее нейтральный характер	Исчезновение нефти. Образование минералов типа антракосилитов. Газы — метановые. Газообразование постепенно завершается	Пористость обычно менее 3%; падает по мере метаморфизации пород. Объемный вес очень близок к среднему удельному весу породы	Гуминовые соединения полностью преобразованы в нерастворимое вещество. <i>Все это надо поднять вверх в зону Д</i>	Переход от катагенеза к собственно метаморфизму. Органическое вещество — в стадии от позднекаменноугольной и выше (вплоть до графита)

* Следовало бы писать вместо «битумов» (в кавычках) — битумоиды.

** Следовало бы говорить о катагенезе, а не о метаморфизме (хотя и в широком смысле).

*** Следовало бы писать — среднего и позднего катагенеза.

Литогенез и время образования нефти
(разные точки зрения)

В. В. Вебер (1958, стр. 217, 218)	Н. Б. Вассоевич (1955, стр. 81, 82)
<p>«Можно оценить примерно и необходимую амплитуду погружения отложившихся осадков. В разрезе древнего Каспия явные черты восстановления битумов продолжают сказываться до глубины 200—400 м, в керне Пеликан-Айленда — до глубины около 100 м. Именно в эти отрезки геологического времени битумы достигают весьма высоких ступеней восстановления, и дальнейшее погружение осадков к существенным изменениям битумов уже не приводит. Одновременно протекает и в основном завершается превращение углеводородов.</p> <p>В таком понимании процесс образования нефтяных углеводородов в системе геологических циклов приходится на стадию диагенеза осадков. Сходную оценку явления мы находим в «Геологии нефти» Леворсена: «По всей вероятности, больше нефти формируется в ранний период, в течение диагенеза осадка, чем в более поздний, после литификации осадка» (Levorsen, стр. 515).</p>	<p>«Сопоставление всех четырех групп данных приводит приблизительно к глубинам от 1200 до 2600 м. Ориентировочно можно сузить эти пределы до 1500—2000 м. Отсюда вытекает предположение, что микронетфематеринские глины могут начать реализацию своей возможности отдачи нефти в коллекторы только при опускании примерно на эти большие глубины. В противном случае они остаются в стадии только газоматеринских и потенциально нефтематеринских свит». «Надо думать, что наиболее жесткие условия для начальной региональной миграции нефти (в виде «нефтегаза») необходимы в тех случаях, когда коллекторы отстоят далеко от нефтематеринских пород».</p> <p>«... Главный этап миграции нефти из нефтематеринских глин в коллекторы падает на стадию катагенеза».</p>

конечно, возможно более тесное сплетение литологических и органо-геохимических исследований. Это начинает осознаваться все большим кругом ученых, изучающих те или иные типы ОВ в седиментитах (т. е. седикахиты — СК): угли, горючие сланцы и/или ОВ, рассеянное в породах (РОВ, или ДСК). Так, например, наши ведущие углехимики Н. К. Караваев, Р. А. Венер и другие правильно отмечали, что «наиболее существенное препятствие в раскрытии химической природы углей заключается в разрыве информации, получаемой химическими и петрографическими методами» (Караваев и др., 1971, стр. 7).

Углепетрографы также понимают важность разумного сочетания методов изучения вещественно-петрографического, с одной стороны, и химического (начиная с элементарного и кончая молекулярным) состава, — с другой. Современное химическое исследование углей требует отдельного анализа каждого из мацералов (витринита, фюзинита, альгинита и др.). Роль химического анализа особенно велика для познания природы так называемого микстинита и сорбированного РОВ, когда петрографические методы оказываются малоэффективными⁹.

Все литологи и органо-геохимики (седикахитологи), исследующие РОВ, любят подчеркивать гораздо лучшую изученность концентрированных форм ОВ в природе — ископаемых углей. Это, конечно, отвечает действительному положению вещей. Но если смотреть правде в глаза, то надо признаться, что наше незнание химического состава углей во много раз превосходит наши знания. Это понимали участники недавно состоявшегося второго совещания по химии и технологии твердого топлива. В своем вступительном слове И. С. Благоев отметил, что «до сих пор отсутствует достаточно научная информация о химических соединениях твердых горючих ископаемых и их строении, что затрудняет управление химическими превращениями твердого топлива...» (Благоев, 1973, стр. 6). За несколько лет до этого один из знатоков химической структуры углей В. И. Касаточкин вынужден был констатировать, что «они охватывают широкую гамму еще малоизученных промежуточных продуктов, образующихся в процессе карбонизации органических веществ...» (Касаточкин, 1969, стр. 235) и что «структурная химия углеобразовательного процесса на торфяной и буроугольной стадии являет-

⁹ Этот вопрос затрагивается в статье Н. Б. Вассоевича, А. Н. Гусевой и Е. М. Заславского данного сборника.

Изменение мнения В. Б. Порфирьева по вопросу о том, что является приматом в проблеме нефтеобразования — геология или химия и что из них не допускает двойного толкования?

Примат — химия	Примат — геология
<p>«Проблема нефтеобразования неразрывно связана с проблемой миграции ее. Последняя в свою очередь связана с особенностями тектоники, характером слоев осадочного комплекса и т. д. Но прежде всего это проблема химическая»* (Порфирьев, 1941, стр. 4).</p>	<p>«Не рассматривая геохимическую сторону проблемы образования нефти, что неизбежно увлекло бы нас на путь сложной дискуссии, мы предложим Вашему вниманию чисто геологический материал, отчетливый и понятный и не допускающий двойного толкования» (Порфирьев, 1960, стр. 27).</p>
<p>«Лишенная химического основания, базирующаяся только на интерпретации геологических фактов или на устаревших химических представлениях любая концепция будет выглядеть наивной; таковыми и являются большинство из фигурирующих в настоящее время в геологической литературе теорий этого рода» (Порфирьев, 1941, стр. 4).</p>	<p>«Сила концепции неорганического происхождения нефти в том, что она базируется на объективных геологических данных, не допускающих двойного толкования», ... (Порфирьев, 1960, стр. 40).</p>
<p>«Я сознательно избегал геологической аргументации, так как для каждого геологического факта без труда можно подобрать два противоречивых толкования исходя из вкуса и симпатий исследователя. Я исхожу из химических факторов, допускающих только одно толкование: химия с каждым годом все более властно вторгается в различные области геологических дисциплин и диктаторски заставляет с собой считаться. В последнее время в геологической литературе появляются еще наивные, чисто геологические трактовки проблемы образования нефти, но это уже раритеты чисто музейного характера» (Порфирьев, 1945, стр. 13).</p>	<p>«Разговор идет не о пустых разногласиях по частным вопросам общепринятой и освещенной традицией теории нефтематеринских пород, в чем старается убедить нас доклад Оргкомитета. Нет, ставится вопрос о глубоком и непримиримом противоречии между всеми положениями теории нефтематеринских пород и ясными, не допускающими двойного толкования геологическими данными реальными нефтяных провинций и отдельных месторождений» (Порфирьев, 1960, стр. 41).</p>
<p>«Опыт многолетних исследований показал, что чисто геологический анализ не в состоянии дать убедительное и однозначное решение поставленного вопроса. Необходимо искать решающие указания в характере органики битуминозных пелитов и в самой нефти» (Порфирьев, Гринберг, 1949, стр. 102).</p>	
<p>«... Сложные геологические изменения ... настолько осложняют картину, что имеющийся в распоряжении геолога «фактический» материал может комбинироваться в самые противоположные схемы» (Порфирьев, Гринберг, 1954, стр. 342).</p>	
<p>«Касаясь вопроса о нефтематеринских породах применительно к Карштам, В. Б. Порфирьев и И. В. Гринберг писали: «Метод геологического наблюдения в данном случае оказывается бессильным» (Порфирьев, Гринберг, 1954, стр. 342).</p>	
<p>Скептически оценивая геологические факты («факты»), В. Б. Порфирьев (1956, стр. 8) приходит к выводу, что «при таком состоянии дела, естественно, особое значение основными и контролирующими получают положения химические, как не допускающие различных толкований».</p>	
<p>«Пренебрегая геохимической аргументацией или довольствуясь крайне упрощенными представлениями в этой области, центр тяжести при решении вопроса о возрасте нефти переносят в область чисто геологических рассуждений. Специфическая же неконкретность геологических аргументов позволяет конструировать любые схемы в зависимости от личных взглядов автора» (Порфирьев, 1959, стр. 43).</p>	

* Разрядка везде моя. — Н. В.

ся наиболее сложной и вместе с тем наименее изученной» (там же, стр. 240).

В отношении теоретических аспектов уровней исследования структуры углей интересные соображения недавно были опубликованы Л. Н. Екатерининой и др. (1973, стр. 45), высказавшихся в пользу следующих уровней (вполне разумно распространить их и на семикаустолиты и на РОВ): 1) микроскопического, которым характеризуются петрографические компоненты, сравнительно хорошо изученного петрографическими методами, но слабо химическими, физико-химическими и физическими; 2) субмикроскопического, характеризуемого с помощью электронных микроскопов и изученного крайне слабо; 3) надмолекулярного, в котором предполагается существование объединений молекул в пачки, глобулы, фибриллы и другие ассоциации и изучение кото-

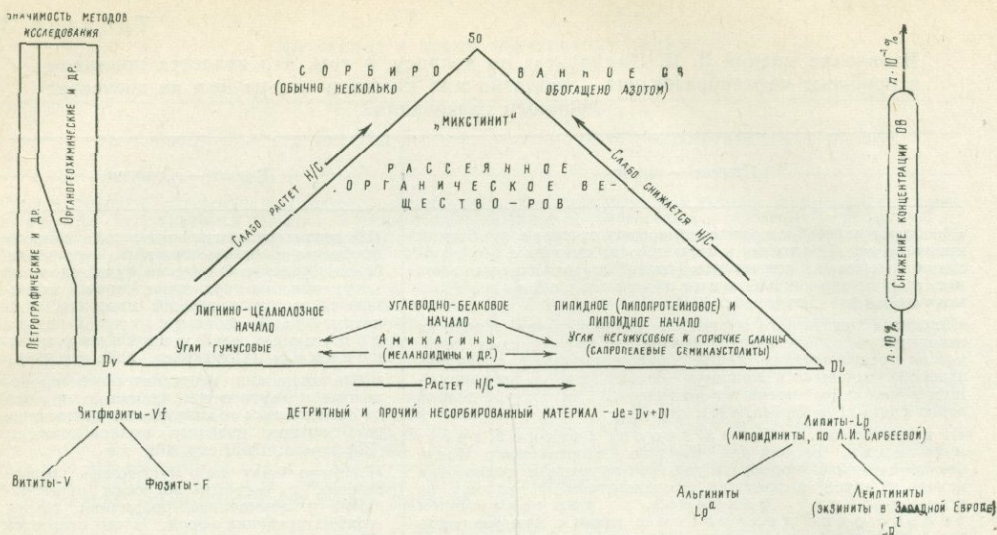


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая: 1) соотношение двух фациальных антиподов (в условиях суши) — гумусового (левый угол треугольника) и сапропелевого (правый угол) типов концентрированного ОБ (КОВ); 2) обязательное присутствие в КОВ, обычно в преобладающем (особенно в случае сапропелей) количестве амикагинов — продуктов взаимодействия белков (аминокислот) и углеводов (карбогидратов); 3) изменение состава ОБ и увеличение степени его сорбированности при снижении концентрации в седиментитах (имеются в виду в основном глинистые породы как преобладающие в стратиферре), т. е. при переходе к РОВ

рого практически еще не начато; 4) молекулярного». К этому стоит добавить еще атомарный (изотопный) уровень.

Все еще недостаточно изучено ОБ (кероген) горючих сланцев¹⁰: оно во многих случаях ближе по составу к менее концентрированным формам нахождения ОБ, к РОВ, чем к ОБ углей. В познании молекулярной структуры керогенов разного изначального типа, особенно сапроидного (СК_{ад}) и смешанного (гумоидно-сапроидного — СК_{ар-ад}), на разных подэтапах их катагенетической эволюции кровно заинтересованы литологи и геохимики нефтяного и газового профиля.

Следует формировать всестороннее, вещественно-петрографическое и вещественно-химическое (если говорить языком угольщиков) изучение седикахитов. Это изучение должно вестись не просто параллельно, а сопряженно, с учетом преимуществ каждого комплекса методов — петрографического и химического — при исследовании тех или иных форм ОБ в современных и ископаемых осадках. В частности, неизбежен дифференцированный подход к свободному (иногда неточно именуемому «детритным») и к сорбированному ОБ. В. А. Успенский не без основания считал полезным раздельное изучение различий в составе и в путях преобразования детритных и сорбированных форм ОБ (Успенский, Кичуева, 1971, стр. 88).

Хотя мои поиски наглядных схем зависимости свойств ОБ в породах (седикахитов) от соотношения трех основных генетических (седиментационно-диагенетических) типов ОБ и степени их концентрации пока не привели к удовлетворительным результатам, я все же позволю себе привести один из рабочих набросков такой схемы (рис. 4).

¹⁰ Название «горючие сланцы», как и его эквиваленты в английской (oil shales) и немецкой (Ölschiefer) литературе, крайне неудачно. Я осмеливаюсь предложить международный термин — *семикаустолиты* (semikaustolith). В данном случае в качестве основы используется термин Kaustolith (Grabau, 1924, стр. 280), а в качестве префикса — латинская морфема semi (полу).

Основание равнобедренного треугольника отвечает наибольшей концентрации ОВ (естественно, его несорбированным формам). Вершине треугольника соответствует минимум содержания ОВ, полностью сорбированного. Основное поле в треугольнике отвечает преобладающим в природе рассеянными формам ОВ (общая масса РОВ на два порядка больше общей массы концентрированного ОВ). По мере удаления от вершины треугольника к сорбированной органике в составе РОВ все больше примешивается «детритное» (вообще свободное) ОВ.

ОВ в седиментитах обязано живому веществу, в составе которого с фоссилизационной точки зрения можно различить три *основные* категории, три *начала*: *лигнинно-целлюлозное* (является как бы антиподом жирового или, точнее, липидо-липоидного начала), *углеводно-белковое* (почти всегда сопрягающиеся с двумя другими началами) и *липидо-липоидное* (в широком смысле).

Источником лигнинно-целлюлозного начала являются в основном высшие растения; липидного и липоидного — низшие растения (водоросли). К обоим названным началам примешиваются широко распространенное углеводно-белковое, иногда доминирующее. Во многом именно ему обязаны и гуминовые и сапротелевые кислоты (открытые Н. М. Караваевым), переходящие в процессе катагенеза в гумины и сапрогумины (или, по Н. М. Караваеву и О. П. Четвериковой, в сапроины).

Разложение ОВ в основных фациальных обстановках является прежде всего процессом микробиальным. Поэтому крайне важно привлечение к изучению ОВ биохимиков, в первую очередь микробиохимиков (точнее биохимиков-микробиологов).

В результате метаболизма микроорганизмов осуществляются частично минерализация ОВ в почвах и осадках, частично — вторичный синтез (как биохимический так и химический, вне организмов) новых веществ. Это обуславливает сложный и смешанный характер фоссилизирующегося ОВ — в почвах, болотах, озерах, морях и океанах.

В свое время положительную роль сыграло распространение классификации ископаемых углей на РОВ (Успенский и др., 1958). Вскоре, однако, стало ясно, что для РОВ необходимо вырабатывать свои классификации (Вассоевич, 1973а). Основная масса углей обязана высшей растительности, претерпевшей разложение преимущественно в аэробной обстановке, а основная масса РОВ имеет своим первоисточником низшие растения (вообще — планктон) и претерпела разложение не только в аэробных, но и в анаэробных условиях. Для углей характерен гумусовый тип органики, для РОВ — сапротелеподобный (сапроидный), нередко с большей или меньшей примесью гумусоподобного (гумоидного).

В. А. Успенский сам должен был констатировать «полную противоположность... океанических ассоциаций, сложенных планктонными формами низших организмов, резко отличных по составу и характеру образующихся из них отложений, от высшей растительности континентальных фаций» (Успенский, 1970, стр. 77, 78). Он же отметил, что «одной из характернейших форм нахождения рассеянного органического вещества» является сорбированная (там же, стр. 77), отсутствующая в ископаемых углях. Я не буду останавливаться на этом вопросе — он рассматривается в моей совместной с А. Н. Гусевой и Е. М. Заславским статье «К изучению рассеянного органического вещества седиментитов» в данном сборнике.

Чтобы пролить свет на многие еще темные или недостаточно ясные стороны проблем, связанных с познанием природы и закономерностей распространения ОВ во всех геосферах Земли¹¹, надо повести наступ-

¹¹ В атмосфере (*атмокахиты*), гидросфере (*гидрокахиты*), педосфере (*педокахиты*), пелосфере и стратисфере (*седикахиты*).

ление по всему фронту. В нем должны принять участие представители всех родов оружия, отнюдь не только петрографического и органогеохимического.

В комплекс исследований ОВ (СК) надо включать и биологию, особенно гидробиологию; и биохимию, в частности эволюционную; и геохимическую экологию; и палеофизиологию; и молекулярную палеонтологию; и многие дисциплины, на которые дифференцируется органическая геохимия. Однако при всем при том в основе каждого крупного исследования ОВ, содержащегося в осадочной оболочке Земли, должно лежать учение о литогенезе (литогения).

Начинать детальное, комплексное, многоплановое изучение ОВ следует с предыстории ОВ, связанной с химической (добиологической) эволюцией внешних оболочек Земли; еще важнее изучать эволюцию

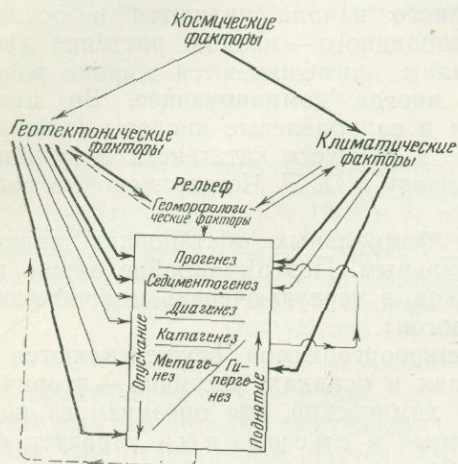


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая степень влияния (условно отраженная толщиной линии) основных факторов на различные этапы литогенеза.
Составил Н. Б. Вассоевич

(вообще, и биохимическую, в особенности) появившегося около 2,5 млрд. лет назад живого вещества; проследить за возрастанием его геохимической роли на нашей планете; установить закономерности изменения с ходом геологического времени свойств и распространенности различных фациально-генетических типов ОВ (как концентрированных, так и рассеянных форм его нахождения). Иными словами — положить начало учению о филогенезе ОВ в осадочной оболочке Земли, об эволюции его вещественно-петрографического и химического (на молекулярном и атомарных уровнях) состава с архея до наших дней.

Изменение состава углей в истории Земли, обусловленное общей эволюцией растительного мира, уже сравнительно давно заинтересовало ряд исследователей, в частности, Ю. А. Жемчужникова. В отношении изучения гораздо слабей выраженной аналогичной эволюции состава нефтей и вообще нафтидов пока сделано совсем мало, хотя само явление не ускользнуло от внимания А. А. Карцева, А. Н. Гусевой, Е. И. Тараненко и др. Весьма большое значение этой проблеме придает Т. А. Ботнева, развивающая идею, высказанную Н. А. Еременко и др., о том, что каждому «циклу нефтеобразования» свойственны какие-то свои особенности в составе нефтей. К сожалению, часто за признаки, якобы обязанные филогенезу нефтей, принимают различия в их свойствах, обусловленные изначальными фациальными колебаниями в составе исходного ОВ (например, большая или меньшая роль планктона и т. д.) и/или вызванные последующими изменениями под влиянием факторов гипергенеза или в результате миграции нефти.

Основными факторами, управляющими литогенезом, являются движения земной коры и климат (рис. 5). Климатический фактор для ОВ

является во многих случаях ведущим (угленакопление в гумидных условиях). В значительно меньшей степени изучено влияние климата на накопление горючих сланцев (семикаустолитов) и особенно РОВ. Интересные мысли в этой области принадлежат Л. А. Назаркину (к сожалению гипертрофировавшему некоторые положения), Н. М. Стрехову, В. А. Успенскому, О. К. Бордовскому и др.

Исследователей ОВ впереди ждет много самых различных сопряженных литолого-органогеохимических проблем, требующих как синхронного («горизонтального»), так и диахронного («вертикального», ретроспективного) подходов. Совершенно очевидно, что все успехи в разработке этих проблем благотворно (непосредственно или опосредованно) скажутся на практике — повысят эффективность очень дорогих, неизменно увеличивавшихся в объеме геологоразведочных работ на нефть и газ — ценнейших полезных ископаемых, без которых, как и без каменных углей, трудно представить себе современную цивилизацию.

Литература

- Архангельский А. Д. Условия образования нефти на Северном Кавказе. — М. — Л., Нефтяное изд-во НТУ ВСНХ СССР, 1927.
- Благов И. С. Из вступительного слова на совещании. — Химия твердого топлива, 1973 № 1.
- Блюмер Э. Нефтяные месторождения. Основы геологии нефти. М. — Л., Нефтяное изд-во НТУ ВСНХ СССР, 1929.
- Вассоевич Н. Б. О происхождении нефти. — Труды ВНИГРИ, нов. серия, вып. 83, 1955.
- Вассоевич Н. Б. Предисловие к сборнику «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973а.
- Вассоевич Н. Б. Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков. — В сб. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973б.
- Вассоевич Н. Б., Успенский В. А. Геология нефти. — В кн. «Спутник полевого геолога-нефтяника», т. II. Л., Гостоптехиздат, 1954.
- Вебер В. В. О времени образования нефтяных углеводородов. — Труды ВНИГРИ, вып. X, 1958.
- Вернадский В. И. Биосфера. Л. Научн. хим.-техн. изд-во, 1926.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. М. — Л., ГОНТИ, 1927.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. М. — Л., Грозный — Новосибирск, Горгеолнефтеиздат, 1934.
- Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. Л., Изд-во АН СССР, 1932.
- Виноградов А. П. Органическое вещество в химии Земли. — В кн. «Геохимия органического вещества». М., «Наука», 1964.
- Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. М. — Л., Гостоптехиздат, 1948.
- Екатеринина Л. Н., Ларина Н. К., Лебедева В. В., Смирнов Р. Н. Современные представления о структуре углей. — Химия твердого топлива, 1973, № 1.
- Калинко М. К. Органическая геохимия, ее потенциальные возможности и пути дальнейшего развития. — Труды ВНИГРИ, вып. 98, 1971.
- Караваев Н. М., Венер Р. А., Григорьева К. В., Авгушевич И. В., Королева К. И. К вопросу о научной классификации гумолитов. — Химия твердого топлива, 1971, № 6.
- Карпов М. М. О внутренних закономерностях развития естествознания. — Вопросы философии, 1957, № 1.
- Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969.
- Касаточкин В. И. Элементы структурной химии углей. — В сб. «Структурная химия углерода и углей». М., «Наука», 1969.
- Козлов А. Л. Проблемы геохимии природных газов. М. — Л., Гостоптехиздат, 1950.
- Манская С. М. Успехи органической геохимии. — Успехи химии, 39, 1970, вып. 5.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Менделеев Д. И. Основы химии, т. 1. СПб., 1877.
- Неручев С. Г., Парпарова Г. М., Беляева П. С. и др. Вещественный состав, диагнетические и катагенные изменения рассеянного органического вещества пород вендских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра. — Труды ВНИГРИ, вып. 310, 1972.
- Органическая геохимия, вып. 1. М., «Недра», 1967; Органическая геохимия, вып. 2. М., «Недра», 1970; Органическая геохимия, вып. 3. М., «Недра», 1971.
- Порфирьев В. Б. Проблема нефтеобразования в свете современных данных. Л. — М., Гостоптехиздат, 1941.
- Порфирьев В. Б. Условия образования нефтяных месторождений Средней Азии. — Труды I Среднеаз. нефтяной конфер. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1945.
- Порфирьев В. Б. Основные положения теории образования нефти из рассеянных и

- гомогенных форм органического вещества.— В сб. «Вопросы теории происхождения и миграции нефти». Киев, Изд-во АН УССР, 1956.
- Порфирьев В. Б.* Современные представления об условиях образования нефти и ее промышленные скопления в Карпатской зоне.— В сб. «Геологическое строение и нефтегазоносность восточных областей Украины». Киев, Изд-во АН УССР, 1959.
- Порфирьев В. Б.* О природе нефти.— В сб. «Происхождение нефти и газа», М. Госгостехиздат, 1960.
- Порфирьев В. Б., Гринберг И. В.* К вопросу об образовании карпатской нефти в геосинклинальных условиях.— Труды научн.-геол. совещ. по нефти, озокериту и горючим газам УССР. Киев, Изд-во АН УССР, 1949.
- Порфирьев В. Б., Гринберг И. В.* Проблемы промышленной нефтеносности западных областей УССР, т. I и II. Киев, Изд-во АН УССР, 1954.
- Пустовалов Л. В.* Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии.— Проблемы советской геологии, т. 1, 1933, № 1.
- Пустовалов Л. В.* Осадочные полезные ископаемые — основа минерально-сырьевых ресурсов.— В сб. «Успехи в изучении главных осадочных полезных ископаемых в СССР». М., «Наука», 1967.
- Самойлов Я. В.* Очередные работы в области изучения осадочных пород.— Труды Ин-та прикладной минерал. и петрограф., вып. 3, 1923.
- Спутник полевого геолога-нефтяника*, т. II. Под ред. Н. Б. Вассоевича. Л.— М., Госгостехиздат, 1954.
- Страхов Н. М.* О теоретической литологии и ее проблемах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 11.
- Страхов Н. М.* Развитие литогенетических идей в России и СССР. М., «Наука», 1971.
- Успенский В. А.* Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970.
- Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышева А. С. и Сенникова В. Н.* К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества.— Труды ВНИГРИ, вып. 128, 1958.
- Успенский В. А., Кичева У. О.* К характеристике форм нахождения органического вещества в осадках.— Труды ВНИГРИ, вып. 294, 1971.
- Ферсман А. Е.* Очерки по геохимии. Задачи современной минералогии.— Природа, 1912, № 7.
- Ферсман А. Е.* Геохимия России, вып. 1, Пгр., Научное хим.-техн. изд-во, 1922.
- Ферсман А. Е.* Геохимия. Л. ГХТИ, т. I, 1933; т. II, 1934; т. III, 1937; т. IV, 1939а.
- Ферсман А. Е.* Новые пути овладения недрами.— Вестн. АН СССР, 1939б, № 2—3.
- Ферсман А. Е.* Воспоминание о камне. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Ферсман А. Е.* Избранные труды, т. V. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Шаскольская М.* Фредерик Жолио Кюри. М., Изд-во «Молодая гвардия», 1959.
- Швецов М. С.* Материалы к истории развития науки об осадочных породах в СССР.— В сб. «Очерки по истории геологических знаний», вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1958а.
- Швецов М. С.* Петрография осадочных пород. М., Госгеолтехиздат, 1958б.
- Яшин А. Л.* Речь на открытии VIII Всесоюзного литологического совещания (май 1968).— В кн. «Состояние и задачи советской литологии, т. I. М., «Наука», 1970.
- Abelson F.* Paleobiochemistry and organic geochemistry.— Fortsch. Chem. Org. Naturstoffe, 17, 1959.
- Blumer E.* Die Erdöllagerstätten und übrigen Kohlenwasserstoffvorkommen der Erdrinde (Grundlagen der Petroleumgeologie). Stuttgart, 1922.
- Breger J. A.* Geochemistry of coal.— Econ. geol., 53, 1958.
- Breger J. A., Tourtelot H. A., Chandler J. C.* Geochemistry of kerogen from the Sharon Springs member of the Pierre Shale.— Bull. Geol. Soc. Amer., p. 2, 1960, № 12.
- Clarke F. W.* The Data of Geochemistry.— Bull. U. S. Geol. Survey, 1908, N 330.
- Crabau A. W.* Principles of stratigraphy. 2nd ed., N. Y., 1924.
- Levorsen A. J.* Geology of petroleum. San Francisco, 1956.
- Organic Geochemistry*, Breger J. A. (ed.) Pergamon Press, 1963.
- Vernadsky W.* La géochimie. Paris, 1924.
- Walter J.* Einleitung in die Geologie als historische Wissenschaft. Bd. 1—3, Jena, 1893—1894.

Е. А. Романкевич

БИООРГАНИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЗВЕСИ И ДОННЫХ ОСАДКОВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

Органическое вещество (ОВ), создаваемое в фотической зоне фитопланктоном, а вблизи берегов также фитобентосом, включается в трофическую сеть океана, пройдя через которую в небольшом количестве в составе взвеси достигает дна и на некоторое время выпадает из круговорота органической материи в океане. Ранее было показано (Романкевич, 1968, 1971), что в отдельных районах высокопродуктивных шельфов дна оно достигает 40% от первичной продукции фитопланктона (до 540—720 г С/м² в год), а в краевых частях ложа океана (к востоку от Камчатки и Японии) и в центральных частях котловин Тихого океана около 5—10% от первичной продукции (5—10 и 2—5 г С/м² в год соответственно). Совместное рассмотрение материалов по взвеси и осадкам океана позволило обосновать представление об унаследованном распределении ОВ в осадках в зависимости от распределения величин первичной продукции в фотической зоне и взвешенного ОВ в толще воды (Богданов и др., 1971). В результате распада ОВ в толще воды и на границе вода—грунт и одновременного синтеза нативных соединений в донные осадки захороняются стойкие и лабильные компоненты ОВ. Различное соотношение этих компонентов в осадках зависит от многих биологических и литологических факторов и неизбежно сказывается на биохимической активности донного населения и, следовательно, на особенностях окислительно-восстановительных процессов, происходящих при диагенезе.

Действительно, распределение и соотношение в осадках элементов переменной валентности не всегда коррелирует с общим содержанием ОВ и, видимо, определяется составом слагающих его компонентов (Остроумов, Шилов, 1956).

Недостаток, а иногда полное отсутствие сведений о составе ОВ заставляют опираться при изучении окислительно-восстановительных процессов диагенеза на общее содержание в осадках $S_{орг}$. В этой связи представляют интерес данные по групповому и молекулярному составу ОВ, в том числе выяснение таких вопросов, как содержание различных классов органических соединений в осадках и связь их с общим количеством ОВ, степень изменения состава ОВ на разрезе от прибрежных осадков до пелагических резко окисленных илов ложа океана, изменение состава ОВ в толще различных литолого-фациальных типов осадков океана.

С целью выяснения этих вопросов в августе—октябре 1969 г. во время 46-го рейса научно-исследовательского судна «Витязь» были отобраны пробы осадков дночерпателем и трубкой большого диаметра на разрезе Сангарский пролив (пролив Цугару)—атолл Уэйк. Для сравнительной характеристики состава исходного ОВ и его изменения в толще воды сепараторами была отобрана взвесь с поверхности океана (0—7 м). Местоположение изученных проб показано на рис. 1.

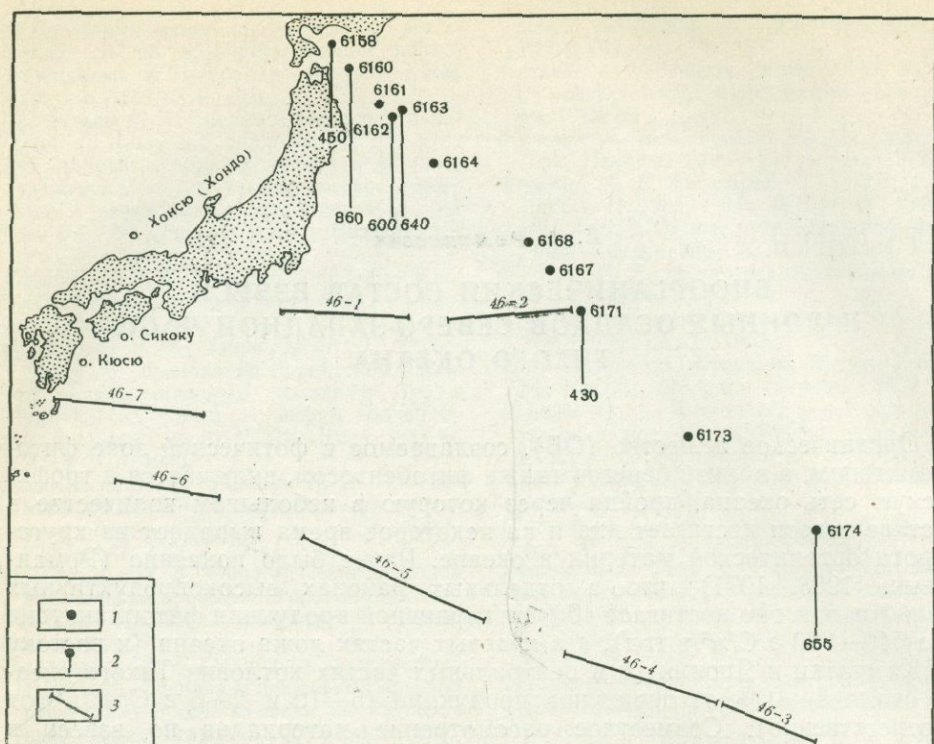


Рис. 1. Местоположение изученных проб

1 — дночерпательные пробы; 2 — колонки донных отложений; 3 — местоположение сепарационных проб взвеси. Цифрами обозначены номера станций и длина монолитов в см

Материал и методы

Для решения поставленных вопросов было необходимо (ввиду лабильности отдельных фракций ОВ) провести его изучение непосредственно в рейсе. С этой целью во влажных только что полученных пробах было определено содержание белков, углеводов (общей суммы, а также олигосахаридов, водорастворимых и водонерастворимых полисахаридов), липидов (общей суммы, нейтральных липидов, жирных кислот, жирных спиртов, триглицеридов, стерина, углеводов). В иловой воде были определены $S_{орг}$, $N_{орг}$, углеводы, $N-NH_4$. Часть проб иловой воды была выпарена под вакуумом досуха и в этих пробах определены содержание и состав аминокислот. Для анализов в стационарной лаборатории ($S_{орг}$, $N_{орг}$, гуминовых веществ) часть проб донных осадков была высушена при температуре около $50^\circ C$; часть осадков была заморожена при -5 — $10^\circ C$ и позже в них было определено содержание аминокислот. Пробы сепарационной взвеси были высушены в холодильнике в вакуум-эксикаторе над КОН. В таком виде они хранились до анализа (1,5—2 месяца). Транспортировка осуществлялась в дьюарах с сухим льдом. В пробах было определено содержание белков, углеводов, липидов, $S_{орг}$, $N_{орг}$. Всего было изучено 11 дночерпательных проб и 6 колонок донных отложений длиной от 4,3 до 8,9 м.

Содержание $S_{орг}$ определяли методом бихроматного окисления ОВ и весового (осадки, сепарационная взвесь) или кулонометрического (иловая вода) измерения выделяющегося CO_2 (Залманзон, 1957; Люцарев, 1968). $N-NH_4$ и $N_{орг}$ определяли в осадках и иловой воде мето-

дом микро-Кьельдаля (Старикова, 1964; Kabat Mayer, 1961), аминокислоты — по методу, описанному Н. Д. Стариковой и Л. И. Коржиковой (1972), углеводы — фенольным методом (Артемов и др., 1971), липиды — по методу, описанному в работе Е. А. Романкевича и С. Г. Батракова (1971). Белки определяли по разности поглощения очищенного экстракта при 215 и 225 *нм*. Элюцию вели 0,2 н. NaCl. Для выделения фракции с молекулярным весом более 10 тыс. использовали сефадекс Г-50, в качестве стандарта — раствор пепсина (молекулярный вес 35 тыс.).

Состав исходного органического вещества

Биоорганический состав взвеси поверхностного слоя воды дает представление о характере исходного ОВ. Сравнение его с составом осадков позволяет выявить степень преобразования ОВ в процессе седиментации и захоронения. Полученные материалы (табл. 1) позволяют отметить следующее. Перидиниевая взвесь, собранная в различных частях рассматриваемого района (см. рис. 1), имеет близкий состав органического вещества. Об этом свидетельствуют невысокие величины отношения максимальных и минимальных значений почти всех полученных характеристик (1,2—4,3). По средним данным биоорганический состав взвеси такой: сумма белковоподобных соединений 51% (в том числе белки солерастворимые 29%), углеводы 14,7%, липиды около 23%, гуминовые вещества 4—5%. В составе углеводов поверхностной взвеси преобладают водонерастворимые структурные полисахариды (75,8%), водорастворимые полисахариды составляют 12,5%, а олигосахариды 8%. Общая сумма ОВ во взвеси составляет примерно 32% (16,16% $C_{орг}$). На долю $N_{орг}$ приходится около 8% ОВ (в среднем C/N 100/16,3).

Большая часть азота (от 35,6 до 75,8%, в среднем 55,7%) входит в состав солерастворимых белков (типа альбуминов и глобулинов). Подобный состав исходного ОВ характерен, видимо, для значительной части исследованного района, лежащего к югу от полярного фронта (южнее 40° с. ш.). В самой северо-западной части рассматриваемой области состав исходного ОВ может быть иной за счет преобладания в нем диатомового планктона и примеси аллохтонного ОВ.

Распределение органического вещества в верхнем слое осадков

Полученные данные показывают (рис. 2, табл. 2), что максимальное содержание всех основных классов соединений (белков 176 *мкг/г*, аминокислот 1782 *мкг/г*, углеводов 4497 *мкг/г*, гуминовых веществ и нерастворимого остаточного вещества, а также $C_{орг}$ 1,94% и $N_{орг}$ 0,245%) наблюдается в терригенных пелитовых илах нижней части материкового склона (ст. 6162, глубина 4110 м), а минимальное — на противоположном конце разреза — в резко окисленных ($Eh+450$ мв) эвпелагических (красных) глинах (ст. 6173—6174, глубина 5790—5915 м; $C_{орг}$ 0,23—0,28%, $N_{орг}$ 0,067%, белков 18 *мкг/г*, аминокислот 50 *мкг/г*, углеводов 917—983 *мкг/г*, липидов 110 *мкг/г*, гуминовых веществ 264 *мкг/г*, нерастворимого остаточного вещества 3693 *мкг/г*). На дне Японского глубоководного желоба (ст. 6163, глубина 7360 м) содержание $C_{орг}$, $N_{орг}$, аминокислот, углеводов, гуминовых веществ лишь немногим меньше, чем на ст. 6162. Повышенное содержание $C_{орг}$ 1,52%, $N_{орг}$ 0,182%, аминокислот 1327 *мкг/г*, углеводов 4500 *мкг/г*, гуминовых веществ 5340 *мкг/г* и остаточных веществ 12537 *мкг/г* свойственно также алевро-пелитовым илам самой верхней части склона (ст. 6158, глубина 490 м). Исключение составляют белки, содержание которых здесь низкое.

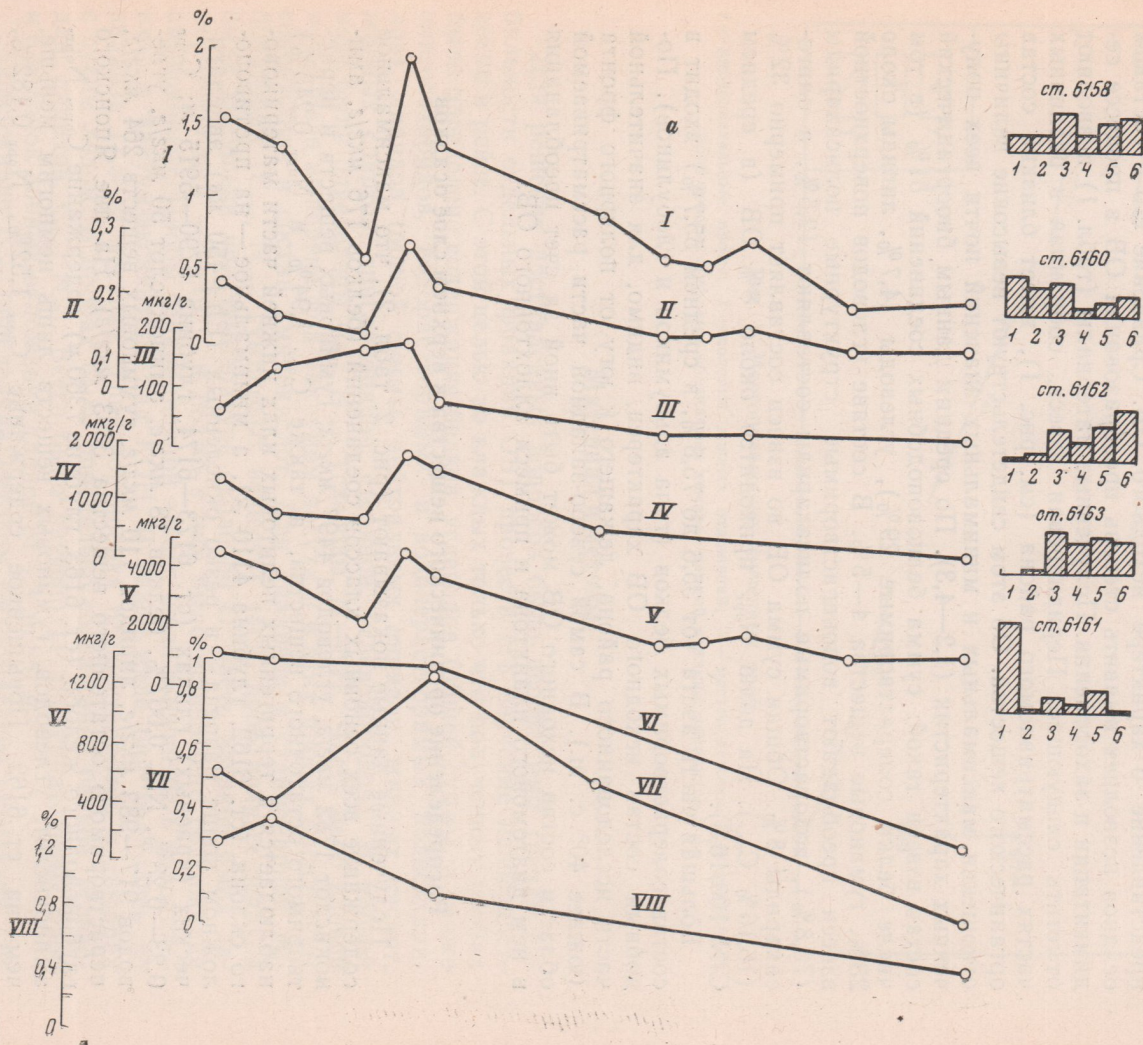
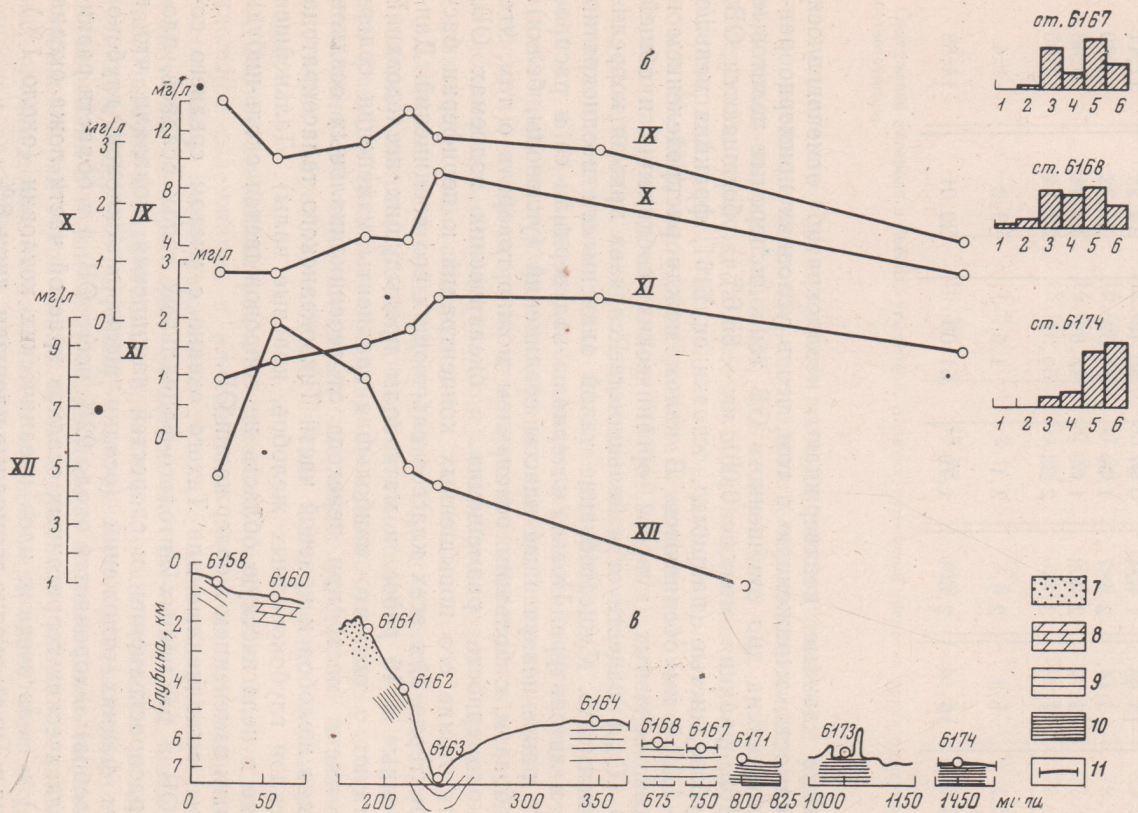


Рис. 2. Распределение ОБ в осадках северо-западной части Тихого океана на разрезе Сангарский пролив — атолл Уэйк

- a — донные осадки (на сухое вещество):
 I — Сорг;
 II — Норг;
 III — белки;
 IV — аминокислоты;
 V — углеводы;
 VI — липиды;
 VII — гуминовые вещества;
 VIII — остаточное нерастворимое;
 б — иловая вода:
 IX — Сорг;
 X — Норг;
 XI — аминокислоты;
 XII — углеводы



- гранулометрический состав (в %):
 1 — больше 0,1 мм;
 2 — 0,1—0,05 мм;
 3 — 0,05—0,01 мм;
 4 — 0,01—0,005 мм;
 5 — 0,005—0,001 мм;
 6 — меньше 0,001 мм
 в — профиль:
 7 — бурый ил с песком и гравием;
 8 — мелкоалевритовые илы;
 9 — алевритово-пелитовые илы;
 10 — пелитовые илы;
 11 — длина отрезка, соответствующая 10%-ному содержанию фракций гранулометрического состава

Биогеохимический состав взвеси северо-западной части Тихого океана
(сепарационные пробы)

№ проб		В сухом веществе, %			От общей суммы		
		C _{орг}	N _{орг}	SiO ₂ аморфн.	белковоподоб- ные вещества	белки соле- растворимые	углеводы
Перидиневая смесь	46-1, 46-2	17,61	3,375	2,70	59,81	45,37	11,93
	46-3	16,67	2,640	1,83	49,58	34,19	15,73
	46-4	13,05	1,674	0,87	40,16	14,25	17,11
	46-5	15,11	2,487	1,59	51,52	24,32	14,80
	46-6	15,79	2,302	1,55	45,64	23,84	15,48
	46-7	18,73	3,550	2,22	59,31	32,14	13,05
Максимум		1,5	2,1	3,1	1,5	3,2	1,4
Минимум							
Среднее		16,16	2,671	1,79	51,00	29,01	14,68

Полученные данные подтверждают неоднократно отмечавшуюся ранее зависимость, выраженную в том, что в условиях примерно равного поступления на дно взвешенного ОВ тонкодисперсные пелитовые илы (ст. 6162, фракция меньше 0,001 мм — 35,6%) обогащаются ОВ, а более грубозернистые (например, остатки ст. 6161, фракция меньше 0,001 мм — 1,6%) им обедняются. В целом между распределением в осадках всех основных классов органических соединений и общей суммой ОВ (C_{орг}) существует в большинстве случаев прямая коррелятивная зависимость. Существование такой зависимости неоднократно отмечалось в литературе. Новые материалы подтвердили ее и распространили на ранее неизученные классы соединений (углеводы, белки).

Таким образом, с большим основанием можно говорить о том, что общая закономерность размещения в океанических водоемах ОВ, а именно тяготение его повышенных концентраций к периферии бассейнов, характерна для всех классов слагающих его соединений. Данные, полученные в 46 рейсе, и материалы предыдущих исследований свидетельствуют о том, что наибольшие градиенты изменения содержания ОВ имеют место при переходе от геосинклинальных осадков склонов и дна желобов к краевой части Тихоокеанского таласократона (внешний склон глубоководных желобов, краевые валы). Дальнейшее продвижение в пелагическую область не сопровождается сколь-нибудь существенным изменением в содержании ОВ.

Подсчеты, выполненные для Тихого океана с учетом среднего содержания ОВ в различных литолого-фациальных типах осадков, площадей их распространения и скоростей накопления, показали, что в прибрежных фациях отложений (осадки шельфов, склонов, глубоководных желобов) захороняется около 92% всего ОВ, а в области развития гемипелагических терригенных осадков краевой части ложа океана (около 7%) и пелагических илов океанических котловин (около 1%), занимающих в Тихом океане громадные площади, лишь 8%.

Содержание ОВ в иловой воде верхнего слоя осадков (табл. 3, рис. 2 и 3) достигает максимума (13,9—13,3 мг/л) в илах континентального склона (станции 6158 и 6162) и снижается до минимума (4,58 мг/л) в эпелагических (красных) глинах (ст. 6174). В схеме

C _{орг} , %*		В составе взвеси (весовые отношения), %		Углеводы, % от суммы			
липиды	гуминовые вещества	$\frac{N_{орг}}{C_{орг}}$	азот белков (соле раство- римых) от N _{орг}	моно- и олигосаха- риды	водораст- воримые полисаха- риды	водонераст- воримые полисаха- риды	потери
22,60	4,29	19,11	75,76	14,8	13,6	66,7	-4,9
—	5,07	15,84	69,09	7,3	12,4	77,9	-2,4
—	—	12,83	35,56	5,3	11,3	80,9	-2,5
—	—	16,46	47,29	5,4	13,1	79,1	-2,4
—	—	14,58	52,34	7,2	11,1	77,4	-4,3
—	—	18,95	54,26	7,8	13,7	72,6	-5,9
—	—	1,5	2,1	2,8	1,2	1,2	2,5
—	—	16,30	55,72	8,0	12,5	75,8	-3,7

* Содержание углерода в белках, углеводах, липидах, гуминовых кислотах принято равным 50, 40, 75 и 55% соответственно.

распределение C_{орг} в иловой воде на рассматриваемом разрезе аналогично распределению C_{орг} в осадках. Отклонение имеет место в грубо-зернистых осадках ст. 6161, где содержание C_{орг} заметно повышается вследствие перехода в иловую воду продуктов неполного разложения ОВ твердой фазы. Распределение в иловой воде аминокислот, углеводов и N—NH₄ иное. Содержание аминокислот постепенно возрастает от мелководных осадков (ст. 6158—0,96 мг/л) до глубоководных осадков, залегающих на дне Японского желоба (ст. 6163—2,37 мг/л) и гемипелагических илов ложа океана (ст. 6164—2,34 мг/л), а затем убывает (ст. 6174—1,44 мг/л). Углеводы и аммонийный азот дают отчетливо выраженный максимум в осадках верхней части склона (ст. 6160—9,80 мг/л), в обе стороны от которого (к берегу и в пелагиаль) их количество резко снижается. Содержание углеводов в иловой воде в 2—7 раз выше, чем аминокислот.

Удельные величины содержания C_{орг} в иловой воде¹ при ряде допущений, например, одинаковой интенсивности разложения ОВ твердой фазы, а также коагуляции из илового раствора, могут дать представление об относительных скоростях диффузии и минерализации (главным образом) общей суммы органических соединений иловой воды.

Соответствующие расчеты показали (см. табл. 3), что минимальное удельное содержание в иловой воде органических соединений (C_{орг}), в том числе азотсодержащих (N_{орг}), и максимальное удельное содержание их минеральных производных (N—NH₄—8,2 мг/л, ст. 6160) наблюдается в терригенных сравнительно мелководных осадках склона (станции 6158, 6160 и 6162), с интенсивно протекающими процессами образования в толще илов сероводорода и редукции сульфатов. В более глубоководных терригенных илах и красных глинах удельное содержание органических соединений в иловой воде выше, чем обусловлено в основном замедленной их минерализацией в иловой воде, а также замедленной диффузией в наддонную воду.

¹ Удельным содержанием обозначается доля того или иного соединения в иловой воде (в данном случае C_{орг}) от его общего содержания в осадках.

Биогеохимический состав осадков верхнего слоя (0—5 см) северо-западной части Тихого океана на разрезе Сангарский пролив — атолл Уэйк

№ станции	Глубина моря, м	Местоположение	Характеристика осадков	В сухом веществе, %		От общей суммы Сорг, %	
				Сорг	Норг	белки соле-растворимые	аминокислоты
6158	490	Верхняя часть склона (42°05'5 с. ш. 141°29'2 в. д.)	Ил терригенный слабокремнистый алевритово-пелитовый зеленовато-серый	1,52	0,182	0,21	3,65
6160	1260	То же (41°26'3 с. ш. 142°14'2 в. д.)	Ил терригенный слабокремнистый мелкоалевритовый зеленовато-серый	1,33	0,126	0,51	2,10
6161	2020	То же (40°17'5 с. ш. 143°28'1 в. д.)	Ил терригенный бурый с песком, гравием и галькой (по <i>Md</i> мелкий песок)	0,57	0,092	—	4,95
6162	4110	Нижняя часть склона (39°58'3 с. ш. 143°52'3 в. д.)	Ил терригенный слабо кремнистый пелитовый серовато-зеленый	1,94	0,245	0,45	4,10
6163	7360	Дно Японского желоба (40°08'0 с. ш. 144°20'4 в. д.)	Ил терригенный слабокремнистый алевритово-пелитовый серовато-коричневый	1,34	0,172	0,31	4,61
6164	5300	Японский краевой вал (38°31' с. ш. 145°28' в. д.)	Ил гемипелагический терригенный слабокремнистый алевритово-пелитовый буровато-коричневый	0,86	0,113	—	2,55
6168	5990	Северо-Западная котловина (36°00'5 с. ш. 149°16'3 в. д.)	То же	0,57	0,089	0,21	—
6167	6010	То же (35°09'9 с. ш. 150°05'2 в. д.)	»	0,53	0,092	—	—
6171	5985	То же (33°47'2 с. ш. 151°18'2 в. д.)	Ил гемипелагический терригенный слабокремнистый пелитовый коричневый	0,69	0,103	0,23	—
6173	5790	Северо-Западная котловина (29°48'7 с. ш. 155°38'5 в. д.)	Глина миопелагическая (пелитовый ил коричневый)	0,23	0,067	—	—
6174	5915	То же (26°28'4 с. ш. 160°37'5 в. д.)	Глина эпипелагическая (пелитовый ил коричневый) с железомарганцевыми конкрециями	0,28	0,067	0,33	0,80

Органические соединения, находящиеся в иловой воде, в значительной мере являются продуктами метаболизма населяющих ил организмов. При легко усвояемом ОВ в иловую воду должно переходить относительно меньшее количество продуктов его неполного распада. Большая часть ОВ, видимо, будет окисляться в процессе жизнедеятельности организмов до минеральных соединений. Данные табл. 3 подтверждают высказанную точку зрения. Наблюдаемые отклонения для отдельных классов соединений обусловлены различиями в составе ОВ и рассматриваются ниже.

От общей суммы $C_{орг}$, %*				В составе осадков (весовые отношения), %			В сухом веществе, %				
углеводы	липиды Хл:Ме-2:1 при экстрак- ции 25°C	гуминовые вещества	нераствори- мые**	$\frac{N_{орг}}{C_{орг}}$	$\frac{N_{белков}}{N_{орг}}$	$\frac{N_{аминокисл.}}{N_{орг}}$	SiO_2 аморф.	$CaCO_3$	фракция 0,01 мм	фракция 0,001 мм	влажность
11,84	7,21	19,18	58,1	12,0	0,57	11,1	12,90	0,34	51,9	22,8	62,6
11,67	8,12	17,78	60,3	9,5	1,71	8,1	10,20	0,25	28,9	13,2	67,8
14,79	—	—	—	16,1	—	8,9	8,04	Не обн.	24,2	1,6	58,3
9,27	—	—	—	12,6	1,14	12,5	26,10	0,39	72,3	35,6	73,5
11,05	7,88	36,94	39,5	12,8	0,76	12,3	18,30	0,16	67,4	21,5	76,5
—	—	—	—	13,1	—	6,3	—	—	—	—	70,0
10,05	—	—	—	15,6	0,44	—	10,80	0,55	68,1	16,3	67,6
11,16	—	—	—	17,4	—	—	11,10	0,18	67,3	18,4	69,6
10,19	—	—	—	14,9	0,49	—	10,35	0,52	—	—	65,5
15,94	—	—	—	29,1	—	—	6,30	0,39	—	—	58,7
14,04	3,14	5,89	76,2	23,9	0,43	1,2	2,70	1,09	92,4	43,8	61,1

* Содержание углерода в белках, углеводах, липидах, гуминовых веществах принято равным 50, 40, 75 и 55% соответственно. Углерод аминокислот рассчитан по данным молекулярного состава.

** Рассчитаны по разности между общими $C_{орг}$ и суммой аминокислот, углеводов, липидов и гуминовых веществ. Данные следует рассматривать как приблизительные, так как связанные битумоиды из осадков не извлекались, а в составе гуминовых веществ содержится некоторое количество извлекаемых углеводов и аминокислотных группировок.

Биогеохимический состав иловой воды верхнего слоя осадков северо-западной части Тихого океана, по Н. Д. Стариковой, Л. И. Коржиковой (1973) и нашим данным

№ станции	Содержание, мг/л					От $C_{орг}$ иловой воды, %*		В составе иловой воды (весовые отношения), %			От $C_{ос}$
	$C_{орг}$	$N_{орг}$	$N-NH_4$	аминокислот	углеводов	аминокислоты	углеводы	$\frac{N_{орг}}{C_{орг}}$	$\frac{N-NH_4}{C_{орг}}$	$\frac{N_{аминокисл.}}{N_{орг}}$	
6158	13,90	0,83	2,19	0,96	4,70	3,4	13,5	6,0	15,8	13,7	1,53
6160	10,10	0,82	4,90	1,28	9,80	6,2	38,8	8,1	48,5	21,0	1,59
6161	11,04	1,46	1,34	1,56	7,90	6,7	28,6	13,2	12,1	13,4	2,71
6162	13,30	1,39	2,22	1,80	4,90	6,6	14,7	10,5	16,7	17,3	1,90
6163	11,40	2,51	2,73	2,37	4,40	10,1	15,4	22,0	23,9	34,6	2,77
6164	10,60	2,04	1,85	2,34	—	10,8	—	19,2	17,5	13,9	2,88
6174	4,53	0,88	2,18	1,44	1,00**	14,7	8,7**	19,2	47,6	19,3	2,57

* Углерод аминокислот рассчитан по их молекулярному составу; содержание углерода в углеводах принято равным 40%.

Состав органического вещества верхнего слоя осадков

Изменения содержания в осадках ОВ и его отдельных компонентов лишь косвенно отражают различия в его составе. Поэтому при рассмотрении состава ОВ всякий раз будет использоваться величина отношения углерода того или иного соединения (или класса соединений) к общему $C_{орг}$ (иногда соответствующие величины называют битумоидным, гуминовым и другими коэффициентами).

Сравнение состава ОВ взвеси и осадков (см. табл. 1 и 2) показывает, что типичным процессом изменения химической природы ОВ в толще воды является гумификация, при которой содержание всех биохимических классов соединений резко сокращается, а содержание гетерополиконденсированных структур (гуминовых и так называемых нерастворимых веществ) возрастает. Характер этого изменения в ряду взвесь — осадки оценивается следующими величинами: для белковоподобных веществ от 51 (взвеси) до 5,0—1,1% (осадки), для солерастворимых белков соответственно от 29 до 0,5—0,2%, для углеводов от 14,7 до 15,9—9,3%², для липидов примерно от 23 до 8,1—3,1%, для суммы гуминовых и нерастворимых веществ от 4—5 до 76,4—82,1%.

Таким образом, все первоначальные типы соединений, имеющие различное химическое строение, подвергаются глубокой перестройке в трофических цепях океана и в конечном счете превращаются в устой-

² Часть углеводов входит в состав гуминового комплекса и поэтому результаты для осадков столь высокие.

держания в осадках, мг/г				Аминокислоты, % от суммы							
N _{орг} от N _{орг} осадков	N-NH ₄ от N _{орг} осадков	аминокислоты от суммы аминокислот в осадках	углеводы от суммы углеводов в осадках	сумма	моноамино-карбоновые	оксикислоты	пролин	ароматические	диаминоно-карбоновые (основные)	моноаминоди-карбоновые (кислые)	серовосдержащие
0,76	2,14	1,20	1,74	43,5***	24,5	7,3	18,6	29,9	Следы	19,5	Следы
				56,5	49,4	11,0	4,6	11,7	10,3	12,9	Не обн.
1,37	8,19	3,78	5,32	25,2	34,8	14,8	13,3	26,9	5,4	4,4	Следы
				74,8	52,2	9,7	3,7	10,0	12,4	11,9	Не обн.
2,22	2,04	3,39	5,24	40,7	24,1	9,8	17,3	27,1	4,2	17,6	Следы
				59,3	50,6	12,5	2,9	10,5	10,0	13,5	Не обн.
1,57	2,51	2,80	3,02	22,5	20,1	9,9	26,6	26,7	4,7	13,8	Не обн.
				77,5	44,5	9,9	4,1	13,7	17,4	10,4	Не обн.
4,75	5,17	5,12	3,88	33,2	18,0	10,4	24,7	28,8	7,1	10,8	Не обн.
				66,8	39,0	11,9	2,8	15,9	17,9	12,5	Не обн.
4,21	3,82	11,46	—	28,4	29,2	9,2	21,3	28,8	Следы	11,4	Не обн.
				71,6	54,5	9,6	3,6	9,7	11,5	11,1	Не обн.
2,06	5,11	45,22	0,89**	21,5	12,4	34,4	7,1	6,8	Не обн.	39,2	Не обн.
				78,5	54,7	7,7	Следы	12,8	13,3	11,5	Не обн.

** Для станции 6171.

*** В числителе — свободные, в знаменателе — связанные аминокислоты.

чивую структуру гуминовых и нерастворимых³ остаточных соединений. Особенно резко по сравнению со взвесью уменьшается в толще воды и на границе вода — грунт содержание белков (в 50—150 раз), а также суммы азотсодержащих соединений (в 10—60 раз).

В верхнем слое исследованных осадков большая часть ОВ находится в прочной связи с минеральной частью и не извлекается из осадков без ее полного разрушения. На долю этих нерастворимых «остаточных» веществ приходится от 39,5 до 76,2% всего ОВ. Максимальное содержание «остаточного» нерастворимого вещества (76,2%) и минимальное содержание гуминовых веществ (5,9%) наблюдается в резко окисленных и очень медленно накапливающихся (3—5 мм/1000 лет) эвпелагических глинах (станция 6174). Содержание гуминовых веществ достигает максимума в осадках на дне Японского глубоководного желоба (36,9%) и снижается при переходе к более прибрежным и пелагическим осадкам. Аналогичное явление было отмечено для осадков Курило-Камчатского и Алеутского районов (Романевич, 1960) и является типичным для океана в целом. Полученные ранее материалы свидетельствуют о том, что в ряду гемипелагические окисленные терригенные илы — миопелагические глины — эвпелагические глины эти изменения происходят постепенно: содержание гуминовых веществ уменьшается, а нерастворимых увеличивается, но сумма их почти не изменяется.

Углеводы являются третьим после нерастворимых остаточных и гу-

³ Нежелательность употребления эпитета «остаточный» (относящегося вообще к неудачным химико-аналитическим терминам) в геохимических и в геологических работах вообще уже отмечалась редактором в трудах I семинара, в книге «Органическое вещество современных и ископаемых осадков» (1971) на стр. 226—227. Ред.

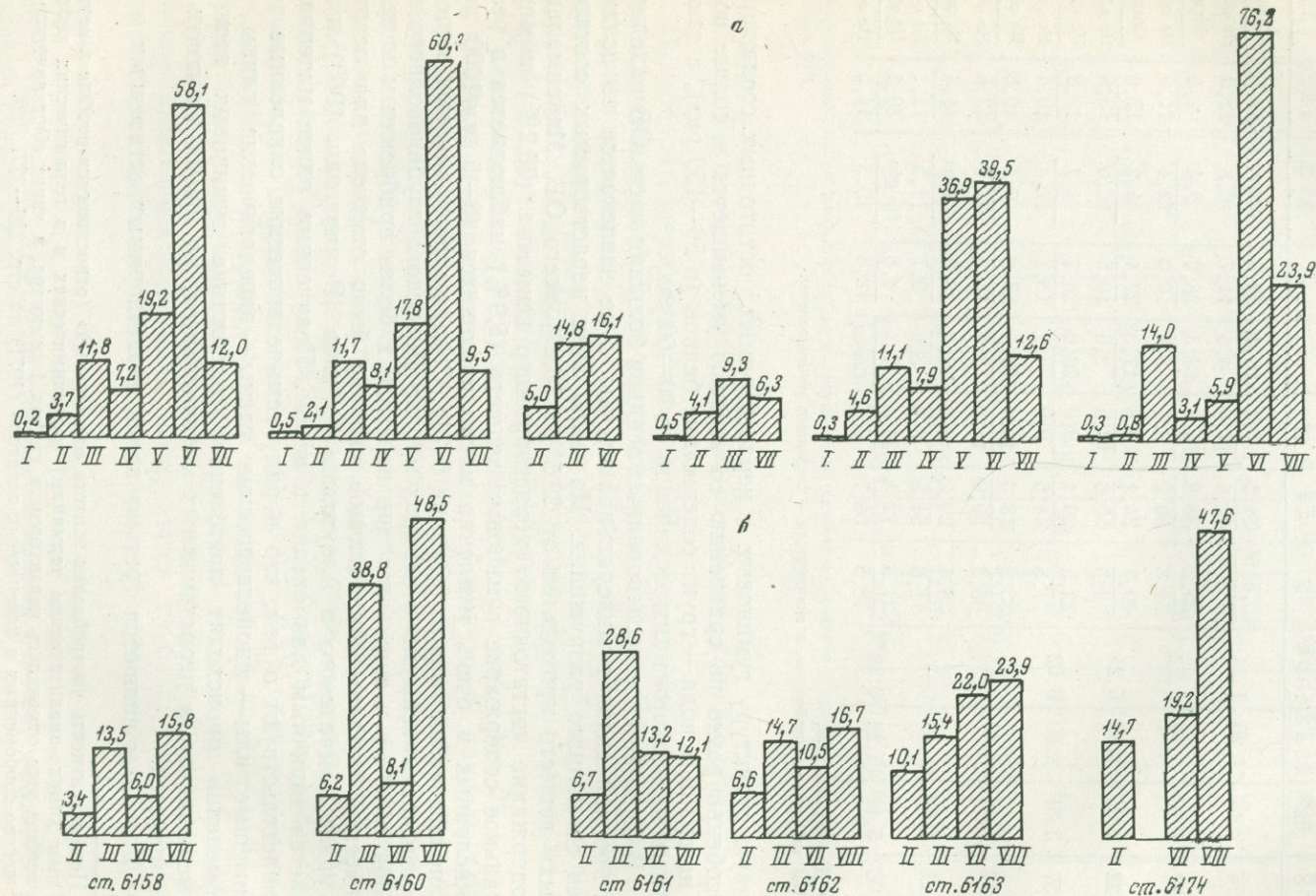


Рис. 3. Состав ОВ осадков и иловой воды северо-западной части Тихого океана.

- а — донные осадки (в % от Сорг общего);
- б — иловая вода (в % от Сорг иловой воды)
- I — белки;
- II — аминокислоты;
- III — углеводы;
- IV — липиды;
- V — гуминовые вещества;
- VI — остаточные нерастворимые;
- VII — Nорг;
- VIII — N — NH₄

миновых веществ компонентом осадков. Их содержание в осадках изменяется мало (9,3—15,9%). Два небольшие максимума (15,9 и 14,8%) имеют место в сравнительно грубых осадках верхней части склона (ст. 6161) и красных глубоководных глинах (станции 6173 и 6174). Причины повышенного содержания углеводов в осадках этих станций различные. В красных глинах в составе углеводного комплекса резко преобладают водонерастворимые структурные полисахариды (95,8—95,9% от суммы углеводов, табл. 4), с трудом поддающиеся гидролизу и избирательно сохраняющиеся в осадках.

В грубозернистых переотложенных (?) осадках (ст. 6161) дополнительным источником углеводов являются остатки аллохтонного растительного материала, богатого углеводными группировками. Повышенное содержание углеводов в осадках ст. 6161 (14,8%) привело к увеличению содержания углеводов в составе иловой воды (28,6%). Однако содержание углеводов в иловой воде зависит в первую очередь от лабильности углеводного комплекса, интенсивности перехода углеводов в иловую воду, соотношения скоростей минерализации различных соединений до газообразных продуктов и коагуляции из илового раствора.

Примером влияния состава ОВ на содержание в иловой воде углеводов могут служить осадки ст. 6160. При сравнительно невысоком содержании в них углеводов, но преобладании водорастворимых полисахаридов (52,7% от суммы углеводов) и олигосахаридов (11,5%) в иловую воду переходит большее количество углеводов (38,8% от $S_{орг}$ иловой воды). Происходит это, видимо, в результате неполной утилизации ОВ твердой фазы и выделения в иловую воду промежуточных продуктов распада полисахаридов. Являясь в целом сравнительно устойчивыми соединениями, полисахариды в иловой воде не распадаются до конечных продуктов, а избирательно накапливаются. Это отражается в увеличении их удельного содержания в иловом растворе (см. табл. 3). В целом содержание углеводов в иловой воде изменяется от 38,8% в терригенных илах склона до 8,7% в красных глубоководных глинах и, следовательно, заметно выше, чем в твердой фазе осадков (9,3—15,8%).

Несмотря на низкое содержание в осадках аминокислот (0,8—5%) и белков (0,2—0,5%), их распределение в составе твердой фазы осадков на разрезе через Японский желоб вполне закономерно и близко к распределению общего количества $S_{орг}$. Исключением вновь являются осадки ст. 6161 со специфическим, видимо, в целом составом ОВ. Максимальное содержание белков имеет место в осадках ст. 6160 с резко выраженными восстановительными процессами в толще отложений. В красных глинах (ст. 6174) белки содержатся в виде следов и заключены, видимо, в телах живых микроорганизмов.

Аминокислоты составляют от 1,2% (красные глины) до 12,3—12,5% (терригенные илы склона) от общего количества $N_{орг}$. Если учесть, что содержание азота в составе липидов не превышает 1—2% от $N_{орг}$, то 85—97% $N_{орг}$ заключено в сравнительно стойких к микробальной деградации гуминовых веществ, возникших при конденсации осколков биополимеров (аминокислот, сахаров, фенолов, хинонов и др.).

Содержание аминокислот в иловой воде колеблется от 3,4 до 14,7% от общей суммы $S_{орг}$ и, следовательно, значительно выше, чем в твердой фазе осадков (0,8—5%). Изменение их содержания по разрезу почти противоположно распределению в твердой фазе. Минимальные значения встречены в иловой воде мелководных осадков (ст. 6158—3,4%), а максимальные — в красных глинах ложа океана (ст. 6174—14,7%). В направлении: прибрежные осадки — пелагические удельное содержание аминокислот в иловой воде закономерно возрастает (от 1,2 до 45,22 мг/г). Таким образом, аминокислоты, переходящие в ило-

Аминокислотный, углеводный и липидный состав осадков северо-западной части Тихого океана,

по Е. А. Романкевичу, С. Г. Батракову (1971), В. Е. Артемьеву (1971),
Н. Д. Стариковой, Л. И. Коржиковой, О. Г. Яблоковой (1973)

№ станции	Липиды, Хл:Ме = 2:1, t экстракции ≈ 25°C							
	от суммы липидов		малополярные, от суммы липидов					ароматические углеводороды от углеводородной фракции
	полярные	мало-полярные	жирные кислоты	триглицериды	жирные спирты	стерины	углеводороды	
6158	64,0	36,0	23,6	17,8	17,5	—	41,1	19,8
6160	68,4	31,6	22,8	17,4	15,8	11,1	32,9	12,6
6161	—	—	—	—	—	—	—	—
6162	—	—	—	—	—	—	—	—
6163	71,8	28,2	33,7	17,7	13,8	—	34,7	—
6164	—	—	—	—	—	—	—	—
6168	—	—	—	—	—	—	—	—
6171	—	—	—	—	—	—	—	—
6174	13,2	86,8	49,4	2,8	3,8	—	44,0	—

вую воду, являются весьма устойчивыми и, видимо, избирательно накапливаются в таких условиях, в каких другие соединения не сохраняются, например часть углеводов.

Содержания общего $N_{орг}$ в составе ОВ (в % от $C_{орг}$) и аммонийного азота дают представление о поведении суммы азотсодержащих соединений при минерализации. В иловой воде большинства проб содержание общего $N_{орг}$ ниже, чем в твердой фазе (см. табл. 2 и 3), и свидетельствует о том, что азотсодержащие соединения, входящие в основном в гуминовый комплекс, значительно прочнее связаны с минеральной фазой осадков и более труднодоступны для микроорганизмов, чем аминокислоты и углеводы. По удельному содержанию в иловой воде аммонийного азота выделяются осадки ст. 6160, в иловой воде которых особенно интенсивно накапливаются продукты полной минерализации азотсодержащих органических соединений.

Сравнение состава свободных и связанных аминокислот в иловой воде по разрезу от мелководных терригенных илов до красных глин показывает, что наиболее устойчивыми из них являются глутаминовая кислота, треонин, лейцин и валин (см. табл. 4), большинство которых избирательно сохраняется также при диагенезе (Дегенс, 1967).

Изменение состава органического вещества в толще отложений

Из многочисленных колонок, полученных в 46 рейсе, для изучения состава ОВ были отобраны лишь те, которые не имели видимых следов перерывов и переотложения материала и были сложены преимущественно однородными по гранулометрическому и вещественно-генетическому составу осадками. В области островного склона Японии и на дне глубоководного желоба — это вулкано-терригенные бескарбонатные преимущественно слабокремнистые алевритово-пелитовые и пелитовые илы с маломощными мелкоалевритовыми прослоями, сложенными вулканическим стеклом и пепловым материалом. Окислительные условия, характерные для самого верхнего слоя этих осадков (0,1—2 см; станции 6158, 6160, 6162 и 6163), на глубине 92, 15, 120 и 120 см (соответ-

Углеводы, % от суммы			Аминокислоты, % от суммы						
олиго-сахариды	водорастворимые полисахариды	водонерастворимые полисахариды	моноамино-монокарбоновые	окси-кислоты	пролин	ароматические	диамино-монокарбоновые (основные)	моноамино-дикарбоновые (кислые)	серосодержащие
6,4	44,9	48,7	69,5	3,7	3,8	8,6	10,7	2,5	1,3
11,5	52,7	35,8	73,8	3,4	1,7	5,4	12,2	2,6	0,9
—	—	—	76,3	4,2	3,1	7,3	5,7	2,9	0,5
3,1	10,8	86,1	63,8	4,8	2,8	5,9	12,2	9,3	1,2
2,9	6,4	90,7	55,5	8,1	4,0	11,1	13,2	5,3	2,7
—	—	—	71,6	3,3	3,2	5,0	12,5	2,6	1,8
6,4	22,4	71,2	—	—	—	—	—	—	—
1,8	2,4	95,8	—	—	—	—	—	—	—
4,1	Не обн.	95,9	54,6	4,6	10,0	10,8	17,8	2,2	Не обн.

ственно) сменяются на резко восстановительные с высоким содержанием в толще свободного сероводорода (особенно на ст. 6160 — до 153 мг/л). Содержание $C_{орг}$ по вертикали этих колонок испытывает относительно небольшие колебания (ст. 6158 1,73—1,09%; ст. 6160 1,65—0,99%; ст. 6162 1,94—0,91%; ст. 6163 1,70—0,78%) и остается, как правило, высоким в их нижних частях (больше 1% $C_{орг}$). Лишь прослой грубозернистых вулканотерригенных осадков обеднены ОВ.

Еще более однородны по гранулометрическому составу осадки, вскрытые колонками на дне Северо-Западной котловины (станции 6171 и 6174). На ст. 6171 толща осадков представлена гемипелагическими терригенными слабокремнистыми илами, переходными к красным глубоководным глинам. По вертикали здесь имеет место чередование окисленных слоев (светло-коричневых и коричневых) с пониженным содержанием $C_{орг}$ и более восстановленных (коричневато-серых и серых) с повышенным содержанием $C_{орг}$. Содержание $C_{орг}$ по вертикали рассматриваемой колонки изменяется от 0,74 до 0,26% и в целом значительно ниже, чем в осадках континентального склона. Появление в нижней части колонки окисленных осадков, обедненных ОВ, видимо, связано с тем, что она была взята в области полярного фронта, смещение которого к северу в межледниковое время приводило к уменьшению продуктивности тропических вод океана и меньшему поступлению ОВ на дно.

Колонка ст. 6174, взятая на крайнем пелагическом конце разреза, представлена однородными красновато-коричневыми резко окисленными ($Eh > 450$ мВ) тонкодисперсными пелитовыми илами с большим количеством железо-марганцевых конкреций на поверхности. Содержание $C_{орг}$ в осадках этой колонки значительно уменьшается лишь в верхних слоях (0—1 см — 0,34%, 1—4 см — 0,28%, 20—25 см — 0,14%, 70—80 см — 0,05%), а глубже почти не изменяется (0,07—0,03%). По всем характеристикам это типичные для тропической части Тихого океана эвпелагические (красные) глины.

Изменение в толще осадков содержания ОВ и его отдельных компонентов зависит от поступления ОВ на дно в составе взвеси, степени разбавления минеральными компонентами, скорости захоронения, интенсивности выедания донными организмами и от условий минерали-

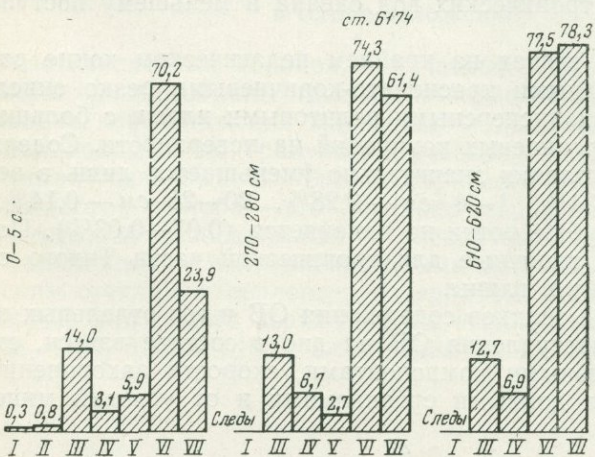
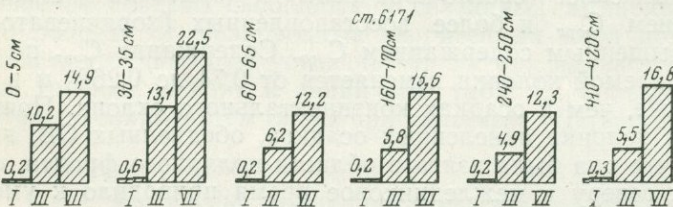
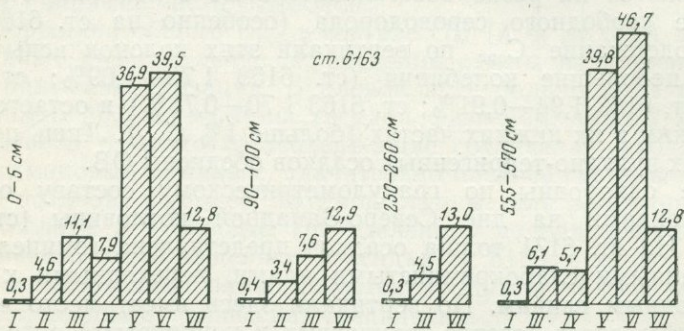
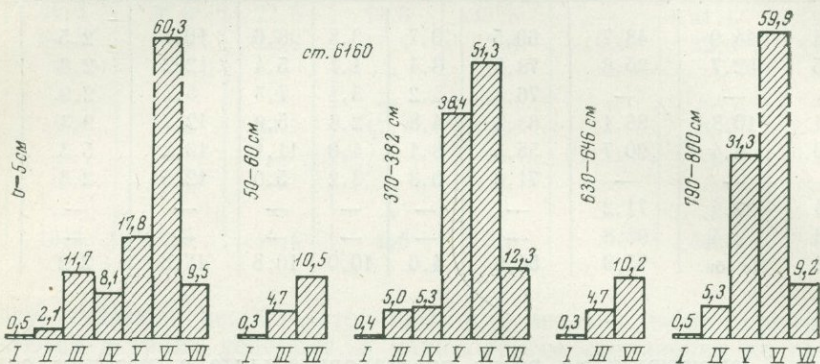
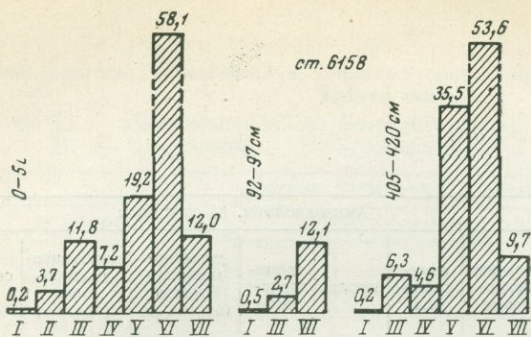


Рис. 4. Изменение состава ОВ в толще осадков северо-западной части Тихого океана (в % от $C_{орг}$ общего)

I — белки; II — аминокислоты; III — углеводы; IV — липиды; V — гуминовые вещества; VI — остаточные нерастворимые; VII — Норр

зации в толще осадков. Эти вопросы были рассмотрены на значительно большем материале ранее (Страхов и др., 1954, Страхов, 1960—1962; Бордовский, 1964; Романкевич, 1968, 1970; Богданов и др., 1971) и здесь не являются предметом обсуждения. Отметим лишь, что унаследованный характер распределения ОВ в поверхностном слое осадков, зависящий от распределения в океане взвешенного ОВ, сохраняется в толще глубоководных приконтинентальных и пелагических отложений.

Ниже рассматриваются особенности изменения состава ОВ в толще илов северо-западной части Тихого океана. По характеру изменения состава ОВ изученные осадки составляют единый ряд, в пределах которого можно выделить две крайне различные группы колонок. С одной стороны, это колонки терригенных алевроитово-пелитовых илов континентального склона (станции 6158, 6160, 6162, 6163), а с другой — колонки резко окисленных эвпелагических глин удаленных частей Северо-Западной котловины (ст. 6174). Гемипелагические терригенные осадки ст. 6171 занимают промежуточное положение между этими типами. Изменение состава ОВ для отдельных горизонтов осадочной толщи показано на рис. 4 и демонстрирует следующее.

В толще осадков всех типов основной частью ОВ по-прежнему является нерастворимое остаточное вещество, содержание которого по вертикали почти не изменяется. Максимум его сохраняется в эвпелагических глинах (74,3—77,5%), а минимум в осадках на дне Японского желоба. Здесь наблюдается небольшое увеличение содержания нерастворимого вещества с глубиной — от 39,4 (0—5 см) до 46,7% (550—650 см), а в осадках континентального склона, наоборот тенденция к уменьшению (от 58—60 до 52—56%). Консервативный характер распределения нерастворимого остаточного вещества убедительно подтверждает стойкость его к преобразованию.

Процесс гумификации ОВ продолжается в толще осадков континентального склона и выражается в увеличении содержания гуминовых веществ в нижних слоях колонок (ст. 6158 от 19,2% до 35,5%, ст. 6160 от 17,8 до 38,4%, ст. 6163 от 36,9 до 39,8%) при одновременном уменьшении содержания белков, аминокислот и липидов. Следует отметить, что содержание гуминовых веществ, а также белков и углеводов в составе ОВ повышено в средней части колонки ст. 6160, т. е. там, где много свободного H_2S и наиболее интенсивно протекают редуцирующие процессы. Причина этого явления связана с микробиологической деятельностью, приводящей, с одной стороны, к гумификации органики, а с другой — к образованию небольшого количества нативных или лабильных продуктов.

В эвпелагических (красных) глинах растворимые гуминовые вещества содержатся в очень малом количестве до глубины около 3 м, а далее переходят в нерастворимое состояние или минерализуются. В основном этот процесс протекает на границе раздела вода — грунт и в немногих верхних сантиметрах осадочной толщи. Однако в условиях низкой микробиологической активности полное исчезновение гуминовых веществ из красных глин растягивается более чем на 1 млн. лет⁴.

⁴ Принято, что скорость накопления красных глин ст. 6174 составляет 3—5 мм/1000 лет по аналогии со скоростями накопления аналогичных осадков северо-западной части Тихого океана (Безруков, Романкевич, 1970).

Содержание углеводов в составе ОВ осадков континентального склона изменяется от слоя к слою, но в целом уменьшается с глубиной захоронения (ст. 6158 от 11,8 до 2,7—6,3%, ст. 6160 от 11,7 до 3,6—4,6%, ст. 6162 от 9,3 до 2,7—4%, ст. 6163 от 11,1 до 4,5—7%). В колонке с краевого вала (ст. 6171) максимум углеводов (24,3%) лежит на глубине 40—45 см, но глубже их содержание уменьшается до 5,5%. В эвпелагических глинах содержание углеводов на протяжении всей изученной мощности (6,2 м) остается высоким и изменяется мало (14—12,7%).

Максимальные градиенты изменения концентрации углеводов в ОВ наблюдаются в самых верхних частях колонок и указывают на относительно быстрый их распад. Как уже отмечалось, между содержанием углеводов в осадках, а также в иловой воде и распределением свободного сероводорода и тиосульфатов существует зависимость, хотя и не четко выраженная. При более высоком содержании в твердой фазе и иловой воде углеводов в осадках возрастает содержание сероводорода и тиосульфатов, например на ст. 6160 на глубине 370—525 м (650 см). В колонке ст. 6160 в слоях с максимальным содержанием сероводорода и высоким содержанием тиосульфатов в составе углеводного комплекса увеличивается доля олигосахаридов и водорастворимых полисахаридов. Для всех колонок, взятых на континентальном склоне, характерно увеличение или тенденция к увеличению с глубиной содержания свободных углеводов, а в их составе в основном водорастворимых полисахаридов (Артемьев, 1971). Это происходит в результате ферментативного гидролиза высокомолекулярных структурных полисахаридов при сопряженном восстановлении сульфатов. В восстановительных условиях окисление происходит менее полно и в большем количестве образуются промежуточные более низкомолекулярные продукты распада — водорастворимые полисахариды и олигосахариды.

Содержание белков в толще осадков континентального склона изменяется мало (0,2—0,6%); в красных глинах белки обнаружены лишь в самом верхнем слое, а глубже присутствуют в виде следов. В относительно повышенном количестве белки содержатся в толще осадков ст. 6160, в частности в тех слоях, где иловая вода обогащена сероводородом.

Аминокислоты (общая сумма) были определены в толще осадков Японского желоба (ст. 6163) и в эвпелагических глинах Северо-Западной котловины (ст. 6174; Старикова, Яблокова, 1972). Полученные данные показали, что характер их распределения в этих крайне различных типах осадков противоположный: в терригенных осадках содержание аминокислот по вертикали уменьшается от 4,6 до 1,7% на глубине 6,5 м, а в красных глинах, наоборот, увеличивается от 0,8 до 4,3—3% на глубине 5,6 м.

Аналогичным образом изменяется в толще осадков в составе ОВ содержание свободных липидов (рис. 5, см. рис. 4). Их количество в терригенных осадках склона (станции 6158, 6160, 6163) уменьшается по вертикали в 1,4—1,5 раза, а в красных глинах увеличивается примерно в 2 раза (Романкевич, Батраков, 1971). Изучение различных вещественно-генетических типов осадков показало общую направленность изменения липидов в процессе диагенеза, а именно увеличение в их составе количества нейтральных и малополярных соединений. Было установлено, что основными фракциями малополярных липидов во всех без исключения пробах являются углеводороды (32,9—44,2% от суммы малополярных липидов) и жирные кислоты (22,8—55,1%). На долю триглицеридов и жирных спиртов приходится соответственно 1,1—17,8 и 2—19,2% от суммы малополярных липидов.

Содержание жирных кислот в липидах, выделенных из поверхностного слоя осадков верхней части островного склона, примерно одинаково (8,5—7,2% от общей суммы липидов и 23,6—22,8% от суммы мало-

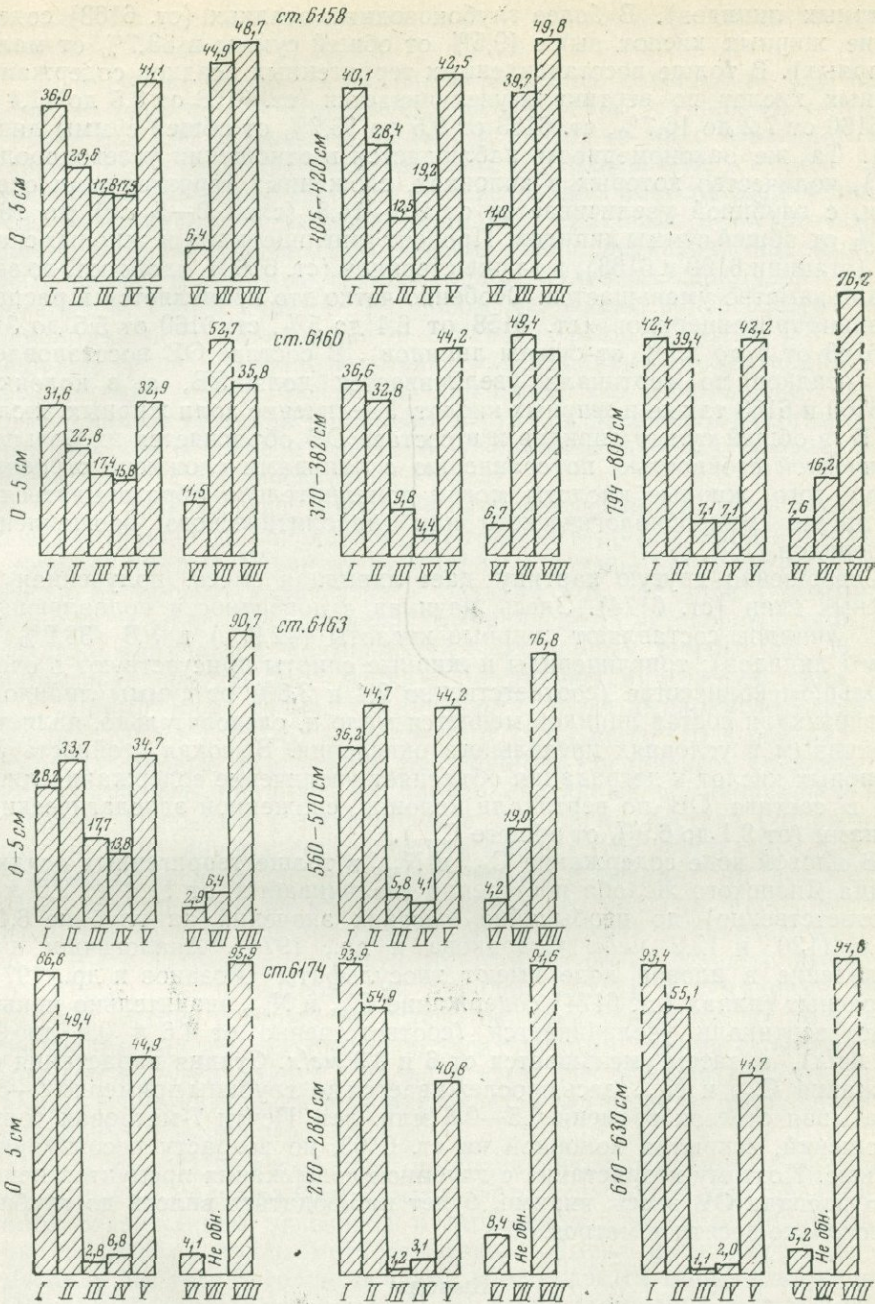


Рис. 5. Изменение состава липидов (Хл:Ме=2:1, t — экстракции 25°C) и углеводов в толще осадков северо-западной части Тихого океана

I — малополярные липиды (в % от суммы липидов); II-V — % от суммы малополярных липидов: II — жирные кислоты, III — триглицериды, IV — жирные спирты, V — углеводороды; VI-VIII — % от суммы углеводов: VI — олигосахариды, VII — водорастворимые полисахариды, VIII — водонерастворимые полисахариды

полярных липидов). В более глубоководных осадках (ст. 6163) содержание жирных кислот выше (9,5% от общей суммы и 33,7% от малополярных). В толще восстановленных терригенных осадков содержание жирных кислот по вертикали увеличивается (ст. 6158 от 8,5 до 11,4%, ст. 6160 от 7,2 до 16,7%, ст. 6163 от 9,5 до 16,2% от общей суммы липидов). Та же закономерность наблюдается в отношении углеводов (УВ), количество которых в колонках, сложенных терригенными осадками, с глубиной увеличивается от 9,8—14,8 (слой 0—5 см) до 16—17,9% от общей суммы липидов. Процент триглицеридов и жирных спиртов (станции 6160 и 6163), а также стеринов (ст. 6160), наоборот, по вертикали заметно уменьшается. Особенно четко это проявляется в распределении триглицеридов (ст. 6158 от 6,4 до 5%, ст. 6160 от 5,5 до 3%, ст. 6163 от 5 до 2,1% от суммы липидов). В составе ОВ восстановленных осадков по вертикали увеличивается доля УВ, а в колонках ст. 6160 и 6163 также и жирных кислот. Увеличение доли жирных кислот и УВ в общей сумме липидов и в составе ОВ объясняется их большой химической стойкостью по сравнению с липидами сложного строения. Кроме того, жирные кислоты могли дополнительно образовываться в результате микробиологического или гидролитического расщепления глицеридов.

Совершенно другую картину дает липидная смесь, полученная из красных глин (ст. 6174). Здесь начиная с поверхности подавляющую часть липидов составляют жирные кислоты (42,9%) и УВ (38,2% от суммы липидов); триглицериды и жирные спирты присутствуют в очень небольшом количестве (соответственно 2,4 и 3,3% от суммы липидов). По вертикали состав липидов меняется мало и, следовательно, является устойчивым в условиях предельного окисления. Высокая стойкость УВ и жирных кислот к деградации объясняет увеличение содержания липидов в составе ОВ по вертикали колонки, сложенной эвпелагическими глинами (от 3,1 до 6,9% от общего $C_{орг}$).

В иловой воде содержание $C_{орг}$ и $N_{орг}$ в толще терригенных осадков со дна Японского желоба постепенно увеличивается от 11,4 до 2,6 мг/л (соответственно) до необычайно высоких значений на глубине 6,1—6,6 м (120 и 12,2 мг/л; Старикова и др., 1974). Аналогичное распределение в иловой воде имеют тиосульфаты (Розанов и др., 1971). В красных глинах (ст. 6174) содержание $C_{орг}$ и $N_{орг}$ значительно меньше и по вертикали увеличивается (соответственно от 4,6 и 0,9 до 9 и 1,3 мг/л), а затем уменьшается от 6 и 0,9 мг/л. Стадия нарастания содержания $C_{орг}$ и $N_{орг}$ здесь прослеживается до глубины примерно 2—3 м, охватывая отрезок времени 0,5—0,8 млн. лет. Почти 7-метровая толща отложений, вскрытая колонкой на ст. 6163, по возрасту несоизмеримо меньше. Поэтому возрастание с глубиной содержания продуктов неполного распада ОВ здесь, видимо, будет наблюдаться вплоть до глубины в несколько десятков метров.

Выводы

1. Типичным процессом изменения химической природы ОВ в толще вод океана является гумификация, при которой содержание всех биохимических классов соединений резко уменьшается, а содержание гетерополиконденсированных структур — гуминовых кислот и нерастворимых («остаточных») ⁵ веществ — возрастает. Сопоставление биоорганического состава поверхностной взвеси и верхнего слоя осадков показало, что количество белков, аминокислот, липидов и углеводов в рассматриваемом районе уменьшается примерно в 90, 10, 3 и 1,2—1,5 раза (соот-

⁵ См. примечание редактора на стр. 43.

ветственно), а количество гуминовых и «остаточных» веществ увеличивается в 15—20 раз.

2. В рассматриваемом районе повышенное содержание $C_{орг}$ приурочено к терригенным осадкам склона (особенно его нижней части), оно высоко на дне Японского желоба и ничтожно мало в эвпелагических глинах. Установленное распределение в верхнем слое осадков общего количества ОВ характерно для всех изученных классов соединений: белков, аминокислот, углеводов, липидов, гуминовых и «остаточных» веществ, а также отдельных химических групп соединений, например жирных кислот и спиртов, триглицеридов, углеводородов, олиго- и полисахаридов. Таким образом, на новом материале подтверждена общая закономерность размещения в океанских осадках суммы ОВ и его отдельных групп, а именно тяготение максимальных концентраций к периферическим частям бассейнов. Показано, что наибольшие градиенты изменения содержания ОВ имеют место при переходе от геосинклинальных осадков склонов и дна глубоководных желобов к краевым частям Тихоокеанского таласократона.

3. На разрезе через Японский глубоководный желоб от терригенных осадков склона до эвпелагических глин Северо-Западной котловины изменения состава ОВ находятся почти в прямой коррелятивной зависимости от общего количества в осадках ОВ. На долю биохимических классов соединений — белков, аминокислот, углеводов, липидов — в осадках приходится примерно 18—23% общей суммы ОВ. Наиболее лабильные соединения — белки — составляют ничтожную часть общего $C_{орг}$. Повышенные количества белков, а также аминокислот отмечены в осадках склона, 77—82% (в среднем 78%) всего ОВ в осадках составляют гуминовые вещества и «остаточные» соединения, имеющие, видимо, гуминовую природу, но прочно связанные с минеральной частью осадков. Основные количественные изменения состава ОВ на разрезе связаны с различным соотношением именно этих групп ОВ. Содержание гуминовых веществ достигает максимума в осадках на дне желоба и резко сокращается по мере удаления в центральную часть котловины. Крайней степени преобразования ОВ достигает в эвпелагических глинах. В его составе здесь почти отсутствуют белки (следы), аминокислоты (0,8%), низко содержание липидов (3,1%) и гуминовых веществ (5,9%); высоко содержание углеводов, представленных на 96% водонерастворимыми структурными полисахаридами, весьма стойкими к ферментативному гидролизу. Основная часть ОВ осадков (76,2%) является весьма консервативной и не извлекается без полного разрушения минеральной составляющей.

4. Состав ОВ иловой воды по сравнению с осадками характеризуется меньшим содержанием суммы азотсодержащих соединений и большим содержанием углеводов и аминокислот, которые можно рассматривать как продукты метаболического обмена организмов и неполного распада их тел. В толще осадков продолжается процесс карбонизации ОВ иловой воды, который особенно резко выражен в толще восстановленных терригенных илов. В толще красных глин подобный процесс заканчивается в верхних слоях осадочной толщи. Распределение аминокислот в иловой воде на разрезе свидетельствует об их стойкости к гидролизу, в том числе ферментативному, и об избирательном накоплении в пелагических осадках.

5. Установлены различия в составе и характере изменения ОВ в колонках терригенных осадков континентального склона и в пелагических красных глинах северо-западной части Тихого океана. В толще терригенных осадков склона содержание ОВ и всех его компонентов изменяется от слоя к слою, но сохраняется значительно более высоким, чем в гемипелагических осадках и красных глинах. По вертикали в составе

ОВ уменьшается содержание аминокислот, углеводов, липидов, белков (не всегда) и увеличивается содержание гуминовых веществ.

В пелагическом направлении содержание ОВ в толще осадков уменьшается, а его распределение становится более однообразным. Крайнюю степень преобразования ОВ претерпевает в красных глубоководных глинах. Здесь при общем низком содержании $C_{орг}$ и монотонном его распределении в составе ОВ исчезают белки, гуминовые кислоты, а содержание аминокислот и липидов, наоборот, увеличивается. Нейтральный (малополярный) состав липидов и преобладание в них жирных кислот и углеводов подтверждают их стойкость к деградации в условиях предельного окисления.

Литература

- Артемьев В. Е. Распределение и состав углеводов взвеси и донных осадков Тихого океана. Автореферат канд. дисс. М., 1971.
- Артемьев В. Е., Краюшкина Л. Н., Романкевич Е. А. Определение углеводов в морских осадках.—Океанология, 12, 1971, вып. 6.
- Безруков П. Л., Романкевич Е. А. Скорость осадконакопления в Тихом океане.—В кн. «Тихий океан. Осадкообразование», кн. 2. М., «Наука», 1970.
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Романкевич Е. А. Органическое вещество взвеси и донных осадков морей и океанов.—В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра», 1964.
- Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1967.
- Залманзон Э. С. Определение форм некоторых элементов и анализ коллоидной фракции глин.—В кн. «Методы изучения осадочных пород», т. II. М., Госгеолтехиздат, 1957.
- Люцарев С. В. Метод и прибор для определения органического углерода в морской воде.—В кн. «Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований», ч. II. Изд. ВНИРО, 1968.
- Остроумов Э. А., Шилов В. М. Распределение сернистого железа и сероводорода в отложениях глубоководных впадин северо-западной части Тихого океана.—Геохимия, 1956, № 7.
- Розанов А. Г., Волков И. И., Жабина Н. Н., Ягодина Т. А. Сероводород в осадках берегового склона северо-западной части Тихого океана.—Геохимия, 1971, № 5.
- Романкевич Е. А. Органическое вещество в донных отложениях Тихого океана к востоку от Камчатки.—В кн.: «Химия моря». М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Романкевич Е. А. Распределение органического углерода и азота в современных и четвертичных осадках Тихого океана.—Океанология, 8, 1968, вып. 5.
- Романкевич Е. А. Органическое вещество в осадках Тихого океана.—В кн. «Тихий океан, осадкообразование», кн. 2. М., «Наука», 1970.
- Романкевич Е. А. Связь органического вещества взвеси, донных осадков и бентоса с биологической продуктивностью.—Докл. АН СССР, 198, 1971, № 5.
- Романкевич Е. А. Биогеохимический состав осадков Тихого океана.—Литология и полезные ископаемые, 1974, № 1.
- Романкевич Е. А., Батраков С. Г. Изменение состава свободных липидов при диагенезе осадков северо-западной части Тихого океана.—Геохимия, 1971, № 11.
- Старикова Н. Д., Коржикова Л. И. Определение связанных аминокислот и связанных сахаров в морских водах и осадках.—Океанология, 12, 1972, вып. 6.
- Старикова Н. Д., Коржикова Л. И., Яблокова О. Г. Органический углерод, азот, аминокислоты в жидкой и твердой фазах осадков северо-западной части Тихого океана.—Докл. АН СССР, 216, 1974, № 2.
- Старикова Н. Д., Яблокова О. Г. Методика определения аммонийного и органического азота в жидкой и твердой фазах морских осадков.—Труды Ин-та океанологии, 67, 1964.
- Старикова Н. Д., Яблокова О. Г. Методика определения аминокислот в морской воде.—Труды Ин-та океанологии, 79, 1965.
- Страхов Н. М., Бродская Н. Г., Князева Л. М., Разживина А. Н., Ратеев М. А., Сапожников Д. Г., Шишова Е. С. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Страхов Н. М. Основные теории литогенеза. М., Изд-во АН СССР, I—II, 1960—1962.
- Kabat E. A., Mayer M. M. Kjeldahl nitrogen determination.—In: «Experimental immunochemistry». Springfield, 1961.
- Trask P. D. Origin and environment of source sediments of petroleum.—Amer. Petrol. Inst. Quart, 1932.

П. Н. Куприя, Л. И. Потапова, В. И. Ермакова, Н. М. Шарко

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДКОВ ЧЕРНОГО МОРЯ

В северо-западной части Черного моря в области шельфа развиты карбонатные и терригенно-карбонатные отложения. Они характеризуются небольшими мощностями и замедленным темпом накопления. На северо-восточном шельфе карбонатные отложения сменяются преимущественно терригенными. Мощности осадков существенно увеличиваются лишь к подножию континентального склона, где возрастает и интенсивность накопления терригенного материала.

Изменение условий накопления осадков в области шельфа и континентального склона сочетается с разнообразием литологического состава отлагающихся осадков, что накладывает свои черты на характер преобразования органического вещества (ОВ). Некоторые различия в направленности процессов изменения ОВ устанавливаются как путем сравнения количественных показателей содержания различных групп ОВ, так и путем изучения состава фракций органических соединений.

Даже в поверхностном слое осадков северо-западной части Черного моря, где область шельфа довольно обширна, распределение ОВ оказывается неравномерным. Оно определяется в основном распространением литологических типов донных отложений, а в прибрежных участках моря и влиянием речного стока. Так, минимальные концентрации $C_{орг}$ (менее 0,5%) приходятся на осадки Каркинитского залива, где отсутствует речной сток, а также на выходы новоэвксинских отложений, обнажающихся на бровке континентального склона (рис. 1). Область развития ракушняков на шельфе характеризуется содержанием $C_{орг}$ от 0,5 до 1%.

При переходе от зоны шельфа к континентальному склону в составе осадков постепенно исчезает раковинный детрит и значительно возрастает доля глинистого материала. Одновременно с этим в составе осадков происходит увеличение содержания ОВ до 1—2%. Такие же значения $C_{орг}$ соответствуют глинистым осадкам аванделът рек в связи с привнесом ОВ речным стоком. Еще более высокое содержание $C_{орг}$ (до 3—4%) отмечается в поверхностном слое глинистых илов подножия континентального склона и глубоководной котловины моря, куда сносится преимущественно тонкий пелитовый материал, частично сорбирующий ОВ.

Возрастание содержания $C_{орг}$ при переходе осадков от зоны шельфа к континентальному склону отмечается не только для новочерноморских, но и для залегающих ниже каламитских, бугазско-вitezевских и новоэвксинских осадков. При этом по содержанию $C_{орг}$ в разрезе осадков отмечается довольно четкая стратификация отложений, что также характеризует условия их накопления. Так, наиболее низкие

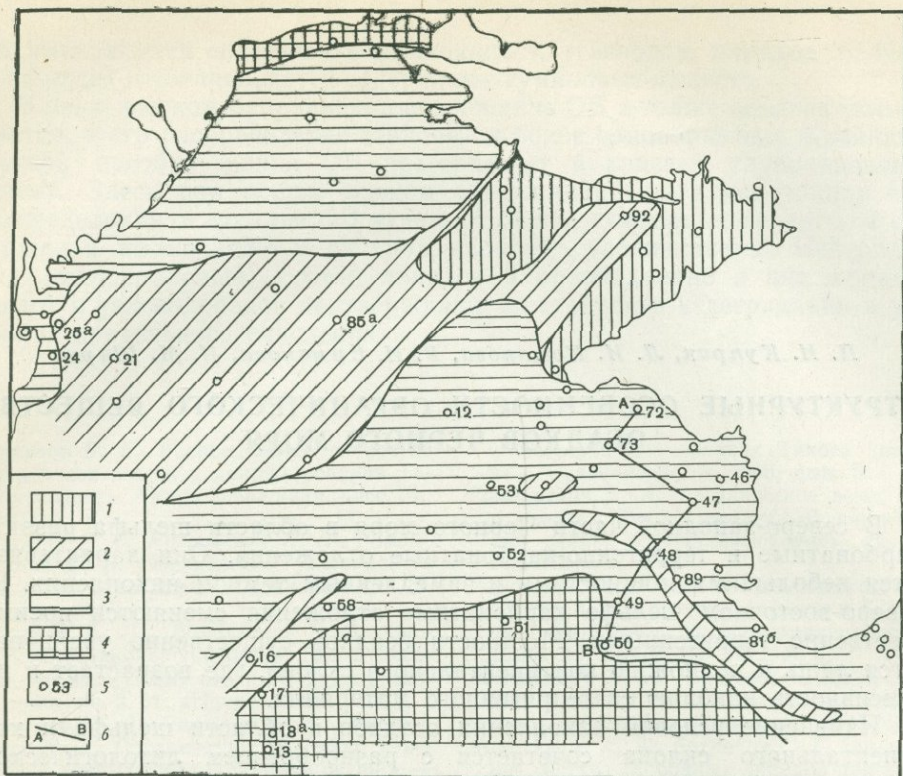


Рис. 1. Распределение $C_{орг}$ в поверхностном слое осадков северо-западной части Черного моря (в % на осадок)

1 — 0—0,5; 2 — 0,5—1; 3 — 1—2; 4 — 2—10; 5 — номера станций; 6 — линия разреза

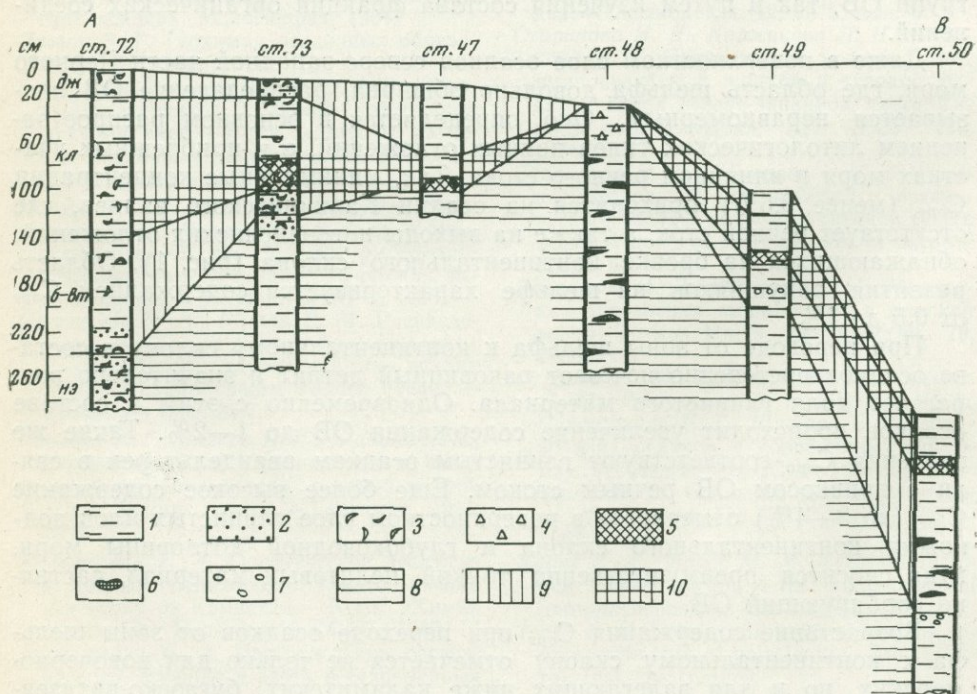


Рис. 2. Распределение $C_{орг}$ в разрезе осадков северо-западной части Черного моря
 1 — глинистый ил; 2 — песчанистый ил; 3 — ракушняк; 4 — раковинный детрит; 5 — глинисто-сапропелевый ил; 6 — гидротроилитовый осадок; 7 — стяжения сульфидов железа; 8—10 — содержание $C_{орг}$ (в % на осадок): 8 — 0,5—1, 9 — 1—1,5, 10 — 1,5—4; осадки: дж — джеметинские, кл — каламитские, б-вт — буغازско-витязевские, нз — новозвкинские

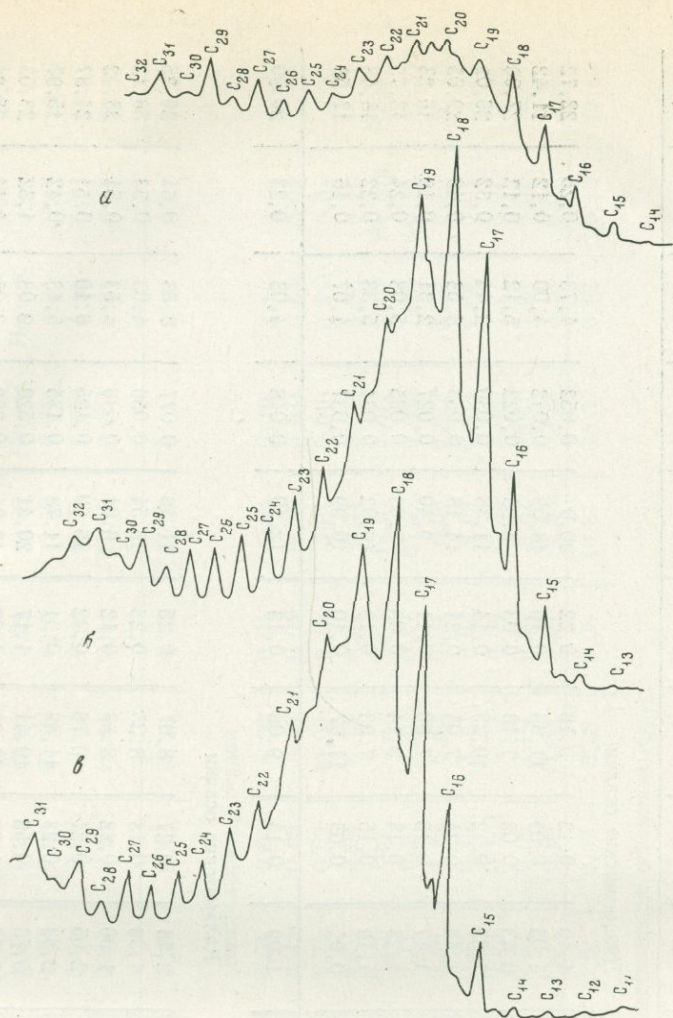


Рис. 3. Хроматограмма метаново-нафтеновой фракции УВ современных осадков
 а — осадки р. Южный Буг; б — осадки шельфовой зоны Черного моря; в — осадки континентального склона Черного моря

содержания $C_{орг}$ свойственны новоэвксинским илам даже в областях глубоководных зон (менее 1%). В новочерноморских и бугазско-витаевских осадках содержание $C_{орг}$ не превышает 1,5—2%, лишь несколько возрастая в осадках глубоководных зон. Для каламитских осадков характерно высокое содержание $C_{орг}$, особенно в сапропелевых прослоях, где оно, как правило, составляет 3—4%, а иногда достигает 12% (рис. 2).

Для указанных стратиграфических горизонтов осадков устанавливаются также различия в соотношении групповых компонентов ОВ, в содержании азота, гуминовых кислот, углеводов, битумоидов. Особенно отчетливо это видно по средним значениям (табл. 1). Указанные различия, проявляющиеся в разрезе осадков, обусловлены, очевидно, не только влиянием среды накопления осадков, но и воздействием протекающих в них процессов диагенеза, в которых ОВ принимает активное участие. Преобразование органических соединений при диагенезе осадков затрагивает все компоненты ОВ. Не остаются неизменными даже самые устойчивые соединения нейтрального характера, к числу которых относятся битумоиды.

Органическое вещество в осадках северо-западной части Черного моря

№ станции	Глубина моря, м	Длина колонки, см	Интервал, см	Тип осадка	Сорг. %	Нобщ. %	C/N	Гуминовые кислоты		ХБ		Углеводы	
								% к осадку	% к ОВ	% к осадку	% к ОВ	% к осадку	% к ОВ
Джеметинские осадки													
25 ^a	16	90	20—75	Глинистый ил	1,10	0,12	9,16	0,22	20,0	0,052	4,73	0,25	22,72
24 ^a	18	115	30—90	То же	1,05	0,09	11,66	0,19	18,09	0,042	4,00	0,12	11,42
21	30	82	0—30	Ракушняк	0,43	0,06	7,16	0,03	6,98	0,022	5,12	0,12	27,90
92	22	320	0—110	Глинистый ил с ракушей	1,23	0,12	10,25	0,14	11,38	0,030	2,44	0,32	26,01
73	83	246	0—70	То же	1,48	0,21	7,04	0,21	14,18	0,053	3,58	0,43	29,05
89	96	235	0—110	»	1,17	0,15	7,80	0,11	9,40	0,027	2,31	0,19	16,23
81 ^b	100	304	0—55	»	1,28	0,14	9,14	0,09	7,03	0,065	5,08	0,24	18,75
47	100	121	0—40	»	1,19	0,15	7,93	0,13	10,92	0,064	5,38	0,22	18,48
16	230	205	0—13	Глинистый ил	0,91	0,08	11,37	0,10	10,99	0,037	4,07	0,16	17,58
Среднее					1,09	0,13	9,06	0,13	12,10	0,048	4,08	0,23	20,90
Каламитские осадки													
53	76	70	20—30	Глинисто-сапропелевый ил	2,18	0,27	8,07	0,25	11,46	0,077	3,53	0,64	29,35
73	83	246	70—95	То же	1,39	0,18	8,25	0,23	16,54	0,056	4,03	0,53	38,12
89	96	235	127—173	Глинистый ил с ракушей	1,90	0,22	8,63	0,12	6,31	0,086	4,53	0,54	28,42
81 ^b	100	304	85—105	То же	2,05	0,21	9,76	0,32	15,60	0,125	6,10	0,51	24,87
47	100	121	53—73	Глинисто-сапропелевый ил	2,63	0,23	11,43	0,31	11,78	0,135	5,13	0,42	15,97
58	400	202	25—30	То же	5,73	0,55	10,41	1,17	20,41	0,520	9,08	1,32	23,03
17	440	155	25—70	»	12,61	1,02	12,36	1,67	13,24	0,389	3,08	4,44	35,21
18 ^a	840	180	18—34	»	2,93	0,29	10,10	0,33	11,26	0,311	10,61	0,85	29,01
Среднее					3,61	0,37	9,87	0,55	13,32	0,212	5,76	1,05	27,99
Бугазско-витаевские осадки													
73	83	246	90—115	Песчаный ил с ракушей	Не опр.	0,22	Не опр.	0,20	Не опр.	0,033	Не опр.	0,53	Не опр.
81 ^b	100	304	105—120	Глинистый ил с ракушей	1,88	0,17	11,05	0,29	15,45	0,105	5,59	0,42	22,34
16	230	205	25—102	Глинисто-известковый ил	0,86	0,08	10,75	0,03	9,30	0,030	3,49	0,13	36,04
58	400	202	45—60	То же	1,93	0,20	9,65	0,21	10,88	Не опр.	Не опр.	0,56	29,01
17	440	155	80—120	»	1,60	0,09	17,78	0,12	7,50	0,049	3,03	0,17	10,62
18 ^a	840	180	65—105	»	0,61	0,08	7,62	0,09	14,75	0,030	4,92	0,07	11,47
50	1500	246	110—140	»	0,64	0,06	10,66	0,11	17,18	0,050	7,81	0,07	9,85
Среднее					1,25	0,12	11,25	0,15	12,50	0,057	4,97	0,27	19,88
Новоэвксинские осадки													
92	22	320	157—205	Песчаный ил с ракушей	0,51	0,06	8,50	0,04	7,84	0,016	3,14	0,16	31,37
73	83	246	115—160	То же	0,32	0,05	6,40	0,04	12,50	0,031	9,69	0,05	15,62
89	96	235	200—235	Глинистый ил	1,71	0,09	19,00	0,10	5,84	0,010	0,58	0,03	4,67
81 ^b	100	304	120—270	Глинистый ил с ракушей	0,70	0,08	8,75	0,04	5,71	0,039	5,57	0,11	15,71
46	230	205	180—200	Пелитовый ил	0,21	Нет	—	0,04	19,04	0,017	8,10	Не опр.	Не опр.
58	400	202	170—200	Гидротроилитовый ил	0,71	0,10	7,10	0,17	23,94	0,055	7,75	0,16	22,53
17	440	155	135—137	То же	0,66	0,10	6,60	0,04	6,03	0,025	3,79	0,15	22,72
13	1140	192	65—70	»	0,33	0,10	3,30	0,03	9,09	0,016	4,85	0,03	24,24
13	1140	192	105—160	Пелитовый ил	0,53	0,10	5,30	0,06	11,32	0,020	3,77	0,07	13,20
51	1350	241	133—145	То же	0,42	0,06	7,00	0,04	9,52	0,067	15,95	0,07	16,60
50	1500	246	165—240	»	0,71	0,06	11,83	0,07	9,85	0,022	3,10	0,07	9,85
Среднее					0,61	0,08	8,38	0,06	10,87	0,030	6,03	0,10	17,65
Подстилающие отложения (Q _{III})													
92	22	320	205—220	Глина	0,30	0,04	7,50	Нет	Нет	0,010	3,33	0,03	26,66
85 ^a	45	130	45—130	Алевритовый песок	0,18	0,04	4,50	0,02	11,11	0,010	5,55	0,03	16,66
12	54	100	45—60	Глина	0,19	0,04	4,75	Нет	Нет	0,022	11,59	0,04	21,05
Среднее					0,22	0,04	5,58	0,01	3,70	0,014	6,82	0,05	21,45

Некоторые различия устанавливаются методом газо-жидкостной хроматографии¹ в распределении фракций *n*-алканов для осадков рек, осадков шельфа и континентального склона. В составе фракций из речных осадков значительно меньше жидких углеводородов, чем в составе этих же фракций морских илов. В осадках шельфовой зоны количество жидких углеводородов растет и продолжает увеличиваться к осадкам континентального склона. Максимум содержания углеводородов во всех пробах осадков приходится на начало твердой части C₁₇₋₁₈ (табл. 2). В высокомолекулярной части морских осадков «нечетные»

Таблица 2

Распределение фракций *n*-алканов в хлороформенных экстрактах современных осадков

Фракции <i>n</i> -алканов	Осадки р. Южный Буг	Осадки шельфа Черного моря, ст. 2, 150 см	Осадки континентального склона Черного моря, ст. 10, 48 см	Фракции <i>n</i> -алканов	Осадки р. Южный Буг	Осадки шельфа Черного моря, ст. 2, 150 см	Осадки континентального склона Черного моря, ст. 10, 48 см
C ₁₁	—	—	0,37	C ₂₄	2,52	4,31	3,63
C ₁₂	—	—	0,57	C ₂₅	5,87	4,45	3,69
C ₁₃	—	0,16	0,41	C ₂₆	3,15	3,66	2,34
C ₁₄	0,47	0,67	0,59	C ₂₇	7,80	3,45	4,07
C ₁₅	2,89	4,15	4,10	C ₂₈	2,48	2,33	1,72
C ₁₆	4,72	8,34	9,23	C ₂₉	11,03	3,49	4,60
C ₁₇	11,59	17,58	17,83	C ₃₀	0,82	1,13	0,41
C ₁₈	14,32	15,59	14,30	C ₃₁	6,02	2,15	3,99
C ₁₉	7,55	11,32	11,23	C ₃₂	2,20	1,24	—
C ₂₀	1,89	2,15	3,20	C ₃₃	—	0,50	—
C ₂₁	3,46	3,23	3,22	C ₁₁₋₃₃	97,01	98,68	98,03
C ₂₂	3,46	3,82	2,99	C ₁₇₋₃₃	91,72	83,46	84,42
C ₂₃	4,77	4,96	5,54				

n-метановые углеводороды преобладают над «четными». В осадках рек отмечается преобладание «четных» *n*-метановых углеводородов над «нечетными» (рис. 3).

Существенные данные в познание структуры ОВ вносят методы ИК-спектров поглощения. Изучение состава гуминовых кислот этим методом показало, что для речных и морских осадков могут быть установлены существенные различия. Так, гуминовые кислоты из осадков рек, впадающих в Черное море (Днепр, Днестр, Южный Буг), обнаруживают сходство с гуминовыми кислотами из почв. В их составе много кислородных соединений и ароматических структур, подчиненное значение имеют алифатические структуры группировок CH₂ и CH₃.

Гуминовые кислоты осадков Черного моря отличаются наличием хорошо выраженных пиков амидных полос поглощения при 1635—1645 см⁻¹ (амид I) и 1530—1540 см⁻¹ (амид II), а также высокой интенсивностью поглощения кислородсодержащих группировок, относящихся к спиртам и эфирам (900—1300 см⁻¹).

Изучение битуминозного вещества и его компонентов методом ИК-спектров показало, что наиболее информативной фракцией с точки зрения гетеросоединений является фракция бензольных смол². Именно этой фракции и было уделено особое внимание при установлении структуры битумоидов и ОВ осадков в целом (рис. 4).

Битумоиды осадков рек, впадающих в Черное море, характеризуются присутствием в их составе значительного количества длинноцепочных

¹ Газо-жидкостная хроматография выполнена в ВНИИЯГГ В. С. Меламедовой.

² Фракции «углеводородов» было недостаточно для анализа.

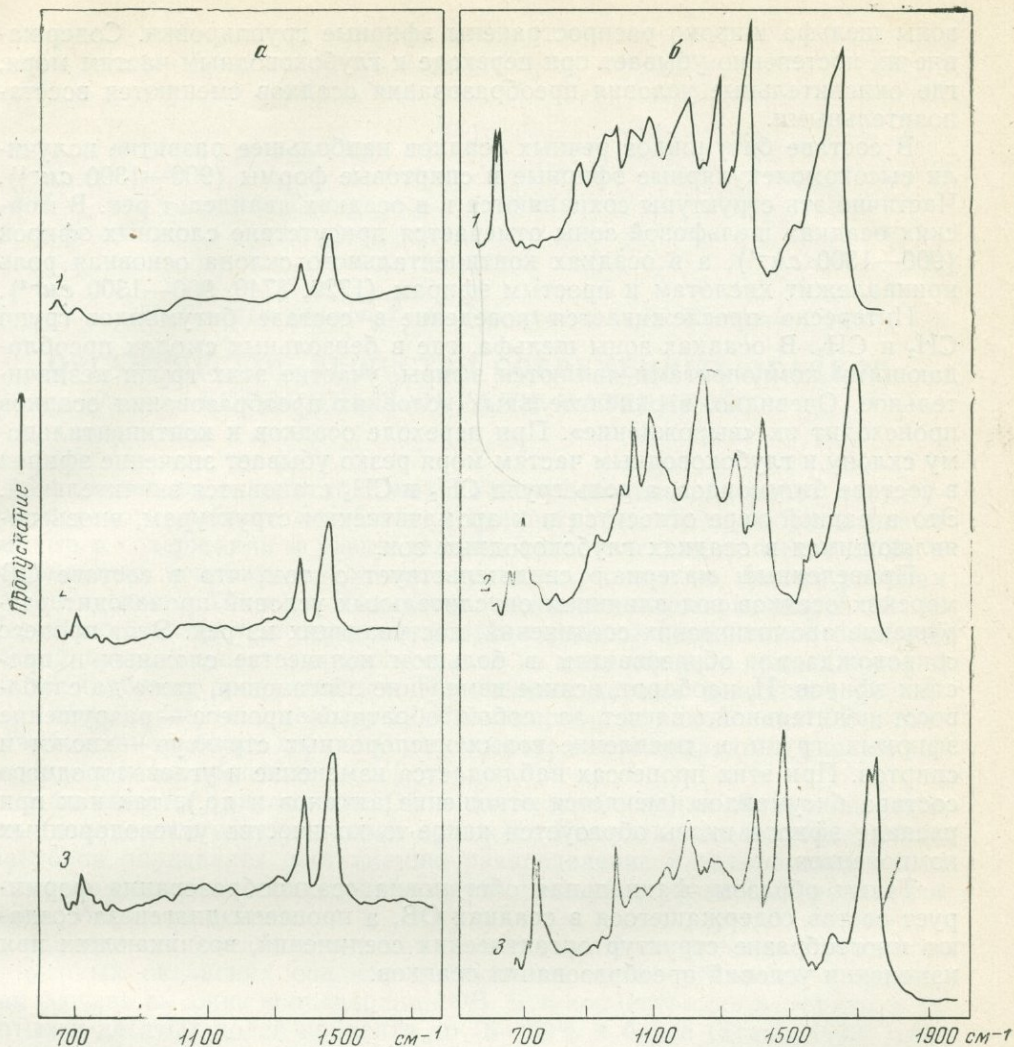


Рис. 4. ИК-спектры поглощения метаново-нафтеновой фракции УВ (а) и фракции бензольных смол (б) современных осадков

1 — осадки р. Южный Буг; 2 — осадки шельфовой зоны Черного моря; 3 — осадки континентального склона Черного моря

кислородных структур эфирного и спиртового характера, особенно во фракции бензольных смол. В молекуле бензольных смол отчетливо видно участие ароматических структур. В битумоидах морских осадков из зоны шельфа отмечается присутствие сложных и простых эфиров с небольшим количеством кислот и спиртов. В отличие от битумоидов речных осадков здесь отсутствуют длинноцепочные структуры. В основном это цепочки с C не более 15.

Для битумоидов из осадков континентального склона отмечается иная структура. Молекула бензольных смол этих осадков состоит из кислородных соединений несложноэфирного типа, высокомолекулярных кислот и простых эфиров. Длина цепей атомов C более 20. В составе смол отчетливо проявлены ароматические структуры.

При сопоставлении состава битумоидов осадков рек, осадков шельфовой зоны и континентального склона Черного моря устанавливаются следующие особенности их строения. В составе битумоидов из осадков

зоны шельфа широко распространены эфирные группировки. Содержание их постепенно убывает при переходе к глубоководным частям моря, где окислительные условия преобразования осадков сменяются восстановительными.

В составе битумоидов речных осадков наибольшее развитие получили высокомолекулярные эфирные и спиртовые формы (900—1300 $см^{-1}$). Частично эти структуры сохраняются и в осадках авандельт рек. В морских осадках шельфовой зоны отмечается присутствие сложных эфиров (900—1300 $см^{-1}$), а в осадках континентального склона основная роль принадлежит кислотам и простым эфирам (1720, 1740, 900—1300 $см^{-1}$).

Интересно прослеживается поведение в составе битумоидов групп $СН_2$ и $СН_3$. В осадках зоны шельфа, где в бензольных смолах преобладающими компонентами являются эфиры, участие этих групп незначительное. Очевидно, в окислительных условиях преобразования осадков происходит их «вырождение». При переходе осадков к континентальному склону и глубоководным частям моря резко убывает значение эфиров в составе битумоидов, а роль групп $СН_2$ и $СН_3$ становится значительной. Это в равной мере относится и к ароматическим структурам, вновь появляющимся в осадках глубоководных зон.

Приведенный материал свидетельствует о том, что в составе ОВ морских осадков под влиянием окислительных условий происходит разрушение ароматических соединений, поступающих из рек. Этот процесс сопровождается образованием в большом количестве сложных и простых эфиров. И, наоборот, всякое изменение обстановки, даже до слабо-восстановительной, влечет за собой обратный процесс — разрушение эфирных групп и появление новых кислородных структур — кислот и спиртов. При этих процессах наблюдается изменение и углеводородного состава битумоидов (меняется отношение алканов и др.), так как при распаде эфиров вновь образуется какое-то количество углеводородных компонентов.

Таким образом, фациальная обстановка осадкообразования формирует состав содержащегося в осадках ОВ, а процессы диагенеза создают многообразие структур органических соединений, возникающих при изменении условий преобразования осадков.

Д. Е. Гершанович, Т. И. Горшкова, А. И. Конюхов

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ ПОДВОДНЫХ ОКРАИН МАТЕРИКОВ

За последние годы в ходе научно-исследовательских работ институтов морского рыбного хозяйства и океанографии были собраны новые данные о содержании и распределении органического вещества (ОВ) в современных осадках подводных окраин материков во многих районах Атлантического, Тихого и Индийского океанов и некоторых морей СССР. Изучению подверглись главным образом районы повышенной биологической продуктивности, в частности те из них, которые принадлежат к числу наиболее продуктивных. Полученные данные позволяют расширить представление о некоторых закономерностях накопления ОВ в Мировом океане и более детально рассмотреть место подводных окраин материков в этом процессе.

Как известно, накопление ОВ в океанских осадках обуславливается всем ходом седиментационного процесса. Комплекс осадкообразующих факторов определяет поступление, распределение и захоронение ОВ в осадочном покрове дна, специфику его состава в различных районах и зонах Мирового океана.

Материалы океанологических исследований показывают, что в современных океанских осадках наблюдаются как чрезвычайно низкие, так и очень высокие концентрации ОВ. Эти концентрации изменяются от сотых и десятых долей процента до 15—20% и более (Trask, 1932; Кленова, 1948; Agghepius, 1952, 1963; Вебер и др., 1956, 1960; Ешегу, 1960; Страхов и др. 1964; Бордовский, 1964; Гершанович, 1965; Гершанович и др., 1972; Авилов, Гершанович, 1967, 1970; Романкевич, 1970 и др.). Величины содержания ОВ в осадках в большинстве случаев были определены по концентрациям $C_{орг}$.

Весьма важно, что полученные значения свойственны не единичным пробам, а характеризуют осадки значительных по площади районов. Стоит подчеркнуть также, что при этом рассматриваются открытые районы океана, а не закрытые заливы или бухты, где процесс осадконакопления и соответственно аккумуляции ОВ может проходить несколько иначе (Вебер и др., 1956, 1960). Диапазон изменений содержания ОВ в океанских осадках, пожалуй, даже больше, чем в осадках морей (Горшкова, 1957, 1962).

В свете современных данных выявляются значительные различия в содержании ОВ в донных осадках океанской периферии, где располагаются подводные окраины материков (шельф, материковый склон, материковое подножье), и обширных областей в центре океанов. Осадкам подводных окраин материков обычно свойственны концентрации ОВ от 0,5—1 до 4%, а в районах повышенного его накопления — от 4% до максимально известных в океане значений. Вне подводных окраин такие концентрации за отдельными исключениями малохарактерны. На ко-

Органическое вещество в осадках северо-западной части Черного моря

№ станции	Глубина моря, м	Длина колонки, см	Интервал, см	Тип осадка	Сорг. %	Nобщ. %	C/N	Гуминовые кислоты		ХБ		Углеводы	
								% к осадку	% к ОВ	% к осадку	% к ОВ	% к осадку	% к ОВ
Джеметинские осадки													
25 ^a	16	90	20—75	Глинистый ил	1,10	0,12	9,16	0,22	20,0	0,052	4,73	0,25	22,72
24 ^a	18	115	30—90	То же	1,05	0,09	11,66	0,19	18,09	0,042	4,00	0,12	11,42
21	30	82	0—30	Ракушняк	0,43	0,06	7,16	0,03	6,98	0,022	5,12	0,12	27,90
92	22	320	0—110	Глинистый ил с ракушей	1,23	0,12	10,25	0,14	11,38	0,030	2,44	0,32	26,01
73	83	246	0—70	То же	1,48	0,21	7,04	0,21	14,18	0,053	3,58	0,43	29,05
89	96	235	0—110	»	1,17	0,15	7,80	0,11	9,40	0,027	2,31	0,19	16,23
81 ^b	100	304	0—55	»	1,28	0,14	9,14	0,09	7,03	0,065	5,08	0,24	18,75
47	100	121	0—40	»	1,19	0,15	7,93	0,13	10,92	0,064	5,38	0,22	18,48
16	230	205	0—13	Глинистый ил	0,91	0,08	11,37	0,10	10,99	0,037	4,07	0,16	17,58
Среднее					1,09	0,13	9,06	0,13	12,10	0,048	4,08	0,23	20,90
Каламитские осадки													
53	76	70	20—30	Глинисто-сапропелевый ил	2,18	0,27	8,07	0,25	11,46	0,077	3,53	0,64	29,35
73	83	246	70—95	То же	1,39	0,18	8,25	0,23	16,54	0,056	4,03	0,53	38,12
89	96	235	127—173	Глинистый ил с ракушей	1,90	0,22	8,63	0,12	6,31	0,086	4,53	0,54	28,42
81 ^b	100	304	85—105	То же	2,05	0,21	9,76	0,32	15,60	0,125	6,10	0,51	24,87
47	100	121	58—73	Глинисто-сапропелевый ил	2,63	0,23	11,43	0,31	11,78	0,135	5,13	0,42	15,97
58	400	202	25—30	То же	5,73	0,55	10,41	1,17	20,41	0,520	9,08	1,32	23,03
17	440	155	25—70	»	12,61	1,02	12,36	1,67	13,24	0,389	3,08	4,44	35,21
18 ^a	840	180	18—34	»	2,93	0,29	10,10	0,33	11,26	0,311	10,61	0,85	29,01
Среднее					3,61	0,37	9,87	0,55	13,32	0,212	5,76	1,05	27,99
Бугазско-витаевские осадки													
73	83	246	90—115	Песчаный ил с ракушей	Не опр.	0,22	Не опр.	0,20	Не опр.	0,033	Не опр.	0,53	Не опр.
81 ^b	100	304	105—120	Глинистый ил с ракушей	1,88	0,17	11,05	0,29	15,45	0,105	5,59	0,42	22,34
16	230	205	25—102	Глинисто-известковый ил	0,86	0,08	10,75	0,03	9,30	0,030	3,49	0,13	36,04
58	400	202	45—60	То же	1,93	0,20	9,65	0,21	10,88	Не опр.	Не опр.	0,56	29,01
17	440	155	80—120	»	1,60	0,09	17,78	0,12	7,50	0,049	3,03	0,17	10,62
18 ^a	840	180	65—105	»	0,61	0,08	7,62	0,09	14,75	0,030	4,92	0,07	11,47
50	1500	246	110—140	»	0,64	0,06	10,66	0,11	17,18	0,050	7,81	0,07	9,85
Среднее					1,25	0,12	11,25	0,15	12,50	0,057	4,97	0,27	19,88
Новоэвксинские осадки													
92	22	320	157—205	Песчаный ил с ракушей	0,51	0,06	8,50	0,04	7,84	0,016	3,14	0,16	31,37
73	83	246	115—160	То же	0,32	0,05	6,40	0,04	12,50	0,031	9,69	0,05	15,62
89	96	235	200—235	Глинистый ил	1,71	0,09	19,00	0,10	5,84	0,010	0,58	0,03	4,67
81 ^b	100	304	120—270	Глинистый ил с ракушей	0,70	0,08	8,75	0,04	5,71	0,039	5,57	0,11	15,71
46	230	205	180—200	Пелитовый ил	0,21	Нет	—	0,04	19,04	0,017	8,10	Не опр.	Не опр.
58	400	202	170—200	Гидротроилитовый ил	0,71	0,10	7,10	0,17	23,94	0,055	7,75	0,16	22,53
17	440	155	135—137	То же	0,66	0,10	6,60	0,04	6,06	0,025	3,79	0,15	22,72
13	1140	192	65—70	»	0,33	0,10	3,30	0,03	9,03	0,016	4,85	0,03	24,24
13	1140	192	105—160	Пелитовый ил	0,53	0,10	5,30	0,06	11,32	0,020	3,77	0,07	13,20
51	1350	241	133—145	То же	0,42	0,06	7,00	0,04	9,52	0,067	15,95	0,07	16,60
50	1500	246	165—240	»	0,71	0,06	11,83	0,07	9,85	0,022	3,10	0,07	9,85
Среднее					0,61	0,08	8,38	0,06	10,87	0,030	6,03	0,10	17,65
Подстилающие отложения (Q _{III})													
92	22	320	205—220	Глина	0,30	0,04	7,50	Нет	Нет	0,010	3,33	0,03	26,66
85 ^a	45	130	45—130	Алевритовый песок	0,18	0,04	4,50	0,02	11,11	0,010	5,55	0,03	16,66
12	54	100	45—60	Глина	0,19	0,04	4,75	Нет	Нет	0,022	11,59	0,04	21,05
Среднее					0,22	0,04	5,58	0,01	3,70	0,014	6,82	0,05	21,45

лоссальных пространствах в центре океанов осадки содержат очень мало ОВ, как правило, от 0,1 до 0,5%, в некоторых случаях даже меньше 0,1%. Это свидетельствует о том, что в едином процессе аккумуляции ОВ в донных осадках Мирового океана по направлению от побережий к его центру происходят важные и резкие изменения.

Распределение органического вещества в современных осадках подводных окраин материков

Данные о распределении ОВ в современных осадках подводных окраин материков наиболее полно характеризуют осадки краевых и внутренних морей СССР, подводных окраин материков в северной и центральной частях Атлантического и в меньшей степени Тихого океана, в северо-западной и северной частях Индийского океана. Ряд данных о распределении ОВ имеется и по подводным окраинам материков в Северном Ледовитом океане.

Атлантический океан

Содержание и распределение ОВ ($C_{орг}$) в современных отложениях атлантической окраины Европы и Америки изучены неравномерно. Лишь некоторые районы охарактеризованы достаточным количеством данных. К числу последних можно отнести подводные окраины Ньюфаундленда, Лабрадора и Новой Шотландии.

По данным Н. М. Вихренко (1964; Вихренко, Флоровская, 1966), содержание $C_{орг}$ в осадках северной части Атлантического океана меняется от 0,03 до 0,7%. Наиболее значительные концентрации $C_{орг}$ встречаются в осадках шельфа и материкового склона, где средние содержания $C_{орг}$ в мелкоалевритовых и алевритово-глинистых илах достигают 0,33—0,35%. Количество $C_{орг}$ в тонкозернистых осадках средней и нижней частей материкового склона на глубинах 1200—2500 м составляет 0,5—0,7% $C_{орг}$ (подводный склон Новой Шотландии).

На относительно широком шельфе у п-ова Лабрадор и о-ва Ньюфаундленд, прорезанном многочисленными глубокими жёлобами — древними троговыми долинами, развиты перигляциально-морские песчано-алевритовые осадки. В зависимости от содержания в них пелитовых фракций меняется и содержание $C_{орг}$ от 0,47 до 1,41%. Характерно постепенное увеличение концентрации $C_{орг}$ в осадках от внутренних к внешним районам шельфа. В осадках внешнего края шельфа и прилегающей части материкового склона в связи с их некоторым погрубением отмечается снижение количества в них $C_{орг}$ до 0,66—0,57%. Наиболее обогащенные $C_{орг}$ осадки установлены на склонах глубоководных жёлобов, прорезающих шельф. Здесь распространены мелкоалевритовые и алевритово-пелитовые илы, содержащие до 1,5—2,5% $C_{орг}$. Илестые осадки верхней части материкового склона содержат до 0,9—1,06% $C_{орг}$. Относительно высокие содержания $C_{орг}$ в осадках подводной окраины Лабрадора и Ньюфаундленда связаны с повышенной биологической продуктивностью вод этого района, обусловленной взаимодействием теплых и холодных течений. Далее к северу атлантической окраины Северной Америки воздействие холодных вод Лабрадорского течения и пониженная биопродуктивность приводят к тому, что в осадках склона и шельфа отмечаются более низкие содержания $C_{орг}$ — 0,3—0,5%. В склоновых отложениях Канадско-Гренландского порога, где развиты главным образом крупные и мелкие алевриты, содержание $C_{орг}$ достигает 0,77—0,85%.

По данным Л. А. Захарова, содержание $C_{орг}$ в осадках подводной окраины Южной Америки (10° с. ш.—55° с. ш.) резко изменчиво и колеб-

лется обычно от следов до 3% (максимум — 5,17%) на сухой натуральный остаток (в среднем около 1,15%). Здесь, как и во многих других районах Мирового океана, картина распределения ОВ в современных осадках во многом повторяет картину размещения биомассы планктона в водах над подводной окраиной континента. Так, высокие концентрации $C_{орг}$ в осадках (более 2%) были зафиксированы на тех участках материковой окраины, в пределах которых происходят взаимодействие холодных и теплых течений, а также перемешивание речных (Амазонка, Ла-Плата) и океанических водных масс. Весьма показательны, что экстремальные содержания $C_{орг}$ (5,17%) были зафиксированы к северу от залива Рио-де-ла-Плата, где встречаются воды Бразильского и Фолклендского течений и, возможно, в какой-то степени сказывается влияние стока р. Ла-Платы. На континентальном склоне этого района распространены осадки, содержащие до 3,75% $C_{орг}$. Севернее (23° ю. ш.— 1° ю. ш.) в районах воздействия теплого Бразильского течения, воды которого характеризуются пониженной биопродуктивностью, распространены карбонатные осадки (органогенно-обломочные и хемогенные), чрезвычайно обедненные органическим материалом (0,04—0,33% $C_{орг}$). Повышенные концентрации $C_{орг}$ здесь наблюдаются только в слабокарбонатных осадках шельфа и континентального склона (до 1,5%). На участке подводной окраины между устьями рек Амазонки и Ориноко, для которого характерны терригенные пески, алевроитово-глинистые и глинистые илы, вновь появляются высокие концентрации $C_{орг}$, достигающие 2,92—3,35%. Как подчеркивает Л. А. Захаров, в шельфовых осадках Южной Америки высокие содержания ОВ необязательно связаны с тонкозернистыми разностями, но зачастую выявляются в песках и крупных алевроитах. Более того, в осадках шельфа вообще отсутствует какая-либо отчетливая корреляция между содержанием $C_{орг}$ и пелитовых фракций. Последнее обстоятельство наглядно показывает роль фитопланктона в формировании органической части осадков тропической гумидной зоны, так как если бы органический материал доставлялся только с речным стоком, он с неизбежностью концентрировался бы в тонкозернистых осадках.

Исследования ВНИРО в районах Бразильско-Гвианского и Аргентинско-Фолклендского участков южноамериканской подводной окраины (Гершанович и др., 1972) подтверждают приведенные данные. По результатам экспедиции исследовательского судна «Академик Книпович» наиболее обогащенные ОВ осадки (1,5—2% $C_{орг}$) приурочены к верхней и средней частям материкового склона, причем содержание $C_{орг}$, превышающее 1%, прослеживается на большем протяжении склона. В то же время осадки аргентинского шельфа — пески, крупные алевроиты, мелкоалевритовые илы, как правило, характеризуются более низкими содержаниями $C_{орг}$ (до 0,5—1%).

На подводной окраине у Фолклендских островов и в море Скотия шельфовые отложения, представленные гравием, песком, алевроитом, в некоторых случаях с айсберговым и ледниковым материалом, содержат 0,5—0,7% $C_{орг}$. Некоторое повышение содержания $C_{орг}$ (до 1—1,5%) наблюдается на склонах Южно-Антильского порога и в троговых долинах у о. Южная Георгия и других, где залегают более тонкие терригенные осадки (Mather, 1966).

У побережья Африки значительные количества ОВ накапливаются в осадках экваториальных районов Гвинейского залива. В нижней части материкового склона и на материковом подножии, по данным В. М. Лаврова и К. П. Савельевой (1971), в черных глинистых илах содержится до 4,8% $C_{орг}$. К югу и северу от Гвинейского залива осадки подводной окраины Западной Африки в гораздо меньшей степени обогащены ОВ.

В связи с необычайно высокой аккумуляцией ОВ, видимо, одной из самых значительных в Мировом океане, особый интерес представляют

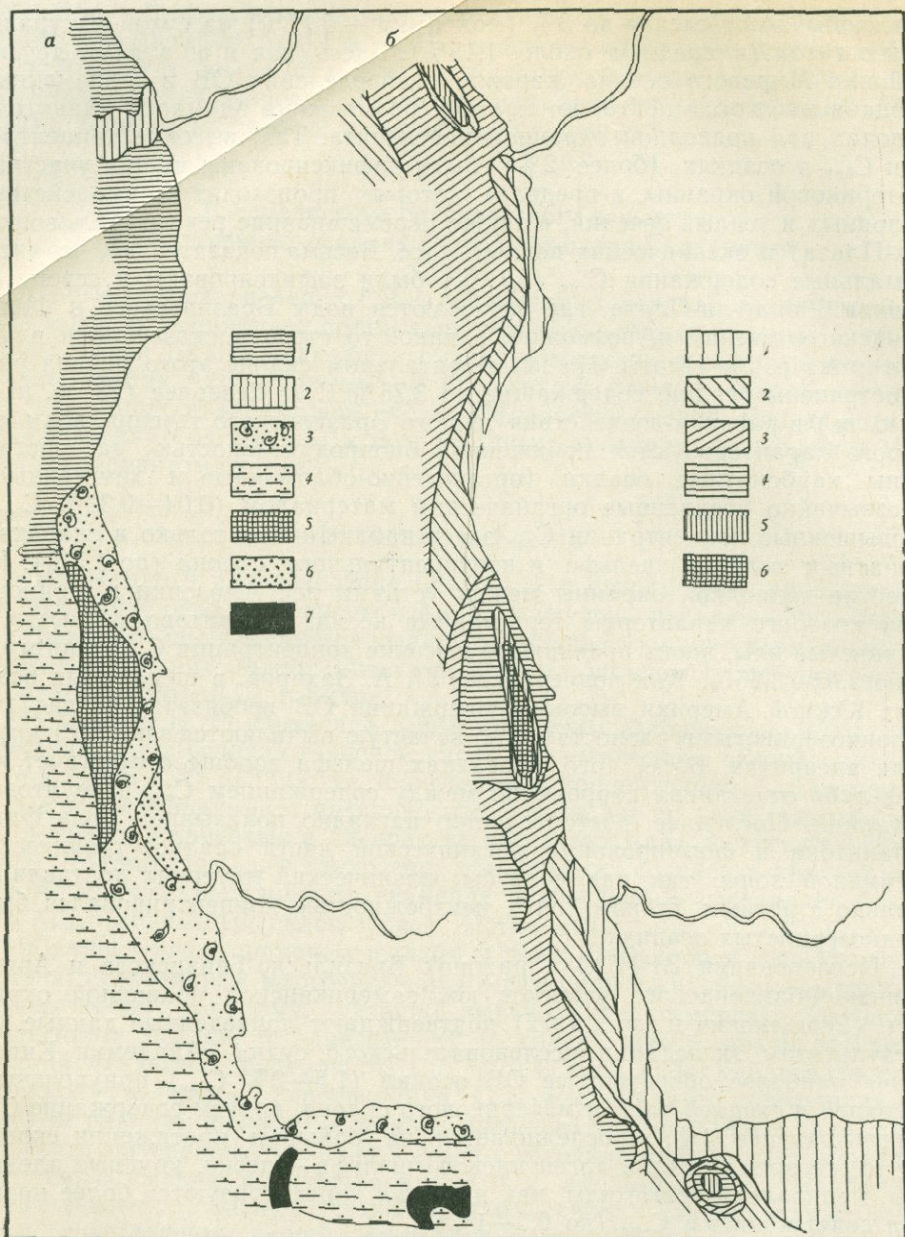


Рис. 1. Типы современных осадков подводной окраины юго-западной Африки и распределение в них $C_{орг}$

а — типы осадков: 1 — терригенные; 2 — дельтовые; 3 — карбонатные, органогенно-обломочные; 4 — карбонатные, фораминиферовые; 5 — карбонатно-кремнистые; 6 — глауконитовые; 7 — выходы древних отложений

б — содержание $C_{орг}$ (в %): 1 — менее 1; 2 — 1—2; 3 — 2—3; 4 — 3—4; 5 — 4—5; 6 — 5—6

современные осадки подводной окраины юго-западной Африки (Авилов, Гершанович, 1967, 1970; Гершанович и др., 1972). В районе экватора и к югу от него на шельфе развиты как терригенные, так и терригенно-карбонатные, карбонатные и кремнистые осадки, причем карбонатный и кремнистый материал имеет биогенное происхождение (раковинный детрит, скелеты фораминифер, створки диатомовых водорослей). Верхняя часть материкового склона занята терригенными и терригенно-кар-

бонатными осадками (фораминиферовыми), глубже терригенно-карбонатными и карбонатными (также фораминиферовыми) (рис. 1, а). На шельфе терригенные осадки располагаются в пределах гумидной зоны (севернее устья р. Конго и южнее до устья р. Кунене), терригенно-карбонатные, карбонатные и кремнистые — в пределах аридной. Показательно, что наибольшие концентрации $C_{орг}$ наблюдаются именно в последней. На участках очень высокой продуктивности фитопланктона, обусловленной интенсивным подъемом глубинных, обогащенных биогенными элементами вод в слой фотосинтеза, образуются илистые диатомовые осадки с содержанием до 30% и более аутигенной кремнекислоты и 10—20% ОВ. Океанологические условия в этом районе Бенгельского течения, направленного вдоль побережья с юга на север, нередко приводят к заморным явлениям, недостатку растворенного кислорода и массовой гибели фитопланктона и других организмов, сопровождаясь сероводородным заражением осадков и придонных вод, что еще больше усиливает накопление ОВ в осадках шельфа и прилегающей части материкового склона (Brongersma-Sanders, 1957).

Высокие концентрации ОВ характерны не только для тонких, но и для относительно грубых осадков, в которых пелитовая фракция составляет менее 10%. Осадки с малым содержанием $C_{орг}$ залегают в прибрежной части шельфа на глубинах менее 50—60 м. Они известны также на банке Агульяс у южной оконечности Африки, где преобладают фораминиферовые пески и алевриты.

Значительные концентрации ОВ отмечаются и в осадках материкового склона (см. рис. 1, б). Большинство проб осадков, взятых на склоне Ангольской и Капской котловин, показало содержание $C_{орг}$, превышающее 2%. Следует отметить, что распределение $C_{орг}$ в донных отложениях материкового склона более выдержано, чем на шельфе.

Индийский океан

Содержание ОВ в современных осадках подводных окраин материков в Индийском океане изучено меньше, чем в Атлантическом. Наибольшее число данных известно по некоторым районам у побережий восточной Африки, п-ова Индостан и Бирмы.

В шельфовых отложениях Восточной Африки содержание $C_{орг}$ не превышает 1—1,5%. Более того, на обширных участках восточноафриканского шельфа (у устья р. Лимпопо, на отмели Софала у устья р. Замбезии у Сомалийского побережья) концентрация $C_{орг}$ в осадках, как правило, колеблется от 0,08 до 0,35%. Здесь развиты терригенные пески и алевриты. Концентрации $C_{орг}$ несколько возрастают в более тонких терригенно-карбонатных осадках шельфа и материкового склона. Илистые отложения содержат здесь от 30 до 50% $CaCO_3$ и до 1,5% $C_{орг}$ (рис. 2).

Малые количества ОВ в осадках подводной окраины восточной Африки отражают невысокую биопродуктивность вод этой части Индийского океана, слабый принос речным стоком ОВ континентального происхождения.

Иная картина наблюдается у западного побережья п-ова Индостан, где характерны значительные колебания в содержании $C_{орг}$ в современных осадках от 0,2 до 10,05% (рис. 3). Наименьшие концентрации $C_{орг}$ прослеживаются в осадках внешней части шельфа у устья Инда, на плато Фифти-Фатом, у южной оконечности п-ова Индостан, а также в Камбейском заливе — 0,5—1%. Здесь залегают терригенные пески и алевриты, карбонатные ракушечные и фораминиферовые осадки, оолитовые пески. Повышенное накопление ОВ наблюдается в осадках прибрежных глубин до 60—80 м к югу от Камбейского залива в узкой зоне мелко-

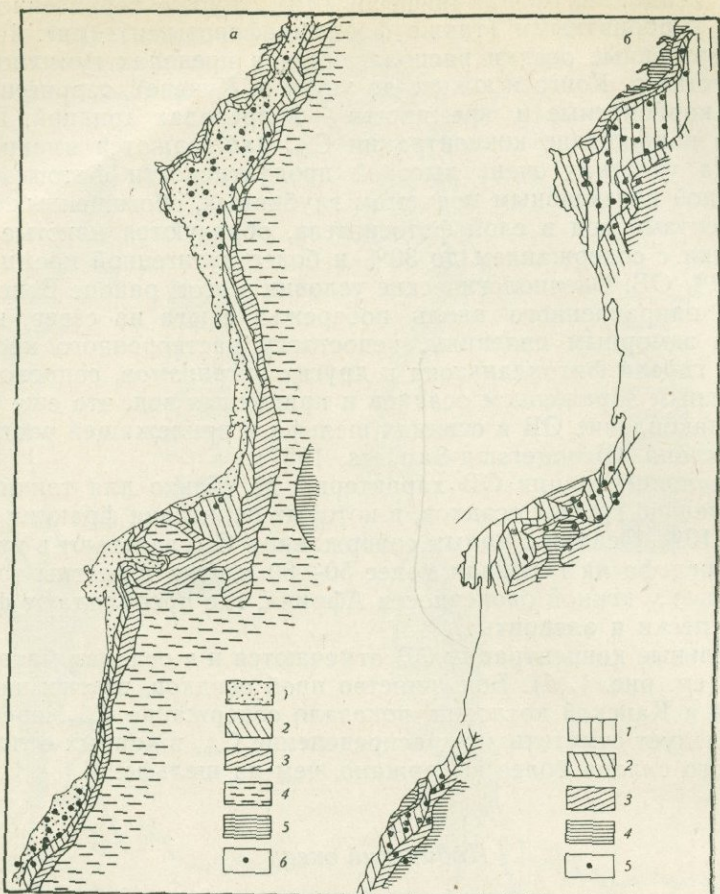


Рис. 2. Типы современных осадков подводной окраины юго-восточной Африки и распределение в них $C_{орг}$ (по материалам ВНИРО и АзчерНИРО)

Типы осадков: 1 — песок; 2 — крупный алеврит; 3 — мелкоалевритовый ил; 4 — алеврито-глинистый ил; 5 — глинистый ил; 6 — места отбора проб осадков;

6 — содержание $C_{орг}$ (в %): 1 — менее 0,2; 2 — 0,2—0,5; 3 — 0,5—1; 4 — более 1; 5 — места отбора проб осадков

алевритовых и глинистых илов с концентрацией $C_{орг}$ до 2—3%. Далее с ростом глубины на шельфе и изменением гранулометрии и фациального состава шельфовых осадков накопление $C_{орг}$ понижается. Увеличение концентрации $C_{орг}$ в осадках происходит на материковом склоне. Вблизи внешнего края шельфа в алевритовых осадках содержание $C_{орг}$ достигает 2—3%, глубже 300 м — более 3%. На некоторых же участках (напротив устья Инда, на широте п-ова Катхиявар и Камбейского залива, на широте Гоа) в тонких терригенных и терригенно-карбонатных осадках концентрация $C_{орг}$ возрастает до 5% и более. Максимальное количество $C_{орг}$ — 10,05% зафиксировано в глинистом иле на глубине 1200 м южнее впадения р. Инд (рис. 4). Очевидно столь значительные концентрации $C_{орг}$ в осадках материкового склона западного побережья п-ова Индостан связаны в первую очередь с высокой биологической продуктивностью этого района, обусловливаемой муссонной циркуляцией и подъемом глубинных вод, миграцией и захоронением $C_{орг}$ в условиях сильного кислородного дефицита, а в некоторых случаях и сероводородного заражения. По-видимому, сходным образом происходит седиментация $C_{орг}$ у восточного побережья п-ова Индостан (Lafond E., Lafond K., 1968).

В Бенгальский залив и Андаманское море впадают такие реки, как

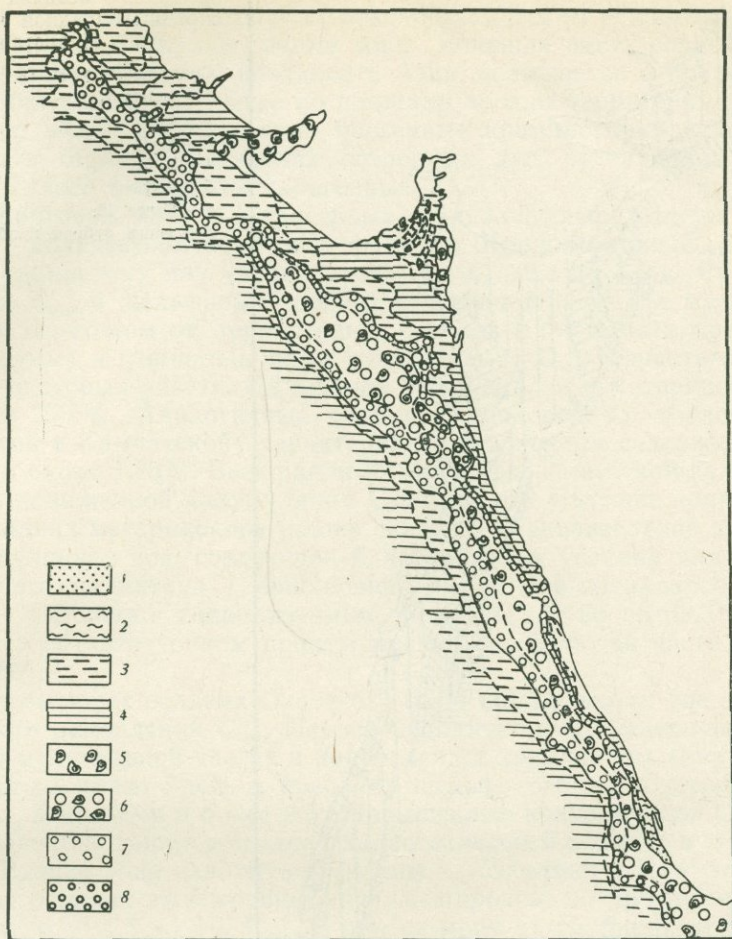


Рис. 3. Типы современных осадков подводной окраины западной части п-ова Индостан
 1 — песок; 2 — крупный алеврит; 3 — мелкоалевритовый и алеврито-глинистый ил; 4 — глинистый ил; 5 — ракушечный песок; 6 — ракушечный фораминиферовый песок; 7 — фораминиферовые, алевритовые илы; 8 — оолитовые «пески»

Ганг и Брахмапутра, Иравати, доставляющие огромные массы обломочного материала. В современную эпоху этот район характеризуется наиболее интенсивным для Мирового океана терригенным седиментогенезом. Взвешенный и коллоидальный материал осаждается не только в пределах подводной окраины континента, но и вне ее по всей акватории Бенгальского залива и далее к югу до экватора. Это определяет широкий разнос ОВ континентального происхождения. Вблизи дельты Ганга и Брахмапутры образуются пески и алевриты, в депрессиях аванделты и шельфа — илы и глинистые илы, в отдельных случаях карбонатные с содержанием $C_{орг}$ по В. Л. Спиридонову, от 0,19 до 1,84%, а на северо-востоке залива на малых глубинах до 4,61%. Высокие скорости седиментации терригенного и карбонатного материала здесь нередко затушевывают картину накопления ОВ. На глубинах материкового склона, где преобладают тонкие терригенные осадки, концентрация $C_{орг}$ возрастает до 1,2—1,9% и более.

В Андаманском море максимальное количество $C_{орг}$ (0,5—3,55%) В. Л. Спиридонов установил в тонких карбонатных осадках на глубинах материкового склона от 300 до 1100 м. Терригенные осадки содержат от 0,16 до 1,16% $C_{орг}$.

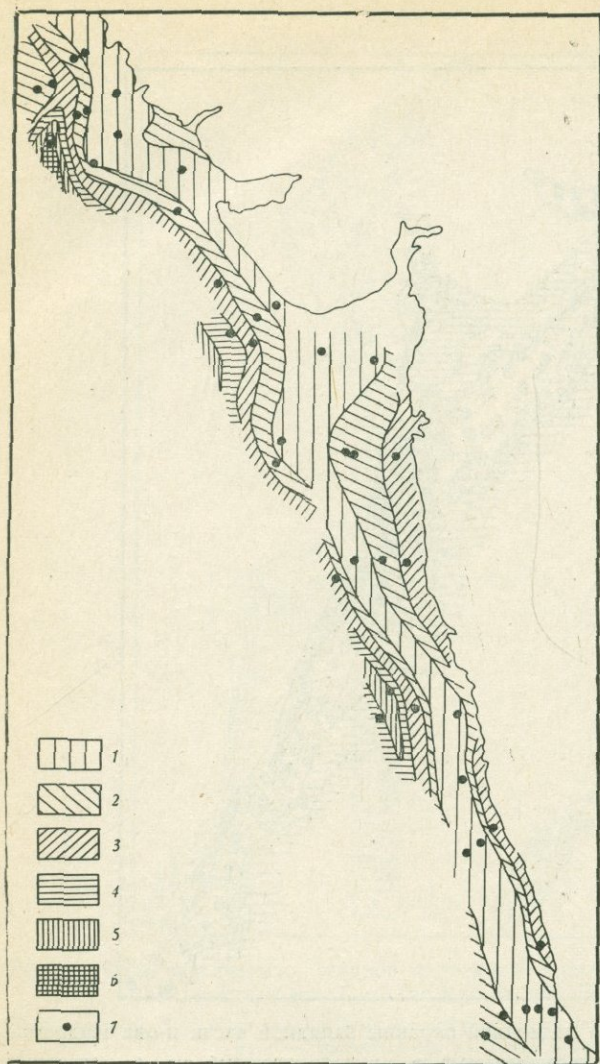


Рис. 4. Размещение Сорг в современных осадках подводной окраины западной части п-ова Индостан

Содержание Сорг (в %):

- 1 — менее 1;
- 2 — 1—2;
- 3 — 2—3;
- 4 — 3—5;
- 5 — 5—10;
- 6 — более 10;
- 7 — места отбора проб осадков

Насколько можно судить по имеющимся данным, в Бенгальском заливе и Андаманском море основное накопление ОВ в осадках подводной окраины материка не вызывает сомнений, однако здесь, видимо, несколько уменьшена доля ОВ морского происхождения. Зона повышенных концентраций ОВ захватывает и некоторые смежные океанские районы.

Тихий океан

В Тихом океане наблюдается наиболее сложное строение подводных окраин материков, что обуславливает большую неоднородность в распределении свойственных этим окраинам донных осадков и соответственно ОВ. Особенно существенны различия между западной и северной перифериями океана с системами краевых морей, островных дуг и глубоководных желобов и восточной его периферией, где почти всюду переход подводной окраины в ложе океана происходит непосредственно.

В большинстве краевых бассейнов западной и северной периферии Тихого океана наблюдаются широкие шельфы, хорошо выраженные ма-

териковые и островные склоны и глубоководные котловины. В этих бассейнах со сложным и контрастным океанологическим режимом размещаются обширные биопродуктивные зоны. Большая часть осадочного материала, поступающего с континента Азии, осаждается в пределах бассейнов, образуя значительные по площади ареалы терригенных осадков. Наряду с ними формируются биогенные кремнистые и карбонатные осадки, а в отдельных районах островных дуг, отделяющих краевые моря от Тихого океана, вулканогенные.

В Беринговом море в терригенных осадках шельфа содержание $C_{орг}$ связано с количеством пелитовой фракции. Концентрация $C_{орг}$ от песка к илу и глинистому илу увеличивается от 0,1—0,3 до 1,5%. Среднее содержание $C_{орг}$ в шельфовых осадках составляет 0,5%. На материковом склоне с переходом от терригенных осадков к биогенным кремнистым (диатомовым) и глинистым илам концентрация $C_{орг}$ возрастает до 1,5—2%, на некоторых участках в нижней части склона и материкового подножия до 2,52%. Аналогичные осадки глубоководных котловин моря (Алеутской и Камчатской) характеризуются меньшим содержанием $C_{орг}$, в среднем около 1,25%. Весь район Командорско-Алеутской дуги является зоной пониженной аккумуляции $C_{орг}$ (рис. 5). Высокие концентрации $C_{орг}$ в осадках материкового склона связаны со значительной вертикальной циркулирующей вод, создающей благоприятные условия для развития диатомового планктона (Гершанович, 1965). Повышенное содержание в составе ОВ легко гидролизуемых фракций (от 20 до 62,3%) свидетельствует об автохтонном происхождении его большей части (Бордовский, 1960).

В современных осадках Охотского моря наблюдаются две зоны максимального накопления $C_{орг}$. Первая находится в его северо-западной и северной мелководной частях и приурочена к кремнистым (диатомовым) и глинистым илам. Здесь в пределах шельфа осадки содержат свыше 1,5% $C_{орг}$, а местами и более 2%. Повышенные концентрации $C_{орг}$ (2% и более) известны также в осадках халистатической области в заливе Шелехова. Вторая зона охватывает склоны о. Сахалина и Камчатки. В диатомовых осадках этой сравнительно неширокой, но протяженной зоны установлено от 1,5 до 2% $C_{орг}$. В центре моря на глубинах от 500—1000 до 2500 м, где находится особая геоморфологическая область моря, связанная с погруженными континентальными структурами и где происходит основная аккумуляция диатомовых глинистых илов с содержанием аутигенной кремнекислоты до 40—50% и более, концентрация $C_{орг}$ понижается до 1—1,5%, а в глубоководной Курильской котловине севернее Курильских островов местами даже менее 1% (Безруков, 1960).

Как и в Беринговом море, повышенная аккумуляция ОВ связана главным образом с накоплением остатков диатомового планктона.

В осадках Японского моря количество $C_{орг}$ изменяется от 0,1 до 2,5%. В открытых областях Японского моря наибольшие концентрации $C_{орг}$ (до 2% и более) прослежены на материковом склоне в северной части моря, где залегают кремнистые (слабодиатомовые) осадки (Гершанович, 1956). В других районах материкового склона и склона Японских островов, где нет диатомовых осадков, количество $C_{орг}$, хотя и остается максимальным для моря, но не выходит за пределы 1—1,5%. Только в некоторых бухтах и заливах терригенные глинистые илы содержат до 2% $C_{орг}$.

В Восточно-Китайском море в распределении $C_{орг}$ в современных осадках выявляется два максимума. Первый располагается в коричневатых илистых осадках прибрежной части шельфа, где накапливается терригенный материал. Концентрация $C_{орг}$ здесь до 1%. Такие же концентрации установлены в тонких осадках халистатической области на севере моря. Второй максимум — до 2% $C_{орг}$ — свойствен терригенным глинистым осадкам материкового склона и узкой глубоководной впади-

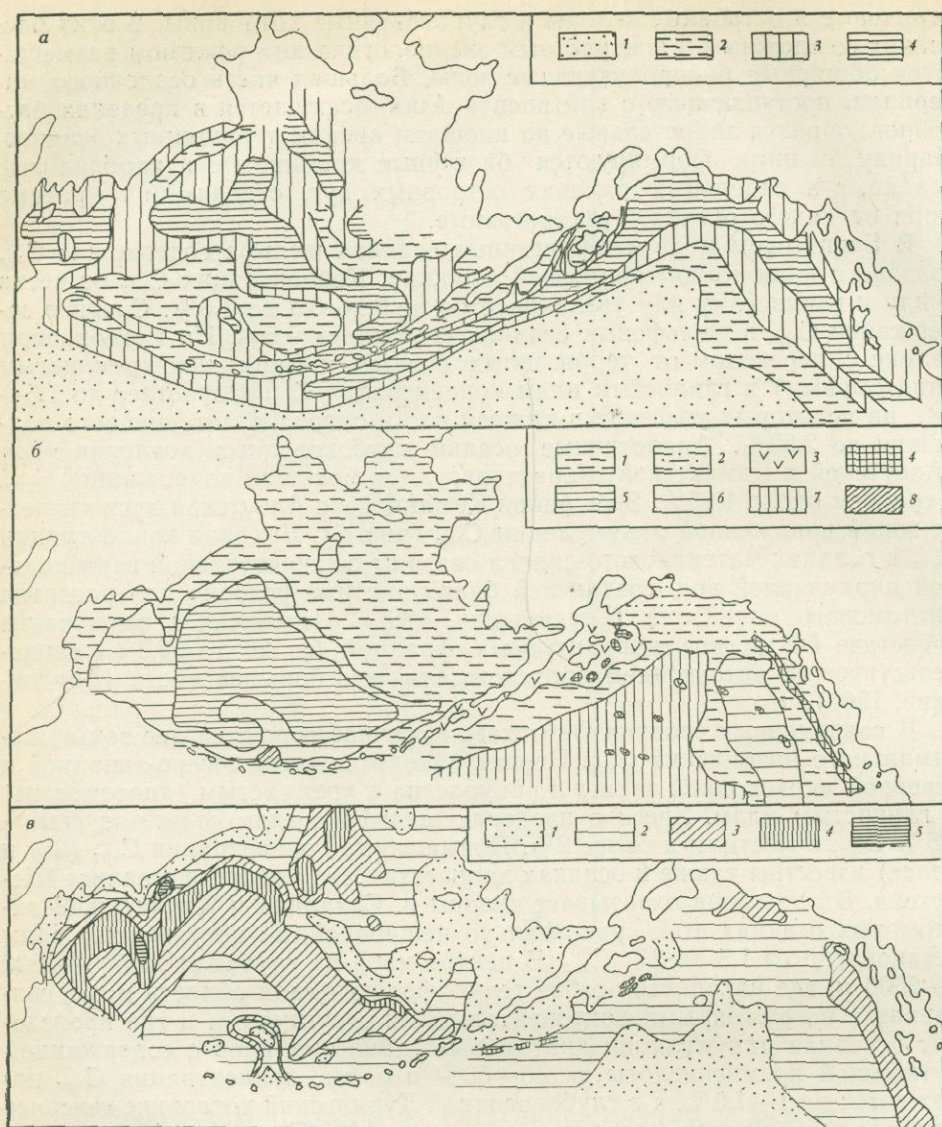


Рис. 5. Современное осадконакопление на крайнем севере Тихого океана (Берингово море и залив Аляска). По Д. Е. Гершановичу (1965)

а — скорости современного осадконакопления (в см/1000 лет): 1 — менее 1; 2 — 1—10; 3 — 10—20; 4 — более 20

б — типы современных осадков: 1 — терригенные; 2 — ледниково-морские; 3 — вулканогенные; 4 — слабокарбонатные и карбонатные (ракушечные, фораминиферовые и др.); 5 — слабокремнистые (кремне-губковые и диатомовые); 6 — кремнистые (диатомовые); 7 — глубоководные коричневые; 8 — смешанные

в — распределение $C_{орг}$ в современных осадках (в %): 1 — менее 0,5; 2 — 0,5—1; 3 — 1—1,5; 4 — 1,5—2; 5 — более 2

ны с глубиной до 2717 м. Осадки океанской периферии моря, как и во всех остальных краевых морях, характеризуются малыми концентрациями $C_{орг}$ — менее 0,5% (Гершанович, Нейман, 1964).

Далее к югу данные о накоплении ОВ в современных осадках западных подводных окраин материков в Тихом океане ограничены. В Южно-Китайском море, видимо, наблюдаются те же закономерности или близкие к ним, что и в Восточно-Китайском море (Niino, Emery, 1961).

В районе Индонезии, о-ва Новая Гвинея и Австралии более высокое содержание $C_{орг}$ — до 1% — отмечается в зонах материкового склона и подножия. Эти же концентрации констатируются на склонах Новой Зеландии и Новозеландского плато (Романкевич, 1970).

С океанической стороны восточноазиатских островных дуг и Камчатки продолжением подводных островных склонов являются склоны глубоководных желобов. Процессы накопления осадков и ОВ здесь принципиально не отличаются от процессов, характерных для океанической периферии краевых бассейнов. Узость островных шельфов, высокая подвижность вод препятствуют накоплению в их пределах тонких осадков, которые в основной своей массе аккумулируются на островных склонах и дне глубоководных желобов. Максимум накопления ОВ здесь в большей степени смещен на эти склоны. Так, тонкие осадки склона на о-ве Хоккайдо и п-ове Камчатка содержат более 1,5% $C_{орг}$ (Kato, 1956; Безруков, 1960). Подобное же распределение ОВ наблюдается в заливе Аляска (Гершанович, 1965), вдоль большей части северо-восточного участка тихоокеанской окраины Северной Америки (до 2,5% $C_{орг}$).

По исследованиям Эмери (Emery, 1960), современные осадки подводной окраины Калифорнии выделяются повышенным накоплением ОВ. Наибольшие концентрации встречены в осадках впадин бордерленда Санта-Каталина, Санта-Крус, Сан-Николае и Таннер, где содержание $C_{орг}$ доходит до 5—7% и более. Вне впадин на склоне и подножье количество $C_{орг}$ не превышает 1,5—2%. Более 1,5—2% $C_{орг}$ установлено в тонких осадках Калифорнийского залива. Вся область повышенного накопления $C_{орг}$ на материковом склоне и подножии Северной Америки образует протяженный пояс, один из наиболее широких в океане, от залива Аляска до Панамского залива. Этот пояс связан с продуктивными зонами Аляскинского и особенно Калифорнийского течений, создающими благоприятные условия для новообразования ОВ. Исследования Д. Е. Гершановича и А. И. Конохова в 1972 г. показали, что у Южной Америки основное накопление ОВ связано не только с осадками материкового склона, но и с шельфовыми осадками. Терригенные отложения залегают здесь только в прибрежной части шельфа. С ростом глубины они заменяются фораминиферовыми в районе побережья Северного Перу и диатомовыми, которые почти непрерывно простираются южнее (между 8° и 17° ю. ш.). В терригенных осадках содержание $C_{орг}$ 0,33—3,11%, в фораминиферовых — 0,33—2%. Глауконитовые осадки, развитые на материковом склоне, выделяются содержанием $C_{орг}$ до 2—3%, диатомовые до 6—10% (рис. 6).

Климатические и океанологические условия у тихоокеанского побережья Южной Америки во многом сходны с условиями юго-западной Африки. На небольшом расстоянии в зоне холодного Перуано-Чилийского течения происходит интенсивный и очень устойчивый подъем глубинных вод, создается один из наиболее значительных по новообразованию ОВ и биопродуктивности пояс прибрежных вод, в пределах которого многие донные осадки содержат до 6—10% $C_{орг}$. Интенсивное поступление остатков планктонных организмов, преимущественно створок диатомовых водорослей, приводит к образованию прибрежных диатомовых илов с большим количеством аутигенной кремнекислоты. При недостаточной концентрации кислорода в придонных водах часто возникает сероводородное заражение осадков, которое во многих случаях является не временным, а постоянным, составляя характерную черту седиментационного процесса вблизи районов перуанского побережья, где подъем глубинных вод и продукция фитопланктона максимальны.

Пояс наибольшего накопления ОВ в прибрежных тихоокеанских осадках у Южной Америки непосредственно примыкает к аридным областям Перу и Чили. На больших глубинах материкового склона, а

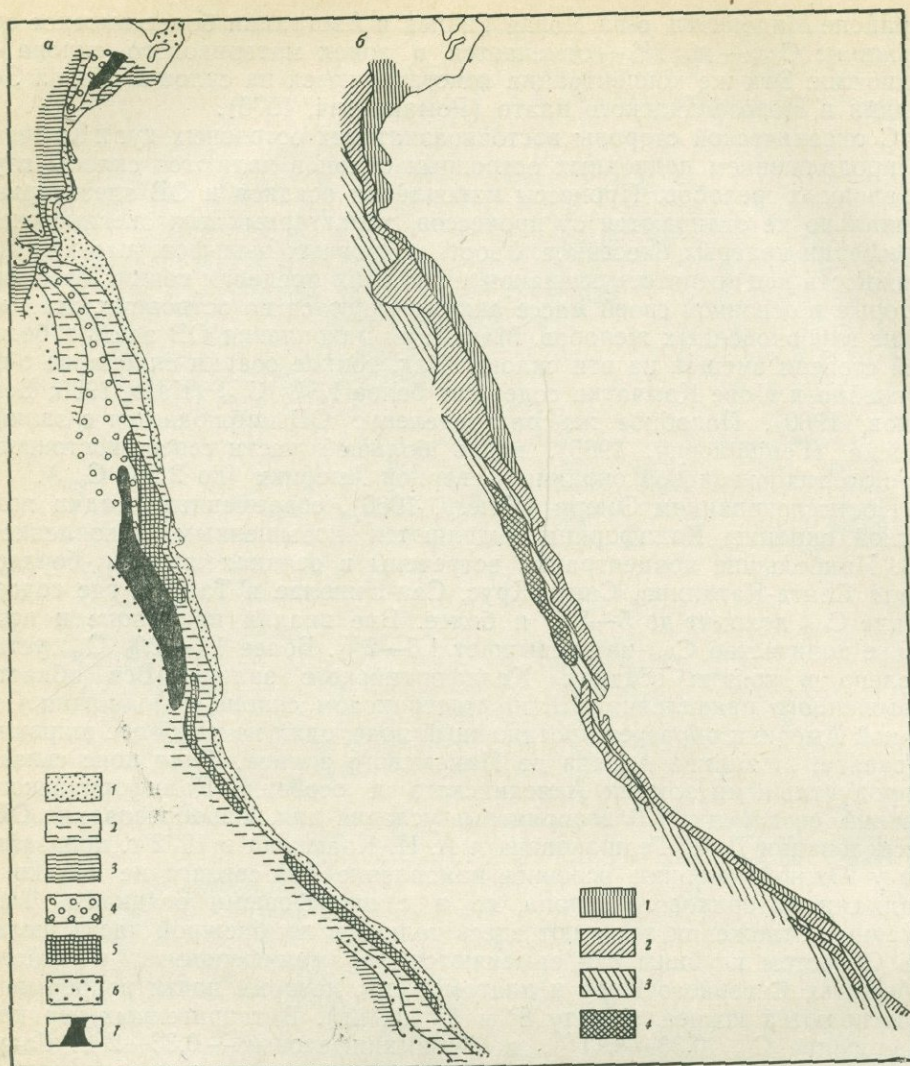


Рис. 6. Типы современных осадков подводной окраины Перу и распределение в них $C_{орг}$
 а — типы осадков: 1 — песок и крупный алеврит; 2 — мелкоалевритовый и алевритово-глинистый ил; 3 — глинистый ил; 4 — фораминиферовый «песок»; 5 — диатомовый и слабодиатомовый ил; 6 — глауконитовые осадки; 7 — выходы древних отложений
 б — содержание $C_{орг}$ (в %): 1 — менее 1; 2—1—3; 3—3—5; 4 — более 5

также склонах и дне Перуано-Чилийского глубоководного желоба аккумуляция OB в осадках хотя и повышена, но не является экстремально высокой и отвечает средним значениям для других аналогичных районов Тихого океана.

Северный Ледовитый океан

В морях Северного Ледовитого океана количество $C_{орг}$ в современных осадках изменяется в значительных пределах. Преобладающие здесь терригенные осадки могут содержать от следов до 3% и более $C_{орг}$ (Белов, Лапина, 1961; Горшкова 1957а, б, 1962). Концентрация OB обычно следует процентному содержанию пелитовой фракции, и тонкие осадки с повышенным количеством пелитовых частиц, накапливающиеся в депрессиях шельфа и желобах и на глубинах свыше 200—400 м

(Медвежинском, Ново-Земельском и др.), всегда выделяются заметным содержанием $C_{орг}$ (более 1,5%).

Высокие концентрации $C_{орг}$ установлены в осадках районов фронтальных зон, где взаимодействуют теплые и холодные воды. По-видимому, значительную роль в доставке ОВ в осадки морей Северного Ледовитого океана играет также сток рек Сибири, Аляски и Канады, дренирующих северные гумидные зоны.

Большая часть осадков материкового склона Центрального Полярного бассейна содержит от 1 до 2% $C_{орг}$, а в Чукотском море и море Бофорта иногда более 2%.

Повышенная аккумуляция ОВ типична для осадков материковых склонов в Норвежско-Гренландском бассейне, а также склонов подводных порогов, поднятий и хребтов. В илистых осадках на склоне Скандинавии количество $C_{орг}$ составляет обычно 1,5—2%, на склонах Фареро-Исландского порога 0,92—1,19%. Повышенные концентрации $C_{орг}$ известны и для Норвежского плато.

В нижней части материковых склонов и в глубоководных котловинах концентрация $C_{орг}$ снижается до 0,5—1% и менее.

Основные типы распределения органического вещества в современных осадках подводных окраин материков

Рассмотренные данные отчетливо свидетельствуют о том, что распределение ОВ в современных осадках подводных окраин материков меняется в значительных пределах. Об этом же говорят и многие обобщающие работы исследователей, изучавших как морские, так и океанские осадки (Trask, 1932; Кленова, 1948; Вебер и др., 1956; Страхов и др., 1964; Бордовский, 1964; Богданов и др., 1971 и др.). Наши исследования ОВ осадков полярных и дальневосточных морей, шельфа и материкового склона Атлантического, ряда районов Индийского и Тихого океанов показывают, что наблюдаемые различия в содержании ОВ не могут объясняться только зависимостью от гранулометрии осадков и количества пелитовых частиц. Одинаковые по гранулометрическому составу современные осадки разных районов океанской периферии могут сильно отличаться по содержанию ОВ и наоборот. Накопление ОВ, как неоднократно указывалось, тесно связано с источниками органического материала, биопродуктивностью морей и океана. Климатическая зональность, размещение важнейших течений и фронтальных зон, областей подъема глубинных вод, повышенной биопродуктивности имеют в этом отношении первостепенное значение. Роль климатических и океанологических факторов особенно значительна в тех случаях, когда мы сталкиваемся с наибольшими концентрациями ОВ в осадках. В этой связи целесообразно наметить важнейшие типы распределения ОВ в донных осадках материковых подводных окраин и проследить те факторы, которые определяют специфику каждого типа.

Первый тип распределения характерен для большинства современных осадков подводных окраин материков в ледовом, умеренном гумидном и субтропическом климатических поясах и пользуется, пожалуй, наибольшим распространением в Мировом океане. Концентрация ОВ контролируется главным образом рельефом дна, подвижностью вод и гранулометрией осадков. Максимальные содержания свойственны тонким шельфовым осадкам и осадкам материкового склона и подножия, а также перифериям глубоководных котловин краевых морей. Они, как правило, не превышают 2—3%.

Второй тип выявляется во внутриконтинентальных или глубоко вдающихся в материки морях. Здесь основное накопление ОВ в современных осадках смещено в центральные части этих морей, где нахо-

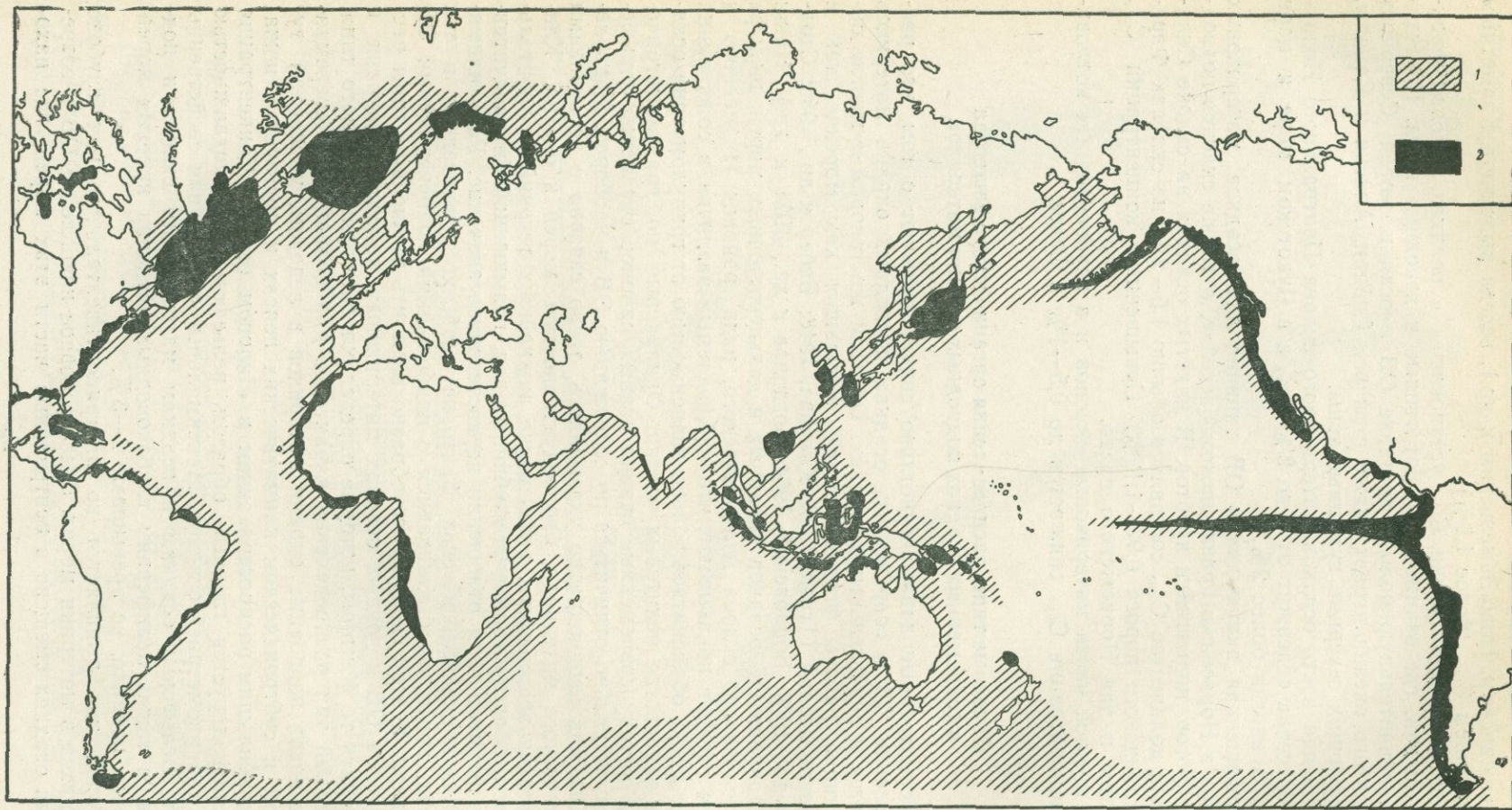


Рис. 7. Схема расположения районов повышенной биопродуктивности в Мировом океане, по Свердрупу (Swerdrup, 1955)

1 — высокая биопродуктивность; 2 — очень высокая биопродуктивность

дятся ареалы тонких осадков, связанных с обширными областями круговых течений. Концентрации ОВ достигают экстремально больших величин при наличии сероводородного заражения, как, например, в Черном море. Обычно же количество $C_{орг}$ здесь около 2—3%. Закономерности накопления ОВ в современных осадках таких морей на примере многих бассейнов СССР всесторонне разобраны Н. М. Страховым и др. (1964).

Третий тип присущ осадкам материковых подводных окраин тропического гумидного пояса (п-ов Индостан, западная Африка, Южный Китай и др.). Его отличительной особенностью является образование прибрежной зоны тонких осадков с повышенным содержанием ОВ преимущественно континентального происхождения. Большая внешняя часть шельфа и смежные глубины материкового склона заняты осадками с пониженным содержанием ОВ, глубже концентрация ОВ вновь возрастает, иногда до 3—4% $C_{орг}$ и выше. К ОВ, доставленному с суши и вынесенному подвижными водами шельфа за его пределы, добавляется ОВ, продуцированное в море, во многих случаях оно даже доминирует и обогащает не только осадки материкового склона и подножия, но и прилежащие части океанических котловин. Это особенно хорошо прослеживается в Центральной Атлантике и на севере Индийского океана.

Наконец, четвертый тип — это тип с максимальным накоплением ОВ в современных осадках материковых подводных окраин. Он закономерно располагается в зонах холодных, так называемых восточных пограничных течений в океанах (Бенгальского, Перуанско-Чилийского, в меньшей степени Калифорнийского, Канарского), связан с подъемом глубинных вод и областями наибольшей биопродуктивности. Примыкая к побережью аридных областей континентов, подводные окраины характеризуются донными осадками, которые формируются без участия речного стока. ОВ в осадках полностью образуется в океане. Его накопление происходит в масштабах, сопоставимых в известной степени с накоплением терригенных, иногда и карбонатных компонентов осадков, а содержание достигает 15—20% и более, т. е. $\frac{1}{8}$ или даже $\frac{1}{5}$ от массы осадка. Таким образом, в океане имеются районы, где идет интенсивная аккумуляция сапропелевого материала. Эта аккумуляция происходит в открытых областях подводных окраин, отвечая определенным климатическим и океанологическим условиям, создаваемым геоморфологией и распределением континентов, атмосферной и океанической циркуляцией (рис. 7). Изучение особенностей геохимии ОВ современных осадков в подобных высокопродуктивных районах восточных пограничных течений и устойчивого подъема глубинных вод представляет исключительный интерес и заслуживает самого пристального внимания.

Количество органического вещества в современных осадках подводных окраин материков

Накопление ОВ в осадках океана тесно связано со скоростью накопления донных осадков и мощностью осадочного слоя. Известно, что повышенная мощность слоя неконсолидированных или слабо консолидированных осадков на дне океана достаточно четко локализована и наблюдается главным образом в сравнительно узкой полосе по периферии океана, где располагаются шельф, материковый склон и материковое подножие. Занимая относительно небольшую площадь, примерно $\frac{1}{5}$ от всей площади океана, подводная окраина материков сосредоточивает главную массу осадочного материала в океане, является его основным «накопителем» или «вместилищем». По геофизи-

ческим данным мощность осадочного слоя на шельфе и материковом склоне достигает многих километров, иногда 10 км и более. Весьма значительной остается эта мощность и на материковом подножии, причем для неконсолидированных осадков она максимальна для материкового склона и подножия. Велика мощность осадочного слоя в глубоководных котловинах краевых морей, где она нередко составляет 3—4 км. В то же время вне подводных окраин материков большая часть районов Мирового океана характеризуется малой мощностью осадочного слоя — от нескольких сот метров до 1 км. Естественно, что в некоторых районах дна океана в зависимости от геолого-тектонических условий приведенные различия в величине мощности осадочного слоя не всегда строго выдерживаются, однако как общая закономерность они выявляются достаточно определенно (Деменицкая, 1967; Белоусов, 1968; Орленок, 1971) и свидетельствуют о разном порядке осадочной аккумуляции на периферии и в центре океана.

Такое заключение с достаточной очевидностью вытекает и из анализа темпа современного осадкообразования в Мировом океане. Большое число работ говорит о том, что в течение голоцена, когда в режиме океана и седиментационных условиях не было существенных изменений, т. е. за 10^4 лет, на дне океана накапливался слой от нескольких метров (в редких случаях больше) до 1 см. Метровые мощности осадков известны для шельфа, особенно его депрессий, большинства районов материкового склона, где происходит осадочная аккумуляция, а также материкового подножия. На дне океанских котловин, на многих океанских поднятиях, за рядом исключений, голоценовый осадочный слой очень тонок. Его мощность, как правило, составляет несколько сантиметров, иногда до десятка сантиметров. В отдельных случаях она не достигает и 1 см (в районах накопления «красной океанической глины»).

Эти обстоятельства нельзя не принимать во внимание при оценке масштабов накопления ОВ в океанских осадках. Если бы аккумуляция ОВ в донных осадках проходила бы в океане более или менее равномерно и приводила бы к примерно сходному его содержанию (а мы знаем, что это заведомо не так), то и тогда в осадочном покрове подводных окраин материков должна была бы концентрироваться большая часть всего ОВ, поступающего на дно и захороняющегося в ходе седиментационного процесса. Учитывая же отмеченные различия в процентном содержании ОВ в донных осадках подводной окраины материков и центральных областей океана, мы вправе говорить вообще о разном порядке аккумуляции ОВ на периферии и в центре океана (рис. 8). Таблица при всей условности сделанных подсчетов подтверждает такое заключение на примере голоценового осадочного слоя.

Таблица хорошо иллюстрирует особое место материкового склона и материкового подножия в накоплении ОВ в современных осадках. Эти осадки содержат ОВ, продуцированное непосредственно в пределах

Накопление $C_{орг}$ в современных осадках Мирового океана

Геоморфологические зоны дна океана	Площадь, км ²	Средняя мощность голоценового слоя (Q_4), м	Среднее содержание $C_{орг}$, %	Содержание $C_{орг}$, т
Шельф	$26,7 \cdot 10^6$	0,8	0,7	$22,4 \cdot 10^{10}$
Материковый склон и подножие	$76,5 \cdot 10^6$	1,5	1,3	$195,0 \cdot 10^{10}$
Ложе океана	$257,0 \cdot 10^6$	0,05	0,3	$5,4 \cdot 10^{10}$
			Всего	$222,8 \cdot 10^{10}$

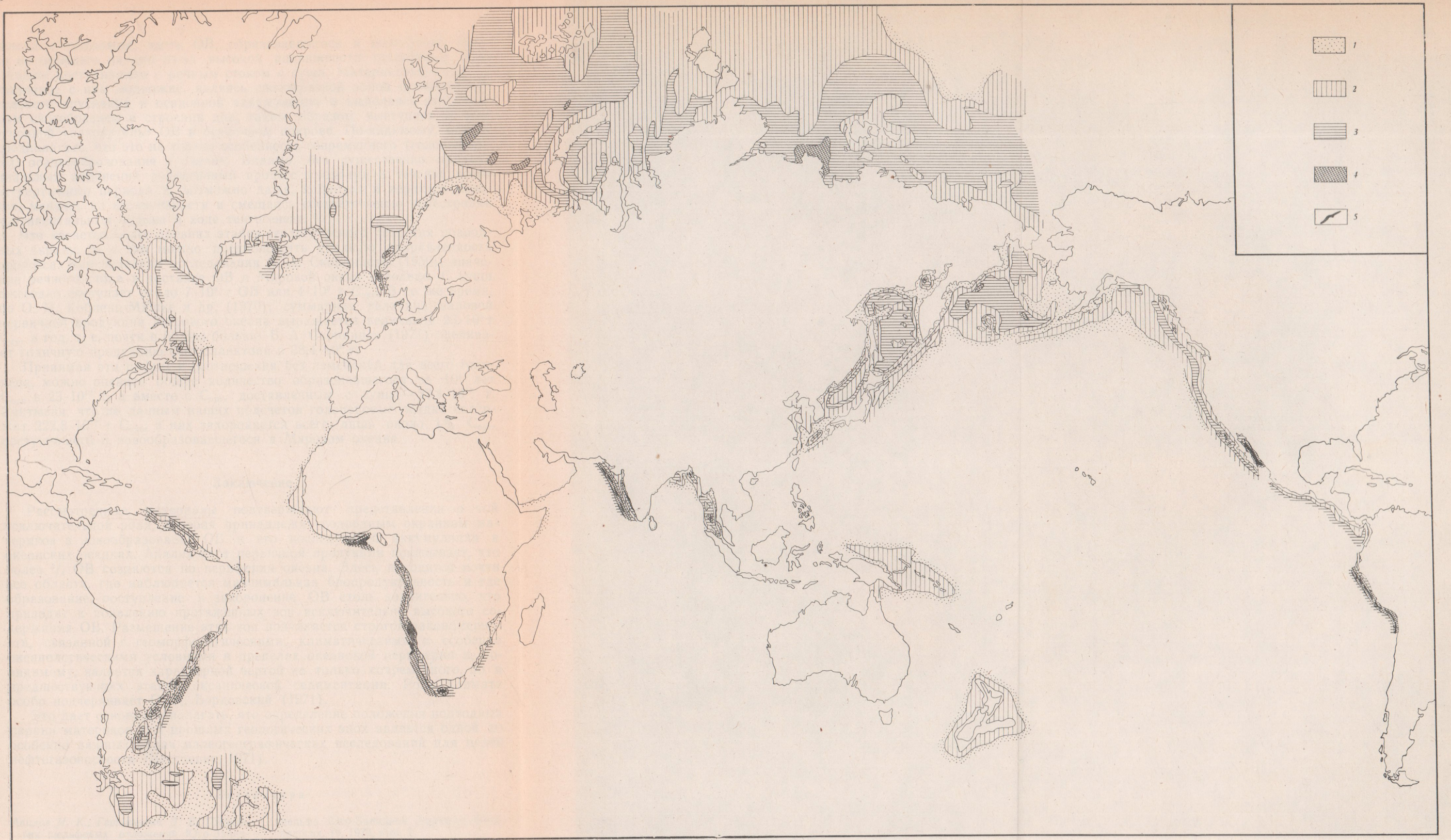


Рис. 8. Содержание C_{org} в современных осадках подводных окраин материков (в %)

1 — менее 0,5; 2 — 0,5—1; 3 — 1—2; 4 — 2—3; 5 — более 3

склона и подножия, часть ОВ, образовавшегося в шельфовой зоне, но не осевшего на дно из-за высокой подвижности шельфовых вод, а также поступившего с речным стоком с суши. Материковый склон и связанное с ним подножие, являясь своеобразной зоной приконтинентального опускания и осадочной аккумуляции и выделяясь структурным своеобразием в строении дна, таким образом выступает и как основной «накопитель» ОВ в осадочном покрове. По-видимому, можно предполагать, что это не только особенность современного (голоценового) осадкообразования в океане. Видимо, без существенно принципиальных изменений аналогичный процесс проходил в течение всего четвертичного периода и, возможно даже, кайнозоя и верхнего мезозоя, меняясь по интенсивности и смещаясь соответственно перестройке континентальных окраин в ходе тектогенеза.

Что касается более древних этапов геологического развития подводных окраин, то и там можно предположить сходную направленность процесса. Как показали исследования Б. А. Скопинцева (1950), значение речного стока в доставке ОВ в Мировой океан невелико. С суши ежегодно поступает около $7 \cdot 10^8$ т ОВ или $4 \cdot 10^8$ т $S_{орг}$. В то же время, по О. И. Кобленц-Мишке и др. (1970), суммарная величина валовой первичной продукции Мирового океана выражается величиной $23 \cdot 10^9$ т $S_{орг}$ в год, т. е. почти в 60 раз больше. Б. А. Скопинцев (1971) оценивает годовую продукцию фитопланктона в $38,4 \cdot 10^9$ т.

Принимая эти цифры и соотношения без изменений для всего голоцена, можно оценить общее количество образовавшегося за 10^4 лет $S_{орг}$ в $23 \cdot 10^{13}$ т, а вместе с $S_{орг}$, доставленным с суши, — $23,4 \cdot 10^{13}$ т. Учитывая, что по данным наших подсчетов голоценовые осадки содержат $222,8 \cdot 10^{10}$ т $S_{орг}$, в них захороняется всего лишь около 1% $S_{орг}$ поступившего и новообразовавшегося в Мировом океане.

Заключение

Рассмотренные материалы подтверждают представления о той исключительной роли, которая принадлежит подводным окраинам материков в новообразовании ОВ и его последующей аккумуляции в океанских осадках. Анализ карт первичной продукции показывает, что более $\frac{2}{3}$ ОВ создаются по периферии океана. Здесь находятся почти все области, где наблюдается максимальная биопродуктивность и где образование, поступление и захоронение ОВ столь значительно, что приводит к появлению протяженных зон исключительно высокого содержания ОВ. Размещение этих зон подчиняется строгой закономерности, связанной с геоморфологическими, климатическими и особенно океанологическими условиями в пределах океанской периферии и, по-видимому, является характерной чертой не только современного, но и предшествующих этапов океанической седиментации. Роль климата особо подчеркивает О. К. Бордовский (1971).

Это дает основание полагать, что определение положения подводных окраин материков для прошлых геологических эпох является одной из особенно важных задач палеогеографических исследований для целей нефтегазоносности (Вассоевич, 1971).

Литература

- Авилов И. К., Гершанович Д. Е. Литология шельфовых отложений Юго-Западной Африки и Патагонии. — Бюлл. МОИП, отд. геол., вып. 4, 1967.
- Авилов И. К., Гершанович Д. Е. Исследование рельефа и донных отложений шельфа Юго-Западной Африки. — Океанология, 10, 1970, вып. 2.
- Безруков П. Л. Донные отложения Охотского моря. Труды Ин-та океанологии, 32, 1960.
- Белов Н. А., Лапина Н. Н. Донные отло-

- жения Арктического бассейна. Л., изд-во «Морской транспорт», 1961.
- Белоусов В. В.* Земная кора и верхняя мантия океанов. М., «Наука», 1968.
- Бордовский О. К.* Органическое вещество современных осадков Берингова моря.— Труды Ин-та океанологии, 17, 1960.
- Бордовский О. К.* Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра», 1964.
- Бордовский О. К.* Роль климатического фактора в накоплении органического вещества в океанических осадках.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Романкевич Е. А.* Органическое вещество взвесей и донных осадков морей и океанов.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Вассоевич Н. Б.* Значение изучения органического вещества в современных и ископаемых осадках.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков», М., «Наука», 1971.
- Вебер В. В., Гинзбург-Карагичева Т. Л.* и др. Накопление и преобразование органических веществ в современных осадках. М., Гостоптехиздат, 1956.
- Вебер В. В., Горская А. И., Глебовская Е. А.* Битуминообразование в четвертичных осадках и генезис нефти. М., Гостоптехиздат, 1960.
- Вихренко Н. М.* Органическое вещество в поверхностном слое осадков северной части Атлантического океана.— Труды Ин-та океанологии, 38, 1964.
- Вихренко Н. М., Флоровская В. Н.* Преобразование органического вещества в осадках Атлантического океана.— Тезисы докл. II Междунар. океанограф. конгр. М., «Наука», 1966.
- Гершанович Д. Е.* Кремнекислота, карбонат кальция и органический углерод в глубоководных отложениях Японского моря.— Труды ГОИН, вып. 31 (43), 1956.
- Гершанович Д. Е., Нейман А. А.* Донные отложения и донная фауна Восточно-Китайского моря.— Океанология, 4, 1964, вып. 6.
- Гершанович Д. Е.* Новые данные о накоплении органического вещества в современных осадках Крайнего севера Тихого океана.— Океанология, 5, 1965, вып. 2.
- Гершанович Д. Е., Авилов И. К., Зарыхин И. П.* Донные осадки подводных окраин материков в Южной Атлантике.— Труды ВНИРО, 75, 1972, вып. 1.
- Горшкова Т. И.* Органическое вещество и карбонаты в осадках Баренцева моря.— Труды ПИНРО, вып. X, 1957а.
- Горшкова Т. И.* Осадки Карского моря.— Труды Всесоюз. гидробиол. об-ва, 8, 1957б.
- Горшкова Т. И.* Органическое вещество в осадках Норвежского моря и условия его накопления.— Труды ВНИРО, 46, 1962.
- Деменцикая Р. М.* Кора и мантия Земли. М., «Недра», 1967.
- Кленова М. В.* Геология моря. М., «Учпедгиз», 1948.
- Кобленц-Мишке О. И., Волковинский В. В., Кабанова Ю. Т.* Первичная продукция планктона Мирового океана.— В сб. «Программа и методика изучения биогеоценозов водной среды. М., «Наука», 1970.
- Лавров В. М., Савельева К. П.* Глубоководные осадки Гвинейской котловины.— Океанология, 11, 1971, вып. 4.
- Орленок В. В.* Строение и мощность осадков Атлантического океана по сейсмическим данным.— В сб. «Условия седиментации в Атлантическом океане». М., «Наука», 1971.
- Романкевич Е. А.* Органическое вещество в осадках.— В сб. «Осадкообразование в Тихом океане», т. 2. М., «Наука», 1970.
- Романкевич Е. А., Урбанович И. М.* Органическое вещество (азот, углеводы) во взвеси, донных осадках и иловой воде Перуано-Чилийского района.— Труды Ин-та океанологии, 89, 1971.
- Скопинцев Б. А.* Органическое вещество в природных водах (водный гумус).— Труды ГОИН, вып. 17 (29), 1950.
- Скопинцев Б. А.* Современные достижения в изучении органического вещества вод океанов.— Океанология, 11, 1971, вып. 6.
- Страхов Н. М., Бродская Н. Г., Князева Л. М., Разживина А. Н., Ратеев М. А., Сапожников Д. Г., Шишова Е. С.* Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1964.
- Arrhenius G.* Sediments cores from the East Pacific.— Report Swed. Deep-Sea Exped., 1947—1948, 5, pt. 1, 1952.
- Arrhenius G.* Pelagic sediments.— In «The Sea», 3, 1963.
- Brongersma-Sanders M.* Mass mortality in the Sea.— Mem. Geol. Soc. Amer., 1, 1957.
- Emery K. O.* The Sea off Southern California. London—N. Y., John Wiley and Sons, 1960.
- Kato K.* Chemical investigations on marine humus in bottom sediments.— Mem. Fac. Fish. Hokkaido Univ., 4, 1956, N 2.
- Lafond E. C., Lafond K. G.* Studies of oceanic circulation in the Bay of Bengal. Symposium on Indian Ocean.— Bull. Nat. Inst. Sci. India, pt. 1, 1968, N 38.
- Mather T.* The deep-sea sediments of the Drake passage and Scotia Sea. Dept Geol. Florida State Univ. Contrib., 1966, N 15.
- Niino H., Emery K. O.* Sediments of shallow portions of East China Sea and South China Sea.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1961, 72, 1961, N 5.
- Trask P. D.* Origin and environment of source sediments of petroleum.— Houston, 1932.
- Van Andel T. H. and Shor G. G.* Marine geology of the Gulf of California.— Mem. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 3, 1964.
- Swedrup H. V.* The place of physical oceanography in oceanographic research.— J. Marine Res., 14, 1955, N 4.

*С. Г. Неручев, Г. М. Парпарова, Е. А. Рогозина, С. С. Филатов,
С. Н. Белецкая, А. В. Жукова, Е. М. Файзуллина,
И. А. Шакс, И. А. Зеличенко,
Л. С. Беляева, А. И. Шапиро, Г. М. Сырова, Ю. М. Шуменкова*

О НОВОЙ КЛАССИФИКАЦИИ, ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ И КАТАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЯХ ПЛАНКТОНОГЕННОГО (САПРОПЕЛЕВОГО) РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Планктоногенное (сапропелевое) органическое вещество (ОВ) весьма широко распространено в природе. Оно составляет, за исключением прибрежных участков, основу ОВ современных морских и океанических осадков, является единственным типом ОВ в древних, додевонских, отложениях; весьма широко распространено и в более молодых морских отложениях от девона до неогена.

Вместе с тем геохимические закономерности состава и преобразования осадков на последовательных стадиях литогенеза изучены несравненно хуже, чем гумусового ОВ угленосных фаций.

Вследствие особой важности сапропелевого ОВ как источника для образования нефти и газа, во ВНИГРИ проведены многолетние обширные геохимические исследования, позволяющие осветить в основных чертах вопросы классификации, формирования состава и закономерности преобразования планктоногенного сапропелевого ОВ на всем пути литогенеза пород.

Основы генетической классификации сапропланктонитового органического вещества пород

Природа рассеянного органического вещества (РОВ) только в последнее десятилетие стала предметом специальных исследований. Этому способствовали работы по изучению вещественного состава и классификации сапропелевых углей и горючих сланцев (Гинзбург, 1962, 1964; Гинзбург, Богданов, 1968 и др.), а также РОВ пород (Успенский, 1957; Успенский и др., 1958; Парпарова, 1963, 1966, 1968; Нестеров, 1966; Войцеховская, 1968, 1971 и др.). Особо следует выделить работы В. А. Успенского, послужившие основой для исследований по классификации РОВ. Однако все существующие до сих пор классификации были основаны на каком-то одном его свойстве (исходном материале, химическом составе или химико-углепетрографических особенностях). В нашу задачу входило дать генетическую классификацию, учитывающую исходный материал, условия формирования ОВ в осадках и в то же время охватывающую как концентрированные, так и рассеянные формы ОВ. Существенные различия, выявленные в результате исследований последних лет в составе концентрированного и рассеянного ОВ, а также неоднородность внутри его отдельных генетических типов привели нас к необходимости разработки новой систематики ОВ на комплексной биоценозной, фациально-диагенетической, петрографической и химической основе.

Исходя из условий образования сапропелевое ОВ представлялось до последнего времени достаточно однородным и не дифференцировалось, хотя спектр его концентраций в породах, особенности fossilization, исходный органический материал и химический состав испытывают широкие изменения в зависимости от таких факторов, как палеогеографическая обстановка, характер геохимических фаций в диагенезе, биоценоз организмов в среде седиментации и т. д.

Большое разнообразие в составе сапропелевого ОВ, значительное отличие «классических» высококонцентрированных сапропелитов континентальных водоемов от такого же по основному исходному материалу РОВ морских и океанических осадков привело Н. Б. Вассоевича (Вассоевич и др., 1971) к выводу, что последнее следует называть не сапропелевым, а только «сапроидным». Следует согласиться, что термин «сапропелевое органическое вещество», примененный первоначально Г. Потонье к узко ограниченным фаціальным условиям, действительно трудно распространить на весьма широкий фаціальный спектр планктоногенного РОВ осадочных пород, главным образом морского генезиса.

С учетом этого для обозначения всего спектра достаточно неоднородного планктоногенного (сапропелевого) ОВ нами предлагается новый термин «сапропланктонитовое органическое вещество», отражающий планктонные условия обитания организмов —

Таблица 1

Схема классификации микрокомпонентов сапропланктонитового и бентоситового органического вещества

Группы	Подгруппы		Классы	
	по сохранности структуры и концентрациям ОВ		по вещественно-петрографическому составу	
	Сорг. ан. более 0,6%	Сорг. ан. менее 0,6%	Сорг. ан. более 0,6%	Сорг. ан. менее 0,6%
по образованию из растительного или животного исходного материала				
1. Фитопланктонит. Микрокомпоненты, образовавшиеся из планктонных растительных остатков и продуктов их разложения с повышенным содержанием липидов	Талломофитопланктонит		Талломоальгинит (ТА)	
	коллофитопланктонит	оксисорбоколлофитопланктонит	коллоальгинит (КА)	оксисорбоколлоальгинит (ОСКА)
2. Зоопланктонит. Микрокомпоненты, образовавшиеся преимущественно из планктонных животных организмов и продуктов их разложения с повышенным содержанием меланоидинов	Зоопланктонит		Хитинит (Х)	
	коллозоопланктонит	оксисорбоколлозоопланктонит	коллохитинит (КХ)	оксисорбоколлохитинит (ОСКХ)
3. Микстопланктонит. Микрокомпоненты, образовавшиеся из смеси продуктов разложения планктонных растительных и животных остатков	коллозоофитопланктонит	оксисорбоколлозоофитопланктонит	хитинитокolloальгинит (ХКА)	оксисорбохитинитокolloальгинит (ОСКХА)
	коллофитозоопланктонит	оксисорбоколлофитозоопланктонит	коллоальгинитохитинит (КАХ)	оксисорбоколлоальгинитохитинит (ОСКАХ)
4. Фитобентосит. Микрокомпоненты, образовавшиеся из донной растительности и продуктов ее разложения преимущественно целлюлозного и лигнинно-целлюлозного состава	Телофитобентосит		псевдовитринит (PVi) псевдофузинит (PF) псевдолейптинит (PL)	
	коллофитобентосит	оксисорбоколлофитобентосит	коллопсевдовитринит (KPVt) коллопсевдофузинит (KPF) коллопсевдолейптинит? (KPL)	оксисорбоколлопсевдовитринит (ОСКPVt) оксисорбоколлопсевдофузинит? (ОСКPF) оксисорбоколлопсевдолейптинит? (ОСКPL)

основных продуцентов ископаемого ОВ — и сохраняющий традиционную часть названия, общепринятую для обозначения ОВ класса собственно сапропелитов.

Кроме того, фоссилизирующиеся органические остатки донных организмов, главным образом растительных, предлагается выделить под названием «бентоситового органического вещества».

В основу наших генетических суждений при построении классификации положен преобладающий микрокомпонентный состав ОВ, имеющий определенные химические особенности. При этом для обозначения микрокомпонентов сапропланктонитового и бентоситового ОВ предлагается новая номенклатура, отражающая основные факторы его формирования и вместе с тем характеризующая вещественно-петрографический состав ОВ (табл. 1).

Основные классификационные подразделения и принципы их выделения приведены в табл. 2. Все сапропланктонитовое ОВ отнесено к группе сапропланктонита, характеризующейся преимущественно планктонной природой исходного материала, состоящего в основном из простейших растительных и животных организмов.

Группа сапропланктонитов подразделяется на две основные подгруппы по следующим признакам:

1) по преобладающим организмам — на сапрофитопланктониты и сапрозоопланктониты, а также подгруппы смешанного состава; на примере современных осадков установлено, что фитопланктон и в меньшей степени зоопланктон являются основными продуцентами ископаемого ОВ;

2) по фаціальным условиям обитания исходных организмов и фоссильности ОВ — на сапролимнопланктониты (сапропелевые угли, реже горючие сланцы и рассеянные разности ОВ континентального лимнического генезиса) и сапропелагиопланктониты (образования открытого моря за пределами литоральной зоны; к ним относится вся основная масса РОВ субаквальных отложений и большая часть горючих сланцев).

По составу исходного материала подгруппа сапропелагиопланктонитов включает сапрозоофитопланктониты и сапрофитозоопланктониты (типичные для мелководных зон с глубиной до 100—200 м), сапрофитозоопланктониты и сапрозоопланктониты (характерные для умеренных глубин 200—500 м). Сапролимнопланктониты представлены в основном сапрофитопланктонитами или сапрозоофитопланктонитами, поскольку присутствие продуктов разложения зоопланктона в сапропелевых углях, горючих сланцах и РОВ из континентальных осадков не доказано либо проблематично.

Основной единицей предлагаемой классификационной схемы является генетический класс. Под генетическим классом понимается ОВ определенного микрокомпонентного состава, обусловленного природой исходных организмов, фаціальными условиями накопления и степенью диагенетического преобразования ОВ, обладающее на разных стадиях катагенеза характерными оптическими свойствами и химическим составом.

С учетом этих признаков для высококонцентрированных разностей сапропланктонитов ($C_{орг}$ более кларка) выделены три генетических класса — F_0 , F_1 и F_2 .

Класс F_0 объединяет угли и горючие сланцы, содержащие от 50 до 100% талломофитопланктонита (см. табл. 2). ОВ класса F_0 относится к подгруппе сапролимнопланктонитов (угли, реже сланцы) и сапропелагиопланктонитов (в основном сланцы) и представлено преимущественно мелководными образованиями (большей частью продукты разложения фитопланктона).

Предварительная схема генетической классификации сапропланктонитового органического вещества

Группа по исходному ОВ и условиям организмов оби- тания	Подгруппы		Классы по основным микрокомпонентам с учетом степени диагенетической окисленности ОВ		
	по преобладающим организмам	по фаціальным условиям накопления	Для высококонцентрированных разностей ОВ (Сорг более 0,6%) преимущественно из глини- стых пород и горючих сланцев	Для низкоконцентрированных разностей ОВ (Сорг менее 0,6%) преимущественно из глинисто-карбонатных и карбонатных пород	
Сапропланкто- нита	Сапрофитопланк- тонита	Мелководные, в част- ности, мелководно-мор- ские лагунные и озер- ные отложения (глу- бина до 200 м)	Сапролимнопланктони- ты, в частности, неко- торые разности сапро- пелевых углей	F ₀ * (угли и горючие сланцы класса собственно сапропелитов) — 50—100% талломифитопланктонита (талломальгинита ТА) или коллофитопланктонита (коллоальгинита КА), остальные микрокомпоненты (0—50%) — группы витринита Vt, фюзинита F, лейптинита L и др.	OF — 75—100% оксисорбоколлофитопланктонита (оксисорбоколлоальгинита ОСКА), оксисорбоколлозоопланктонита (оксисорбоколлохитинита ОСКХ), оксисорбоколлозоофитопланктонита (оксисорбохитинитоколлоальгинита ОСХКА) или оксисорбоколлоальгинитохитинита ОСКАХ), остальные микрокомпоненты (0—25%) — подгруппы талломифитопланктонита (талломальгинита ТА), зоопланктонита (хитинит), телофитобентосита (псевдовитринита PVt, псевдолейптинита PL, псевдофюзинита PF) и др.
	Сапрозоофито- планктонита			F ₁ — 75—100% коллофитопланктонита (коллоальгинита КА) или коллозоофитопланктонита (хитинито-коллоальгинита ХКА), остальные микрокомпоненты (0—25%) — группы витринита Vt, подгруппы телофитобентосита (псевдовитринита PVt, псевдофюзинита PF, псевдолейптинита PL), талломифитопланктонита (талломальгинита ТА) (в частности, горючие сланцы с содержанием коллоальгинита от 75 до 100%)	
	Сапрофитозоо- планктонита	Умеренно глубоковод- ные отложения (глу- бина 200—500 м)	Сапропелагиспланкто- ниты	F ₂ — 75—100% коллозоопланктонита (коллохитинита КХ) или коллофитозоопланктонита (коллоальгинитохитинита КАХ), остальные микрокомпоненты подгруппы зоопланктонита (хитинит — X), телофитобентосита (псевдовитринит PVt, псевдофюзинит PF, псевдолейптинит PL) и др. от 0 до 25%	
	Сапрозоопланк- тонита				

* Для углей и горючих сланцев класса собственно сапропелитов, наиболее сопоставимых с классифицируемыми сапропланктонитовыми разностями, петрографическая характеристика приводится по данным А. И. Гинзбург (1962, 1969).

Класс F_1 представлен главным образом (75—100%) микрокомпонентами группы фитопланктонита. ОВ класса F_1 в основном принадлежит к сапропелагиопланктонитам, хотя возможны и рассеянные разности лимнического происхождения такого состава. Основное отличие от класса F_0 заключается в отсутствии талломофитопланктонитовых разностей в РОВ и некоторой специфике в нем коллофитопланктонита. В случае содержания последнего 75—100% различия в вещественном составе концентрированных и рассеянных разностей сапропланктонитового ОВ незначительны. Отмечается приуроченность ОВ этого класса, как правило, к мелководным (морским, реже лагунным и озерным) бассейнам, в которых формировались микрокомпоненты группы фитопланктонита (талломоальгинита и коллоальгинита) и, возможно, микстопланктонита (коллозофитопланктонита).

Класс F_2 состоит преимущественно (75—100%) из микрокомпонентов группы зоопланктонита и микстопланктонита (см. табл. 2). ОВ этого класса относится к сапропелагиопланктонитам умеренно глубоководных зон бассейна, в которых формировались микрокомпоненты группы зоопланктонита (коллохитинита и хитинита) и микстопланктонита (коллоальгинитохитинита). Значительно более редки талломофитопланктонит и телофитобентосит (см. табл. 1); присутствие первого может быть связано с проникновением ОВ из поверхностных слоев вод, второго — с местным переносом ОВ подводными течениями.

Класс ОФ характеризуется низкоконцентрированными ($C_{орг}$ менее 0,6%) разностями сапропланктонитового РОВ, сильно измененного в процессе диагенетического окисления и почти нацело сложенного бесструктурными микрокомпонентами группы окисорбомикстопланктонита (см. табл. 2). Присутствие в «чистом» виде окисорбофитопланктонита и окисорбоколлозопланктонита пока можно только предполагать, ОВ этого класса по фаціальным условиям накопления относится к мелководным и умеренно глубоководным сапропелагиопланктонитам; вместе с тем, вполне возможны низкоконцентрированные сапролимнопланктониты.

Дальнейшее разделение сапропланктонитового ОВ проводится по содержанию азота в его нерастворимой части. Установлено (О. А. Радченко, Г. М. Парпарова и др.) резкое преобладание повышенных содержаний азота в РОВ (медианное значение 2,05%) и явное превалирование низких величин в концентрированных разностях ОВ (медианное значение 1,0—1,09%).

С учетом этого нами использовано среднее содержание азота в ОВ в качестве одного из классификационных показателей для подразделения сапропланктонитового ОВ класса F_0 , F_1 и F_2 на соответствующие подклассы F^1_0 , F^1_1 и F^1_2 .

Преобразование сапропланктонитового рассеянного органического вещества на стадии диагенеза осадков

В работах В. А. Успенского (1963) и С. Г. Неручева (1969) показано, что во всех геохимических фациях (ГФ) на стадии диагенеза осадков происходит единый процесс биохимического окисления ОВ. При этом в «восстановительных» ГФ окисляется не более 30—40%, а в окислительных — до 80—90% от первоначального количества ОВ. В результате именно в осадках окислительных ГФ происходит значительное обогащение ОВ наиболее стойкими (битумоидными) компонентами, что и является основной причиной проявления широко известной закономерности Успенского — Вассоевича. Характер изменения в зоне диагенеза небитуминозной части РОВ, резко преобладающей по массе, оставался до настоящего времени практически неизученным.

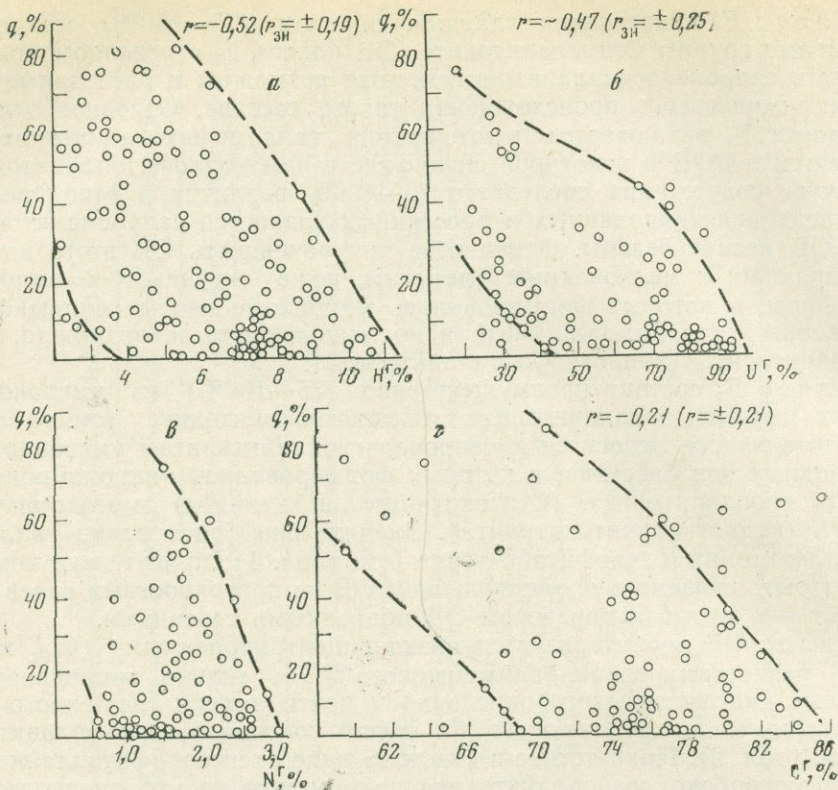


Рис. 1. Зависимость содержания: а — водорода (H^r), б — выхода летучих веществ (V^r), в — азота (N^r) и г — углерода (C^r) от величины относительного диагенетического расхода

$$\left(q = \frac{C_{\text{ред}} \cdot 100\%}{C_{\text{исх}}} \right) \text{РОВ}$$

Нами было обобщено большое количество экспериментальных данных по сапропланктонитовому РОВ, содержащемуся в осадках нормально морских формаций (при минимальном влиянии материкового сноса), испытавших незначительное погружение, не выходящее, как правило, за пределы зоны протокатагенеза (т. е. стадий Б — Д).

Количественным показателем интенсивности диагенетического окисления является относительный расход ОВ в процентах от исходного количества $\left(q = \frac{C_{\text{ред}}}{C_{\text{орг}} + C_{\text{ред}}} \cdot 100 \right)$. Оказалось, что с возрастанием степени диагенетического окисления в составе нерастворимой части РОВ существенно снижается содержание водорода, углерода, а также летучих веществ (рис. 1). Некоторое понижение содержания азота устанавливается только в составе наиболее окисленных разностей. Изменение содержания азота для относительно высококонцентрированного РОВ ($C_{\text{орг}}$ более 0,6%), испытавшего незначительное анаэробное окисление, в основном зависит от генетического типа исходной органики: по мере усиления роли «гумоидного» меланоидинового начала в ОВ возрастает доля азота и падает доля водорода.

В высококонцентрированных разностях, при q менее 10%, сапропланктонитовое РОВ наиболее близко по составу к исходному, почти не отличаясь от ОВ сапропелевых горючих сланцев. С повышением интенсивности диагенетического окисления тот же исходный органический материал превращается в оксисорбосапропланктонитовый, содержащий

в среднем 72% C^r, 4—5% H^r, 1,5% N^r, 22,5% O^r + S^r, 30—40% V^r. Такой совершенно не свойственный исходному сапропланктонитовому веществу элементный состав свидетельствует, что активное анаэробное окисление приводит к весьма существенным изменениям.

Предполагалось, что наиболее значительное разрушение в диагенезе (приводящее к относительному накоплению в нерастворимой части РОВ липидных компонентов) претерпевает углеводно-белковый материал. Это должно было бы сопровождаться заметным снижением содержания азота и увеличением содержания водорода в элементном составе. Как видно из приведенных данных и рис. 1, наблюдается обратная картина. В процессе диагенетического преобразования сапропланктонитов значительно снижается содержание водорода, т. е. уменьшается количество липидных веществ.

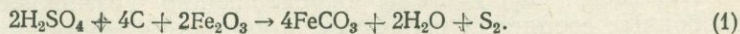
Существенные потери на стадии диагенеза жирового, липидного материала объясняются тем, что последний служил, по-видимому, основным источником питания анаэробных бактерий¹. Потеря значительной части липидных компонентов РОВ в диагенезе подтверждается также, по данным ИК-спектров, заметным понижением роли насыщенных, в том числе алифатических структур, и возрастанием ароматических и гетероциклических соединений по мере возрастания интенсивности окислительного процесса. Что касается углеводно-белкового материала, то он оказался, вероятно, разрушенным уже в аэробной среде, на стадии седиментации планктона. В результате в осадок попадали преимущественно меланоидиновые «гумоидные» вещества — устойчивые при анаэробном окислении продукты синтеза аминокислот и углеводов.

Особым и недостаточно изученным является вопрос о характере диагенетического осернения РОВ. Присутствие 10—15% серы в нерастворимой части сапропланктонитового РОВ невозможно объяснить только остаточным ее накоплением при окислении исходного органического материала, содержащего не более 0,12—0,44% серы, по данным В. А. Успенского (1970).

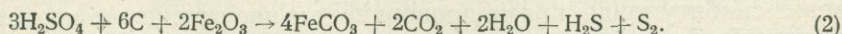
Осернение ОВ на стадии диагенеза предполагает наличие в осадке свободных сернистых продуктов, которые образуются при восстановлении сульфатов сульфатредуцирующими бактериями. Интенсивность их жизнедеятельности, а следовательно, и выход восстановленных сернистых продуктов на единицу объема осадка зависят от концентрации C_{орг.} Однако реагировать с ОВ, внедряться в него способна только часть сернистых продуктов, остающаяся после редукции окислов железа. Поэтому степень осерненности ОВ наиболее четко определяется не непосредственно величиной концентрации C_{орг.}, а отношением C_{орг. исх./Fe_{общ.}}.

Рассмотрим в самом общем виде характер процесса диагенетического осернения применительно к условиям различных геохимических обстановок.

А. В слабовосстановительных ГФ процесс окисления ОВ приводит к образованию из окислов железа сидерита (Страхов, Залманзон, 1955). По нашему мнению, схему процесса можно представить в виде:



Коэффициент C_{орг. исх./Fe_{общ.}} реакции (1) равен 0,2. При возрастании его до 0,3 можно представить себе больший выход свободных сернистых продуктов:



¹ Это предположение авторов находится в резком противоречии с мнением В. А. Успенского и У. О. Кичуевой, считающих, что «при чисто сапропелевом характере органического вещества... возможным объектом разрушительных биогенных воздействий может быть только углеводно-белковый материал» (Успенский, Кичуева, К характеру форм нахождения органического вещества в осадках.—Труды ВНИГРИ, вып. 294, 1971, стр. 86).—*Ред.*

Выход элементарной серы в этом процессе объясняет ее нередкое присутствие в осадках слабовосстановительных фаций, а также наблюдающуюся осерненность РОВ [согласно реакции (2) соответственно в более значительном объеме].

Величины коэффициента $C_{\text{орг.исх}}/Fe_{\text{общ}}$ по экспериментальным данным составляют 0,1—0,5, т. е. того же порядка, что и в реакциях (1) и (2). С ростом значения коэффициента повышается степень осерненности РОВ (рис. 2) в соответствии с приведенной теоретической схемой. Концентрация в осадках выделившегося H_2S невелика из-за низкого

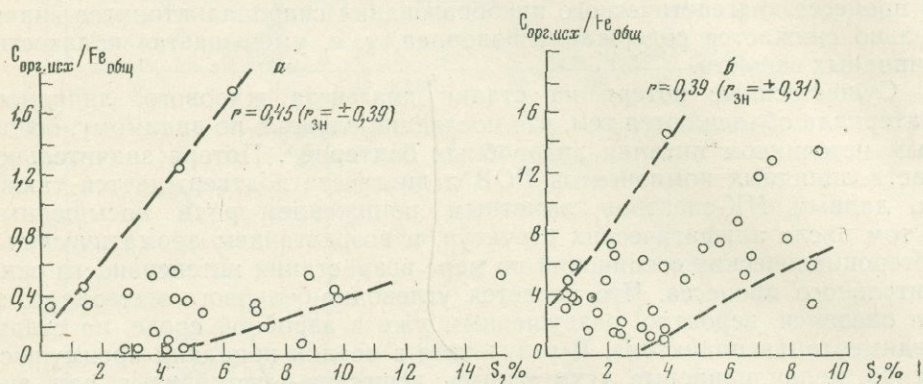
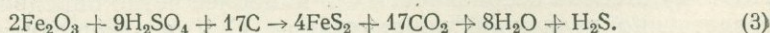


Рис. 2. Зависимость содержания серы в РОВ от коэффициента диасульфогенеза в слабовосстановительных (а) и в восстановительных (б) фациях

содержания $C_{\text{орг}}$ в слабовосстановительных ГФ. Вследствие достаточно высокого Eh не образуется $Fe_{\text{пир}}$, и весь объем восстановленных сернистых продуктов реагирует с ОВ, обуславливая его высокую осерненность, такую же, как в пиритовых фациях при значительном более высоких значениях коэффициента $C_{\text{орг.исх}}/Fe_{\text{общ}}$.

Б. В восстановительных ГФ с обогащением осадка ОВ и возрастанием величины $C_{\text{орг.исх}}/Fe_{\text{общ}}$ становится возможным образование пирита. Эта реакция протекает с выходом свободного H_2S (фиксируемого в виде пирита, серы элементарной и серы органической, входящей в состав РОВ) по схеме:



Здесь $C_{\text{орг.исх}}/Fe_{\text{общ}} = 0,91$; по экспериментальным данным эта величина возрастает для пиритовых ГФ до 10—15, т. е. в природе процесс пиритообразования может идти со значительно большим выходом свободных сернистых продуктов. Соответственно росту последнего, а также величины $C_{\text{орг.исх}}/Fe_{\text{общ}}$ в пиритовых ГФ значительно возрастает осерненность нерастворимой части РОВ от 1—1,5 до 9—10%.

Параметр $C_{\text{орг.исх}}/Fe_{\text{общ}}$, определяющий возможность образования свободных сернистых продуктов, в частности сероводорода, не израсходованного на восстановление окислов железа, мы предлагаем назвать коэффициентом диасульфогенеза.

Одновременно с РОВ во всех ГФ происходит диагенетическое осернение синбитумоида, прямо пропорциональное осернению нерастворимой части ОВ. Это подтверждает общность процесса внедрения серы в кероген и битумоид, по-видимому, на ранних этапах диагенеза.

Влияние диагенетического преобразования РОВ на состав и свойства его битумоидной части по данным ископаемых и современных осадков изучалось в течение ряда лет (Горская, 1964; Неручев, Акаев, 1965; Неручев, 1969; Неручев и др., 1969; и др.). Исследования отчетливо

подтверждают закономерное возрастание с переходом от «восстановительных» к окислительным ГФ, содержания в РОВ хлороформенного (от 2—3 до 10—12%) и спиртобензольного (от 2—4 до 8—10%) битумоидов. Из этих данных следует, что процесс относительного накопления битумоида в остающемся после диагенетического окисления сапропланктонитовом РОВ проявляется все более интенсивно по мере увеличения окислительного ОВ.

Впервые на примере ископаемых осадков удалось проследить изменение состава сингенетичных сапропланктонитовому РОВ битумоидов по профилю ГФ. Наиболее стойкими к диагенетическому окислению среди широкой гаммы соединений, составляющих битумоидную часть РОВ, являются углеводороды (УВ). Значительно легче окисляемые смолистые вещества и особенно асфальтены в процессе полимеризации и конденсации частично переходят в нерастворимые формы, что приводит к относительному накоплению УВ в битумоиде и к «рафинированию» его состава. По мере активизации окислительных процессов интенсивность этих изменений возрастает, что хорошо фиксируется по экспериментальным данным: доля гетероэлементов в составе хлороформенного битумоида (ХБ), характеризующая обогащенность его смолисто-асфальтовыми компонентами, снижается от «восстановительных» к окислительным ГФ на 6—9% (рис. 3). Содержание в ХБ асфальтенов уменьшается в том же направлении в среднем на 15% (рис. 4). Вследствие частичной потери битумоидом циклических соединений заметно снижается величина отношения С/Н (коэффициента ω_3 по Н. Б. Вассоевичу), что отражает рост степени алифатичности битумоида в направлении к окислительным ГФ (см. рис. 3). Содержание УВ в составе ХБ резко повышается (от 5—20 до 30—75%), при этом более активно для битумоидов ОВ класса F₁.

По данным ИК-спектров, при переходе от «восстановительных» к окислительным ГФ в средней молекуле ХБ отчетливо снижается доля карбонильных групп в разных химических формах, в частности в хиноидной, кислотной и т. д. Аналогичным образом ведут себя такие параметры, как степень ароматичности битумоида и содержание СН₃-групп.

В резко окислительных ГФ вследствие почти полного очищения битумоида от менее устойчивых компонентов ХБ в предельном выражении может быть практической представлен углеводородной фракцией. Результаты наших исследований подтверждают закономерный характер этого явления, установленного впервые А. И. Горской (1960) для ОВ красных океанических илов. Эту закономерность, нашедшую подтверждение в современных и ископаемых осадках (Неручев, 1969; Бордовский, 1971), мы предлагаем назвать по имени ее первооткрывателя законом *о* м е р н о с т ь ю Г о р с к о й.

Как видно из рис. 3, в составе спиртобензольного битумоида (СББ, или ДСББ по Н. Б. Вассоевичу) подобно хлороформенному от «восстановительных» к окислительным ГФ заметно (на 5—8%) снижается как количество N+S+O, так и величина С/Н (ω_3^B). По-видимому, в окислительных ГФ часть наиболее сложных циклических и обогащенных кислородом веществ, составляющих ДСББ, переходит в нерастворимую форму, «облагораживая» состав этого битумоида.

Таким образом, с возрастанием интенсивности диагенетического окисления происходит относительное обогащение битумоида сапропланктонитового РОВ наиболее устойчивыми, в первую очередь углеводородными компонентами, особенно метаново-нафтеновыми. Отношение (Me+Na)/Ar (которое мы предлагаем обозначить коэффициентом K_A) при этом резко возрастает от 0,5—1 до 5—5,5 (см. рис. 4).

В результате изучения экспериментальных данных (см. рис. 4) оказалось, что при высоких (5—15%) концентрациях РОВ в породе для битумоида, вопреки установившемуся мнению, характерно не низкое,

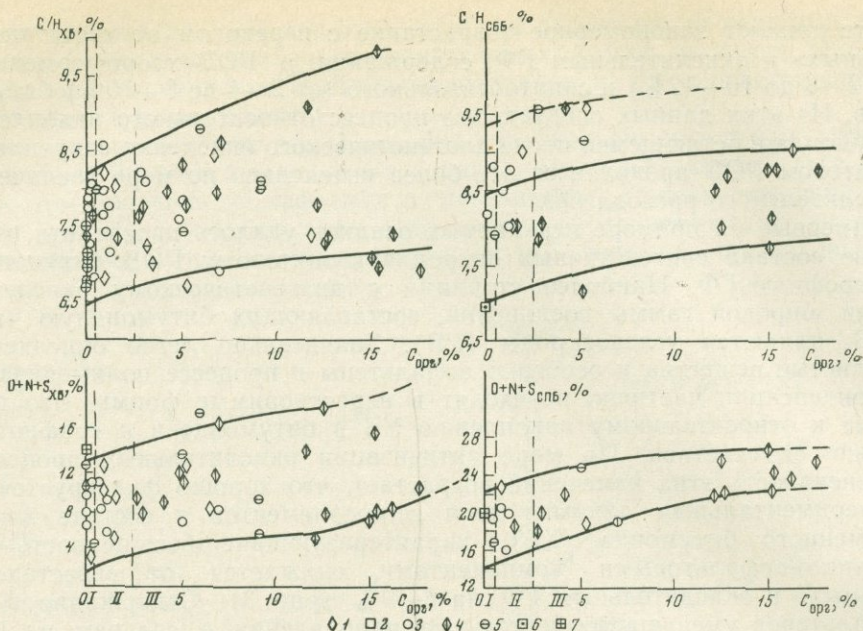


Рис. 3. Зависимость величины отношения С/Н и содержания гетерогенных элементов (О+Н+S) в элементном составе хлороформного (ХБ) и спиртобензольного (СББ) битумонда от концентрации $C_{орг}$ в породах на бурогольной стадии катагенеза

1 — глины, аргиллиты, глинистые, глинисто-известковые сланцы и др.; 2 — песчаники, алевролиты, в том числе известковистые; 3 — известняки, доломиты, мергели. Типы сапропелевого ОВ: 4 — сапропланктониты, класс F₁; 5 — то же, класс F₂; 6 — то же, нерасчлененные; 7 — оксисапропланктониты. I — область окислительных ГФ ($C_{орг}$ до 0,5%); II — область нейтральных и слабовосстановительных ГФ ($C_{орг}$ 0,5—2,5%); III — область восстановительных ГФ ($C_{орг}$ более 2,5%)

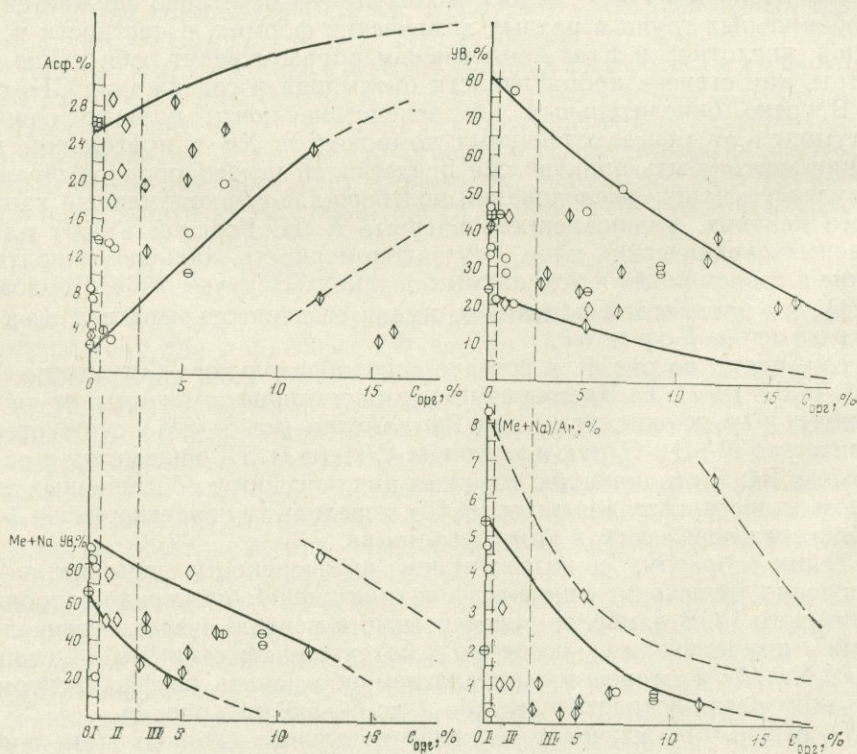


Рис. 4. Зависимость содержания асфальтенов и УВ в ХБ, метаново-нафтеновой фракции в ХБ ($Me+Na/УВ$) и величины отношения $(Me+Na)/Ag$ в УВ от концентрации $C_{орг}$ в породах на бурогольной стадии катагенеза

Условные обозначения см. на рис. 3

а высокое (50—70% и более) содержание ароматической фракции УВ. Это свидетельствует о значительной роли высокоциклизированной ароматики в составе УВ битумоида слабо окисленных на стадии катагенеза разностей ОВ сапропланктонитов (классов F₁ и F₂). С ростом интенсивности диагенетического окисления, т. е. в направлении к резко окислительным ГФ, высокомолекулярные ароматические структуры все более активно поликонденсируются, уходя в конечном итоге из состава УВ и обеспечивая относительное его обогащение метаново-нафтеновыми (и, в меньшей степени, моноароматическими) соединениями.

Характер изменения высокоциклизированной ароматики при биохимическом окислении углеводородов ХБ не представляет собой исключительного явления. О меньшей устойчивости к окислению высокомолекулярных ароматических соединений по сравнению с парафиновыми УВ и возможности их перехода в асфальто-смолистые компоненты при окислении свидетельствуют данные В. А. Успенского (1970) и результаты экспериментов С. Р. Сергиенко, Р. А. Семячко и П. Н. Галич (1959).

Преобразования сапропланктонитового рассеянного органического вещества пород на стадии катагенеза

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

Установление существенно иных закономерностей катагенетического изменения состава РОВ, особенно обогащенного липидным материалом (Неручев, 1970), заставило отказаться от принципа «равный метаморфизм при равном (или близком) уровне обуглероженности углей и РОВ» и привело к необходимости вести поиск других критериев определения стадий катагенеза РОВ. Мы предположили, что в качестве индикаторов катагенеза РОВ могут быть использованы основные микрокомпоненты не только углей (витринит, лейптинит, семифюзинит и др.), но и самого сапропланктонитового РОВ морских отложений (коллоальгинит, коллохитинит, окисорбоколлоальгинит, окисорбоколлохитинит и псевдовитринит), если для них создать такую же систему, какая построена углепетрографами для витринита (Аммосов, 1961, 1967; Сарбеева, Крылова, 1968). «Общим знаменателем», позволяющим сопоставить закономерности изменения углепетрографических и химических показателей микрокомпонентов углей и сапропланктонитового РОВ, явилась шкала палеоглубин. Использование такой шкалы обосновано следующими положениями:

1) в бассейнах разного типа и возраста наблюдается весьма сходная палеоглубинная зональность катагенетических превращений углей и РОВ пород;

2) стадии катагенеза хорошо коррелируются с палеоглубинами погружения пород, но не с современными температурами;

3) максимальная глубина погружения осадков является хотя и грубым, но достаточно надежным показателем возможной катагенетической преобразованности РОВ.

Известное сходство в химической природе ряда микрокомпонентов углей и сапропланктонитового РОВ (например, липоидных и липидных) позволило надеяться, что в принципе сходным должно быть и их поведение при одинаковом возрастании глубин погружения и интенсивности процессов углефикации.

Результаты проведенных исследований по изменению углепетрографических показателей микрокомпонентов углей и сапропланктонитового РОВ на единой палеоглубинной основе приведены на рис. 5.

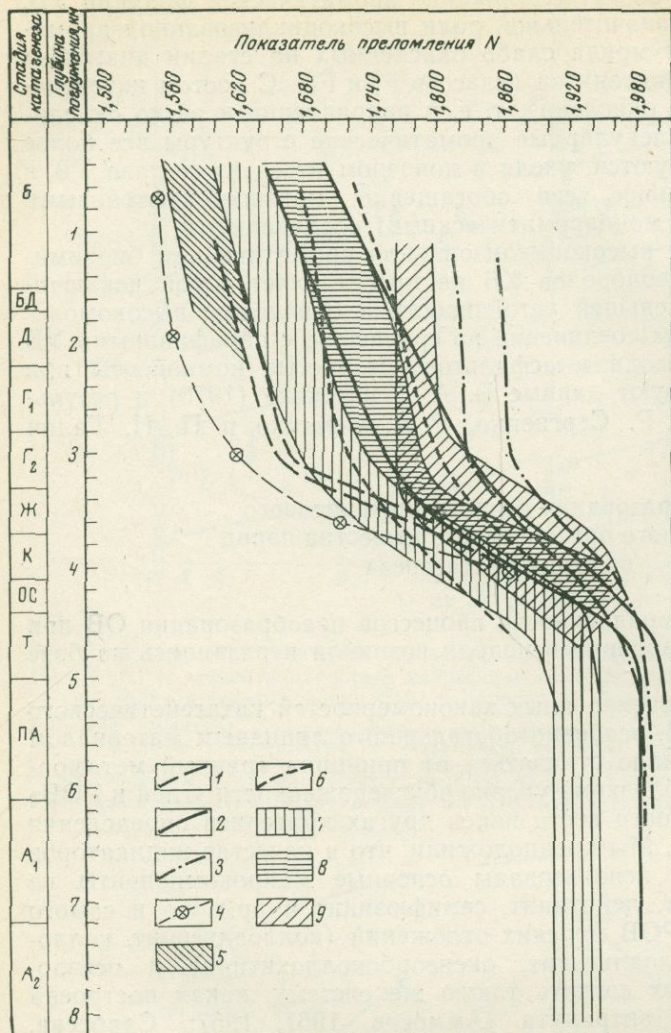


Рис. 5. Изменение показателей преломления некоторых микрокомпонентов углей (по данным Л. И. Сарбеевой, И. М. Крыловой, Е. С. Корженевской, Л. В. Лаппо) и РОВ пород на разных стадиях катагенеза

- 1 — лейптинит углей;
- 2 — витринит углей;
- 3 — семифюзинит углей;
- 4 — водоросли углей и горячих сланцев;
- 5 — коллоальгинит горячих сланцев;
- 6 — псевдовитринит РОВ;
- 7 — коллоальгинит РОВ;
- 8 — коллохитинит РОВ;
- 9 — оксисорбоколлоальгинит-оксисорбоколлохит РОВ

Показано изменение величин N различных микрокомпонентов углей (в том числе наиболее важного — витринита), в основном по данным Л. И. Сарбеевой, И. М. Крыловой (1968). На этом же рис. 5 представлен характер изменения показателей преломления микрокомпонентов РОВ по материалам изучения ряда бассейнов (300 образцов). Как видно из рис. 5, динамика изменения величин N микрокомпонентов сапропланктонитового РОВ по профилю палеоглубинных зон весьма сходна с таковой микрокомпонентов углей, для которых стадии углефикации установлены совершенно достоверно. Это позволяет достаточно уверенно идентифицировать стадии катагенеза для сапропланктонитового РОВ, в том числе и в морских отложениях, без обычных «витринитовых» индикаторов.

Показатели химического состава сапропланктонитового РОВ пород для диагностики стадий катагенеза РОВ дают несравненно меньше, чем углепетрографические, хотя до недавнего времени они считались чуть ли не главными (особенно содержание углерода в РОВ). Например, содержание углерода 76—80% сапропланктонитовое РОВ может характеризоваться на любой стадии — от бурогоугольной до антрацитовой.

Наиболее отчетливые различия в РОВ сапропланктонитов выступают на начальном этапе катагенеза.

1. РОВ класса F_1 характеризуется повышенным содержанием водорода (H^r 7—10%) и соответственно этому несколько более высокой долей летучих веществ (V^r)—70—90%; относительно низким содержанием азота (N^r менее 2%). Значение N коллофитопланктонита невысокое (1,580—1,640).

2. Для РОВ класса F_2 типично меньшее по сравнению с классом F_1 содержание H^r (6—8%) и V^r (60—75%), повышенное — N^r (2,3—5%) и более высокое значение показателя преломления бесструктурных микрокомпонентов (1,640—1,710).

Основной причиной различий является большее обогащение жировым липидным материалом преимущественно сапрофитопланктонитового РОВ класса F_1 , и более высокое содержание продуктов разложения углеводного, в частности хитинового материала в классе F_2 , что фиксируется в повышенном количестве азота и более низком — водорода.

По данным ИК-спектров, на стадии Б в дебитуминированной части РОВ класса F_1 отмечается более высокое содержание насыщенных структур с CH_2 - и CH_3 -группами; в РОВ класса F_2 присутствует меньшее их количество, в нижнем пределе достигающее уровня, отвечающего сапропелево-гумусовому РОВ.

3. Состав РОВ оксисорбосапропланктонитов (класса OF) к начальному этапу катагенетической эволюции определяется глубоким биохимическим окислением на стадии диагенеза. Исходя из этого для него характерны низкое, не свойственное сапропланктонитам классов F_1 и F_2 содержание H^r (3,5—6%) и несколько пониженный выход V^r (50—70%). Соответственно этому в РОВ класса OF (при сопоставимых с классами F_1 — F_2 уровнях углерода) присутствует большее количество гетероэлементов.

В процессе катагенетических преобразований сапропланктонитового РОВ выделяется три основных этапа: 1) обуглероживания и потери гетероэлементов, 2) деструкции полимерлипидных компонентов и 3) дальнейшего обуглероживания остаточного органического материала, обедненного полимерлипидами.

В катагенетической эволюции оксисорбосапропланктонитового РОВ выделяются те же три этапа. Однако из-за интенсивной переработки ОВ этого класса в зоне диагенеза, приведшей к понижению содержания в нем липидного материала и значительной его окисленности, эти этапы несколько смещены по стадиям катагенеза и глубинным зонам. Для проявления аналогичных ОВ классов F_1 — F_2 катагенетических изменений в химическом составе и молекулярной структуре оксисорбосапропланктонитов требуются большие глубины погружения осадков, соответственно большие температуры и достижение более высоких стадий катагенеза.

1. Первый этап катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ приблизительно соответствует зоне раннего или протокатагенеза (K_p), по Н. Б. Вассоевичу, отвечает погружению осадков на глубину около 2 км и повышению степени углекислотности ОВ до стадии ДГ. Для этого этапа характерно возрастание содержания углерода и заметное снижение содержания гетероэлементов (в основном кислорода, в меньшей степени — серы) в составе сапропланктонитового РОВ (рис. 6). Причина этих изменений заключается главным образом в потере боковых кислородсодержащих функциональных групп, расходующихся на образование CO_2 и H_2O . Несколько снижается роль насыщенных структур с CH_2 - и CH_3 -группами и кислородсодержащих соединений. Основные элементы молекулярной структуры РОВ — полимерлипиды и меланоидины существенных изменений, по-видимому, не претерпевают.

Изменение состава оксисорбосапропланктонитов на данном этапе (отвечающем для ОВ класса OF увеличению глубин погружения осад-

ков приблизительно до 2,5—3 км и росту степени катагенеза до стадии Г) принципиально не отличается от таковых в РОВ классов F_1 — F_2 . В целом эти изменения также сводятся к повышению содержания углерода (от 71—80 до 76—85%) и соответственно к потере гетероэлементов.

Рассмотренные изменения в составе РОВ классов F_1 , F_2 и OF, общая направленность которых на первом этапе катагенетической эволюции аналогична таковой в гумусовых углях, сопровождаются ростом величин N слагающих ОВ микрокомпонентов: коллофитопланктонита, коллозоопланктонита и оксисорбocolломикстопланктонита (см. рис. 6).

2. Второй этап катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ является переломным и приводит к весьма существенным изменениям в его химическом составе и молекулярной структуре; охватывает стадии ДГ—Ж катагенеза и соответствует верхней части зоны среднего, или мезокатагенеза, осуществляясь при погружении осадков через глубинную зону около 2—3,5 км (см. рис. 6). Этот важнейший в катагенетической эволюции РОВ этап отвечает главной фазе нефтеобразования (ГФН), выделенной Н. Б. Васюевичем (1967), поскольку сопровождается массовой генерацией главным образом жидких углеводородов. Указанный процесс, как показала О. А. Радченко (1969), обусловлен разложением полимерлипидных компонентов РОВ. Исходя из этого нами было высказано предположение (Неручев, 1970), что потеря полимерлипидного комплекса должна приводить к остаточному накоплению в сапропланктонитовом РОВ наиболее стойких «гумоидных» веществ с относительно пониженным содержанием С и Н и повышенным — гетероэлементов, что фиксируется на весьма обширном экспериментальном материале (см. рис. 6).

Как видно из рис. 6, на фоне отчетливо выраженного возрастания степени катагенеза с погружением осадков в диапазоне приблизительно 2—3,5 км наблюдается весьма заметное снижение содержания в РОВ углерода и водорода (до 5—8% для класса F_1 и до 3—7% для класса F_2), накопление в его составе гетероэлементов (в основном за счет серы и кислорода). Соответственно падает выход летучих веществ. В молекулярной структуре нерастворимой части ОВ фиксируется резкое уменьшение роли CN_2 - и CN_3 -групп и относительное обогащение сложными гетероциклическими структурами. Низким содержанием углерода в аналогичных условиях характеризуются иногда и сапропелевые угли (Штеренберг, 1957; Штеренберг и др., 1959; и др.).

В результате потери основной массы липидного материала остаточное сапропланктонитовое РОВ значительно отстает в степени обуглероженности от гумусового ОВ (к концу стадии Ж на 6—11%).

В составе оксисорбосапропланктонитового РОВ потеря разлагающихся липидов приводит к снижению содержания С* (до 68—78%) и Н* (до 2—6%). На фоне общего остаточного накопления гетероэлементов выделяется резкое повышение количества серы (приблизительно до 15%) в элементном составе. Фиксируется обеднение нерастворимого ОВ CN_2 - и CN_3 -структурами: в РОВ класса OF, изначально бедном насыщенными структурами, эти изменения проявляются достаточно слабо.

Рассмотренный этап катагенетических превращений оксисорбосапропланктонитового РОВ начинается на стадии катагенеза Г и заканчивается на стадии К при погружении осадков на глубину приблизительно до 3,5—4 км.

3. Третий этап катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ является наиболее протяженным (от конца стадии Ж до стадии А); соответствует нижней части зоны мезокатагенеза и всей зоне позднего, или апокатагенеза (K_A). Осуществление катагенетических процессов, отвечающих третьему этапу пре-

образования РОВ, происходит при погружении осадков на глубину от 3,5—4 до 8—9 км (см. рис. 5).

В начале данного этапа (в пределах стадий катагенеза К—Т) в составе сапропланктонитового РОВ значительно возрастает содержание углерода, хотя оно по-прежнему существенно отстает от содержания в гумусовом ОБ, и резко снижается содержание водорода. Изменения в составе РОВ (см. рис. 6) свидетельствуют о дальнейшем упорядочении и уплотнении углеродной молекулярной структуры ОБ и потере им богатых водородом летучих продуктов, что подтверждается ростом показателей преломления (см. рис. 6). В интервале глубин 5—9 км на стадиях катагенеза ПА—А направленность изменений РОВ сохраняется прежней, однако интенсивность их заметно ослабевает. Содержание углерода в РОВ повышается, а содержание гетероэлементов соответственно снижается весьма слабо при практически постоянном уровне содержания водорода (см. рис. 6). По-видимому, уже к концу тощей стадии катагенеза сапропланктонитовое РОВ достигает максимальной стабильности и слагается прочными ароматическими и гетероциклическими структурами, при значительно больших «вкраплениях» гетероатомов, чем в структуре гумусового ОБ; среди последних основная роль принадлежит, по-видимому, прежде всего сере, затем кислороду и азоту.

Окисорбосапропланктонитовое РОВ на этапе катагенетического преобразования, отвечающем стадиям К—Т, также характеризуется возрастанием содержания углерода (до 80—88%), заметным падением содержания водорода (до 0,8—3,5%), серы (до 5%) и азота (до 1,5%). В составе выделяющихся газообразных летучих продуктов, по-видимому, значительную роль играют газы УВ (главным образом для ОБ классов F_1 — F_2), а также H_2S . В связи с потерей максимально возможного количества летучих продуктов (в их числе жидких и газообразных УВ) сапропланктонитовое и окисорбосапропланктонитовое РОВ к началу стадии ПА по химическому составу и молекулярной структуре резко сближаются. Например, к началу стадии ПА содержание углерода в РОВ сапропланктонитов и окисорбосапропланктонитов составляет соответственно 76—86 и 78—88%; в обоих случаях содержание водорода не превышает 3,5% и серы 5%. Катагенетические преобразования в итоге приводят все классы сапропланктонитового РОВ к единому наиболее стабильному состоянию высокометаморфизованных, в основе гумоидных, меланоидиновых веществ, отличающихся от собственно гумусового ОБ на этой стадии значительно более низким уровнем углерода и значительно большей ролью сложных и очень прочных гетероциклических структур. Полное обуглероживание этой системы, графитизация сапропланктонитового РОВ наступает, видимо, на еще более значительных глубинах погружения осадков.

Летучие продукты преобразования сапропланктонитового рассеянного органического вещества пород на стадии катагенеза

Специфика состава и катагенетических изменений битуминозных компонентов сапропланктонитового РОВ определяется его свойствами, унаследованными от исходного материала, и интенсивностью окислительной переработки в зоне диагенеза.

Высококонцентрированные разности ($C_{орг}$ более 0,6%) сапропланктонитового РОВ переживают стадию диагенеза при относительно слабом окислении в «восстановительных» ГФ. Вследствие этого различия между синбитумоидами РОВ классов F_1 и F_2 к началу катагенеза обусловлены главным образом своеобразием исходного органического материала.

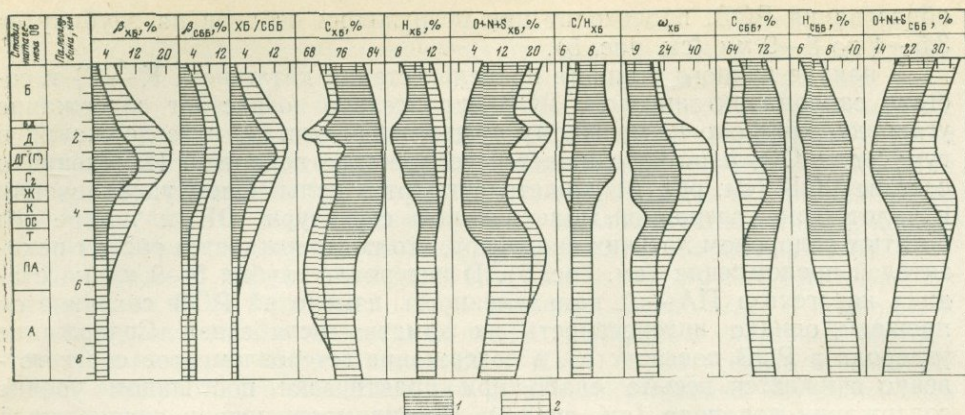


Рис. 7. Изменение состава ХБ и СББ и их относительного содержания в сапропелевом ОВ классов F_1 и F_2 в зависимости от глубины погружения отложений
 1 — поле, характеризующее основным количеством фактического материала; 2 — поле, границы которого определяются относительно меньшим количеством фактических данных для ХБ и СББ

В связи с преобладанием в ОВ класса F_1 полимерлипидов его битумоид характеризуется довольно высокой алифатичностью и значительным содержанием метаново-нафтеновых углеводородов. Ароматическая фракция отличается преимущественным развитием моно- и бициклических структур.

Вследствие существенного присутствия в исходном ОВ гумоидного материала, битумоид класса F_2 обладает повышенной циклическостью и содержит значительное количество высокомолекулярных асфальтеновых компонентов. Основная доля в углеводородном составе принадлежит ароматической фракции; большая часть ароматических УВ (часто превышающая 60%) сложена полициклическими структурами.

Если различия между классами РОВ F_1 и F_2 достаточно четко распознаются в битумоидной фракции, то на составе низкокипящих УВ и газовых компонентов ощутимо не сказываются.

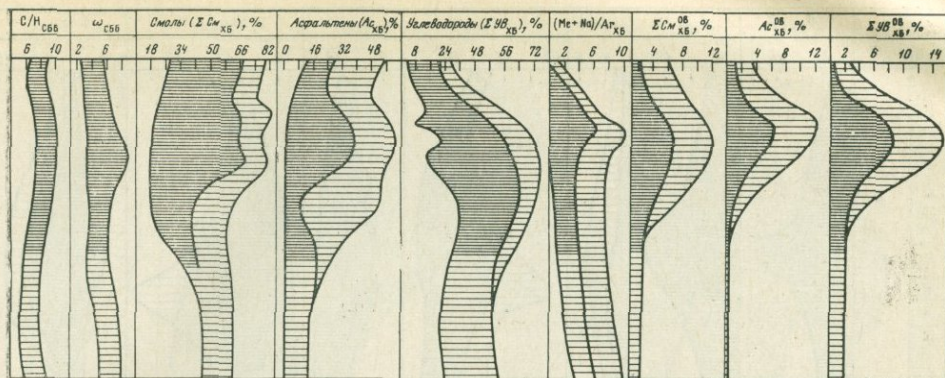
Вследствие остаточного накопления наиболее устойчивых компонентов в процессе интенсивного диагенетического окисления низкоконцентрированное ($C_{орг}$ менее 0,6%) РОВ класса OF при вступлении в зону катагенеза характеризуется более высоким содержанием унаследованного битумоида (а в его составе — повышенной долей углеводородной фракции), превышающим содержание унаследованного битумоида в РОВ классов F_1 — F_2 .

Диагенетические изменения оксисорбосапропланктонитового РОВ приводят к повышению доли спиртобензольного экстракта в суммарном битумоиде и накоплению в ХБ кислых спиртобензольных смол.

В углеводородном составе ХБ резко преобладает метаново-нафтеновая фракция; среди ароматических УВ наиболее широко представлены моноароматические структуры; высокоциклическая ароматика, как правило, отсутствует. Содержание в битумоиде высокомолекулярных структур типа асфальтеновых резко ограничено (обычно не более 15%), в составе спиртобензольной фракции отсутствуют наиболее сложные циклические и кислородсодержащие соединения вследствие потери растворимости и отсева их на стадии катагенеза.

Как видно, в составе битумоидных компонентов РОВ класса OF к начальному этапу катагенетических преобразований представлены главным образом структуры относительно простого строения, сохранившиеся в процессе глубокой диагенетической переработки органического материала.

На основе экспериментальных данных (рис. 7) рассмотрим неко-



торые изменения состава подвижных продуктов сапропланктонитового РОВ в зоне катагенеза, при погружении осадков от первых сотен метров (на бурогольной стадии) до 8—9 км (на антрацитовой стадии углефикации ОВ).

Первый этап катагенеза сапропланктонитового РОВ, соответствующий интервалу палеоглубин 0,2—2 км и росту углефикации ОВ от стадии Б до Д, характеризуется слабым обуглероживанием нерастворимой части керогена. Сущность изменений в битумоидной части РОВ сводится к восстановлению унаследованного от предыдущих стадий литогенеза битумоида. В связи с этим фиксируется незначительное возрастание (в среднем на 2—3%) содержания битумоида в РОВ и УВ в ХБ, сопровождающееся отсевом асфальтово-смолистых веществ и гетероэлементов (см. рис. 7). С ростом глубины и степени углефикации ОВ наблюдается общая для всех классов сапропланктонитов тенденция дальнейшей алифатизации состава унаследованного битумоида. Наряду с увеличением метаново-нафтенной фракции усиливается роль моноароматических структур за счет разрушения высокоциклизированных структурных элементов. Эти процессы проходят наиболее энергично в битумоидах класса F₁. По данным ИК-спектрометрии в битумоидах обоих классов снижается роль группы СН₃ и длинных парафиновых цепей. В то же время отмечается снижение степени ароматичности (падает общее содержание связей С=С ароматики и ее гетероциклических аналогов), наиболее отчетливое в классе F₁. В битумоидах этого класса параллельно фиксируется усиление роли ароматики разных типов замещения.

На данном этапе катагенеза отмечаются слабые изменения и в составе фракции низкокипящих жидких УВ. С ростом углефикации ОВ от стадии Б к Д незначительно (в пределах 0,63—0,86%) увеличивается относительный выход УВ (начало кипения — н. к.—250°С) на РОВ. Наиболее легкая фракция (н. к.—125°С) УВ C₅—C₈ по составу существенно не меняется: содержание метановых УВ остается на одном уровне (43,2—43,8%), содержание нафтенных УВ несколько снижается (от 54,2% до 52,6%); содержание небольшой доли ароматических УВ очень слабо возрастает (2,78—3,62%).

Новообразование битумоида и УВ в границах рассматриваемой зоны раннего катагенеза (протокатагенеза), по крайней мере до глубины приблизительно 1500 м, не играет сколько-нибудь существенной роли. Активная потеря небитуминозной частью РОВ кислорода на этапе раннего катагенеза позволяет говорить о резком преобладании в составе газовой фазы насыщенных кислородом соединений и в первую очередь двуокиси углерода.

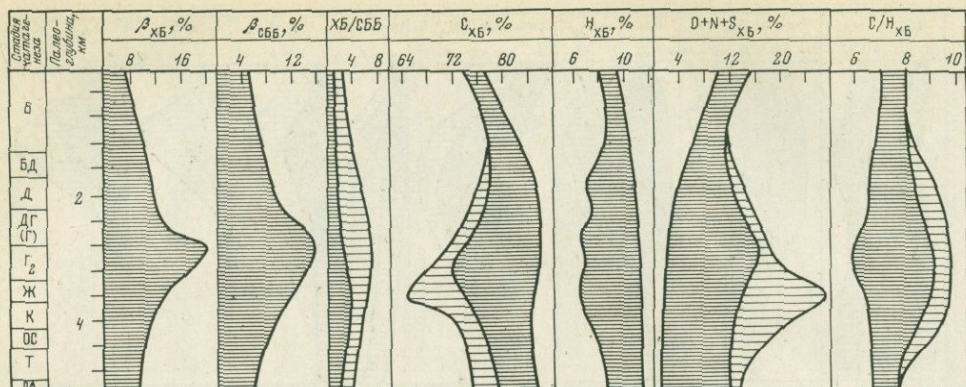


Рис. 8. Изменение относительного содержания XБ и СББ в сапропелевом ОВ класса оксисорбосапропланктонитов (OF) и изменение состава XБ данного класса РОВ в зависимости от глубины погружения отложений

Условные обозначения см. на рис. 7.

Это хорошо подтверждается экспериментальными данными. В интервале глубин 0,2—2 км с переходом от стадии катагенеза Б к Д величина β_{CO_2} возрастает от 0,49 до 0,74%; в этих же пределах глубин значение коэффициента β_{CH_4} остается на уровне 0,03—0,04% (по максимальным данным). При этом доля метана и его гомологов составляет не более 10% от суммы газовых компонентов. Этими данными подтверждается положение, согласно которому первоначальный этап катагенетического преобразования любого ОВ, в том числе гумусовых углей, сопровождается развитием процессов дегидратации и декарбоксилирования, с потерей непрочных карбоксильных и гидроксильных функциональных групп.

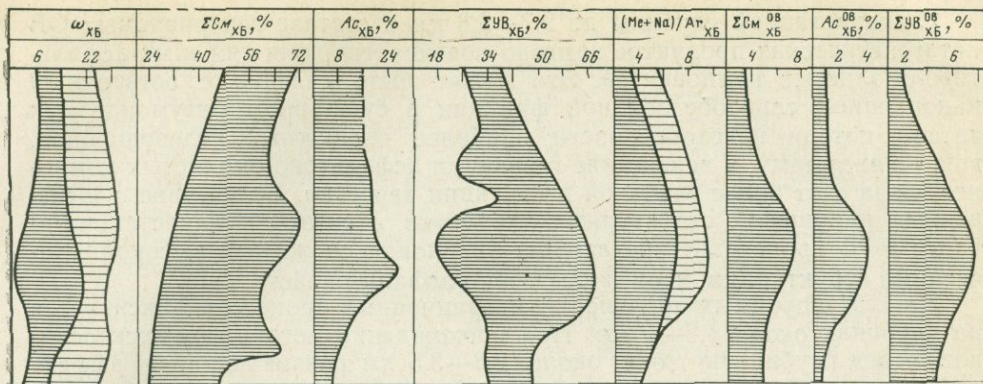
С нарастанием интенсивности факторов катагенеза при достижении глубин около 1,5—2 км (стадии БД—Д) в составе синбитумоидов сапропланктонитового РОВ фиксируются более значительные сдвиги, вызванные совокупным влиянием нескольких разнонаправленных процессов: восстановления битумоида, новообразования УВ и эмиграции УВ и битумоида из материнских пород. Изменение состава битумоидных компонентов РОВ отражает результирующее воздействие этих процессов, достигающих максимальной активности на последующих стадиях катагенеза.

Направленность катагенетических изменений битумоидных компонентов РОВ оксисорбосапропланктонитов в принципе аналогична установленной для битумоидной части РОВ классов F_1 — F_2 . Однако вследствие значительного истощения «ресурсов» ОВ класса OF еще в докатагенный период (резкой окисленности в диагенезе полимерлипидного комплекса, сопровождавшегося потерей водорода) процессы образования подвижных продуктов катагенеза происходят слабее и имеют специфику.

На первом этапе катагенеза, как и в случае классов F_1 — F_2 , происходит восстановление унаследованного синбитумоида.

В пределах рассматриваемого этапа фиксируется увеличение доли битумоида в РОВ и УВ в битумоиде, в целом менее интенсивное, чем для классов F_1 — F_2 (рис. 8).

Сравнительно высокая степень алифатичности унаследованного битумоида еще больше возрастает. Изменения в его химической структуре сводятся главным образом к снижению степени ее ароматичности при возрастании роли ароматики разных типов замещения и уменьшению доли карбонильных групп в определенном наборе форм. Первый



существенный перелом в направленности химико-структурных изменений битумоида фиксируется в конце данного этапа, на стадии ДГ.

Характерной особенностью газовых компонентов РОВ класса OF на первом этапе катагенеза является повышенное содержание двуокиси углерода до 70—100% по объему в составе газа и до 6,6 вес. % на массу ОВ. Интенсивно окисленное в диагенезе оксисорбосапропланктонитовое РОВ продуцирует повышенное по сравнению с другими классами количество сингенетичной породы и ОВ двуокиси углерода. Специфика ОВ класса OF в отличие от классов F_1 — F_2 проявляется и в сопоставимости величин содержания метана и его гомологов в составе газовых компонентов ОВ.

Второй этап катагенеза сапропланктонитового РОВ, совершающийся на глубинах около 2—3,5 км в пределах стадий Д—Ж углефикации ОВ определяется процессом деструкции основной части полимерлипидных структур керогена. Этот процесс приводит к активной генерации битумоида и всего комплекса углеводородов — от высокомолекулярных до газообразных.

В верхней части глубинной зоны, соответствующей рассматриваемому этапу, вследствие интенсивного новообразования мобильных продуктов катагенеза ОВ, не компенсируемого процессом эмиграции, резко возрастает содержание битумоида в составе РОВ, при значительно большем градиенте роста $\beta_{ХВ}$ по сравнению с этапом раннего катагенеза (см. рис. 7). Одновременно в битумоиде увеличивается доля углеводородов как метаново-нафтеновых, так и ароматических.

В связи с генерацией низкокипящих жидких УВ (температура кипения $t^{\circ}_к$ менее 250°С) содержание их в составе РОВ заметно повышается (приблизительно на 3—5%). Существенно увеличивается выход отдельных фракций (в % на ОВ): н. к.—125°С (УВ состава C_5 — C_8) от 0,069 до 0,138; $t^{\circ}_к$ —196—234°С (УВ состава C_{10} — C_{13}) от 0,278 до 0,852 и т. д. Во фракции н. к.—125°С значительно возрастает содержание метановых УВ (от 43,8 до 75,7%) при некотором повышении доли ароматических (3,62—7,57%) и снижении доли нафтеновых УВ (от 52,6 до 37,4%).

Метановые УВ представлены *n*-алканами и изоалканами; с ростом интенсивности факторов катагенеза первые становятся все более преобладающими. В нафтеновых структурах возрастает количество пятичленных циклов за счет шестичленных. В ароматических УВ толуол пользуется большим распространением, чем бензол.

В целом углеводородная система до начала интенсивной потери УВ из материнских пород с ростом глубины и степени углефикации ОВ приближается по составу к углеводородной системе соответствующих фракций нефти.

С возрастанием глубины до 2,7—2,8 км в составе генерируемых ОБ катагенетических продуктов заметно повышается доля тяжелых асфальто-смолистых компонентов. Это может быть связано с остаточным накоплением спиртобензольной фракции в суммарном битумоиде как за счет потери некоторой части наиболее подвижных углеводородов, так, по-видимому, и вследствие генерации асфальто-смолистых компонентов за счет более глубокой деструкции керогена. Вследствие существенных нарушений структурных элементов и связей в нерастворимой части РОВ происходит обогащение битумоида сложными высокоциклическими структурами, преимущественно асфальтенового типа.

Начало ощутимых проявлений миграционных процессов фиксируется на глубинах около 1,5—2 км. При прохождении погружающихся осадков через глубинную зону около 2,8—3,5 км развивающийся эффект первичной миграции становится преобладающим. Начиная с этого переломного момента во всех случаях фиксируются лишь остаточные количества битумоида в породах, характеризующегося аномальным составом, значительно обедненным углеводородами.

Процесс десорбции, отрыва от материнского ОБ продуктов его генерации, объединяемых, по Н. Б. Вассоевичу, термином «микронефть», протекает многостадийно, в порядке понижения мобильности различных компонентов. Таким образом, в первую очередь уходят метановые УВ, что приводит к возрастанию доли ароматической фракции как вследствие остаточного накопления, так и за счет новообразования циклических ароматических структур, образующихся при разрушении нерастворимой части ОБ. На последующих этапах теряются ароматические структуры от простого до все более сложного строения. Затем материнская органика начинает терять тяжелые асфальто-смолистые соединения. Естественно, что с усилением жесткости геологических условий процесс эмиграции из ОБ малоподвижных битумоидных компонентов должен становиться более активным. Следовательно, по мере увеличения глубины погружения пород состав микронефти все более утяжеляется за счет обогащения неуглеводородными продуктами генерации ОБ. По полученным экспериментальным данным доля асфальто-смолистых компонентов в битумоиде на глубинах 2,8—3,5 км, соответствующим этапу массовой эмиграции продуктов катагенеза РОВ, снижается резко, приблизительно в 2—3 раза. Это позволяет судить о весьма существенном участии в составе микронефти, на определенных стадиях ее формирования, тяжелой неуглеводородной фракции.

Качественные различия в составе битумоидов ОБ классов F_1 и F_2 на рассматриваемом этапе катагенеза становятся менее четкими, чем на начальном. В битумоиде класса F_1 несколько возрастает степень цикличности в связи с увеличением доли ароматических и других циклических структур. Несколько усиливается роль кислородсодержащих элементов в химической структуре битумоида. Степень алифатичности битумоида класса F_2 незначительно повышается вследствие некоторого роста (до этапа массовой эмиграции УВ) метаново-нафтенной фракции; более существенно возрастает количество полициклических ароматических соединений в составе УВ битумоида класса F_2 . По данным ИК-спектрометрии до глубины 2,5 км прослеживается некоторое усиление роли кислородсодержащих элементов (более значительное в классе F_1) и степени ее ароматичности (особенно интенсивное для класса F_2). На глубинах более 2,8 км в химической структуре битумоида обоих классов (с разной интенсивностью) падает степень ароматичности, снижается доля длинных парафиновых цепей и групп CH_3 , очевидно, вследствие резкого преобладания процесса эмиграции над генерацией УВ.

В составе газовой фазы РОВ до глубины около 2,5—2,7 км заметно снижается содержание двуокиси углерода. Среди углеводород-

ных газов гомологи метана резко преобладают над метаном, составляя иногда 80—100% от суммы УВ. Вместе с тем в отличие от предыдущего этапа метан фиксируется чаще и в больших количествах. Преобладание над метаном его гомологов сохраняется до глубин около 3,5 км, ограничивающих проявление главной фазы нефтеобразования.

Второй этап катагенетического преобразования оксисорбосапропланктонитового РОВ, осуществляемый в глубинной зоне около 2,5—3,5 км (на стадиях Г—Ж), характеризуется пониженной активностью процессов генерации и эмиграции битумоидов. Существенное «отставание» этих процессов во времени по сравнению с ОБ классов F_1 — F_2 и смещение зоны, отвечающей ГФН, в сторону больших глубин погружения пород обусловлены, во-первых, низким потенциалом оксисорбосапропланктонитов и, во-вторых, ранней литификацией карбонатных осадков (к которым приурочена основная масса низкоконцентрированных форм РОВ).

В отличие от предыдущего этапа относительное содержание СББ в суммарном битумоиде в период осуществления ГФН резко убывает. По-видимому, увеличение доли ХБ в РОВ происходит не только вследствие генерации его компонентов при деструкции нерастворимой части керогена, но и частичного разрушения СББ. Вследствие этого ХБ обогащается асфальтово-смолистыми веществами, что усиливает роль углеводородной фракции в составе микронепти оксисорбосапропланктонитового РОВ, «утяжеление» которой затрудняет ее десорбцию и первичную миграцию. Характерно неоднократное в пределах данного этапа изменение степени цикличности битумоида класса OF, отражающее непостоянство его состава, при общем снижении роли метанового начала с возрастанием глубины и усилением миграционных процессов. Влияние последних по данным ИК-спектрометрии отражается в росте ароматичности химической структуры битумоида и увеличении доли кислородных соединений с карбонильными группами в определенном наборе форм. На границе стадий Г и Ж фиксируется нейтрализация структуры битумоида, освобождение ее от кислородсодержащих элементов и снижение степени ароматичности, что, по-видимому, свидетельствует о некотором ослаблении активности миграционных процессов.

На глубине 3—3,5 км отмечается значительное увеличение содержания метана и его гомологов в составе газовых компонентов ОБ класса OF, что отвечает проявлению ГФН.

Однако в составе газовой фазы, как и на первом этапе, часто преобладает углекислота, а углеводороды характеризуются более высоким содержанием метана, чем его гомологов. Величины β_{CH_4} и β_{CO_2} достигают соответственно 0,6 и 0,9%.

Третий этап катагенеза сапропланктонитового РОВ до проведения настоящих исследований был практически не изучен. Он соответствует глубинной зоне около 3,5—8,5 км, в которой по характеру проявления катагенетических изменений ОБ может быть выделен интервал глубин 3,5—5 км, охватывающий стадии углефикации ОБ от конца жирной до конца тощей — начала полуантрацитовой. На этапе катагенетического преобразования сапропланктонитового РОВ, соответствующем этой глубинной зоне, фиксируется прогрессирующее замедление процесса эмиграции битумоида и УВ. С увеличением глубины (в пределах интервала 3,5—5 км) отмечается постепенное, слабое снижение содержания битумоида в РОВ, а также заметное обогащение состава ХБ и СББ гетероэлементами (при небольшом снижении содержания углерода). Одновременно слегка уменьшается доля УВ в битумоиде и возрастает количество асфальтово-смолистых компонентов (см. рис. 7). В ряде случаев фиксируется потеря битумоидом асфальтенов, по-видимому, вследствие перехода их в нерастворимые формы под воздействием факторов катагенеза. Влиянием тех же факторов можно объяснить

относительное возрастание с глубиной доли метаново-нафтенной фракции в углеводородном составе, присутствующей в сопоставимых количествах с ароматической. Показанные изменения отражаются в химической структуре битумоида снижением количества ароматики, кислородных групп и связей в том числе С=О, а также групп СН₃ и длинных парафиновых цепей. К границе стадий Т и ПА углефикации ОВ приурочена переломная точка, отражающая полную смену химико-структурного типа битумоида. Структуры с карбонильными группами в форме кислот, кетонов, альдегидов и ароматических эфиров сменяются соединениями типа фталатов и алифатических эфиров. Отмечается присутствие ароматических циклов с несколькими соседними незамещенными атомами водорода.

Изменения нерастворимой части сапропланктонитового РОВ на обсуждаемом этапе характеризуются повышением содержания углерода, некоторым уменьшением содержания гетероэлементов и резким снижением доли водорода. Потеря последнего происходит с образованием метана — соединения, наиболее насыщенного водородом. Его присутствие нередко отмечается в составе газовых компонентов РОВ. Гомологи метана содержатся в газовой фазе обычно в небольших количествах, достигая иногда 20% от суммы УВ. По сравнению с предшествующим этапом в составе газовых компонентов вновь возрастает двуокись углерода.

Качественный анализ изменений сапропланктонитового РОВ и его битуминозных, в том числе газовых компонентов позволяет заключить, что рассматриваемый этап, отвечающий зоне глубин 3,5—5 км, характеризуется затуханием битумогенерации и в то же время максимальным развитием процесса газообразования, причем в составе газовой фазы, судя по резкому снижению содержания водорода в нерастворимой части РОВ, главную роль должны играть углеводородные газы (преимущественно метан). Все это дает возможность квалифицировать данный этап катагенетической эволюции сапропланктонитового РОВ в качестве «главной фазы газообразования».

Таблица 3

Теоретические расчеты количества и состава подвижных продуктов, генерирующихся сапропелевым РОВ в процессе катагенеза («метаморфизма»)

Метод расчета	Статья расчета	I этап, соответствующий интервалу глубин 0,2—2 км; катагенез ОВ от стадий Б до Д Температура до 80—90° С							
		Продукты генерации							
		Битумоид	NH ₃	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	Углеводородный газ (C ₃ H ₈)	O ₂	Сумма
I	% на исходную массу РОВ на начало данного этапа	4,0	0,2	1,4	2,6	7,7	1,3	0,8	18,0
	Состав смеси генерирующихся продуктов, %	22,2	1,1	8,0	14,4	42,7	7,2	4,4	100
II	% на исходную массу РОВ на начало буроугольной стадии	4,0	0,2	1,4	2,6	7,7	1,3	0,8	18,0
	% на исходную массу РОВ на начало данного этапа	—	—	—	—	—	—	—	19,23
	Состав смеси генерирующихся продуктов, %	—	—	—	—	—	—	—	—
	% на исходную массу РОВ на начало буроугольной стадии	—	—	—	—	—	—	—	19,23

Окисорбосапропланктонитовое РОВ в пределах той же глубинной зоны (3,5—5 км) характеризуется минимальной интенсивностью процесса битумообразования. Экспериментальные данные свидетельствуют, что сравнительно низкий потенциал ОВ класса OF был практически полностью израсходован в период осуществления ГФН. Ход первично-миграционных процессов в принципе аналогичен таковому для РОВ классов F₁—F₂, но осуществлялся на относительно низком уровне и характеризуется более резким снижением интенсивности с глубиной.

По мере дальнейшего погружения осадков, в зоне глубин около 5—8,5 км (на стадиях углефикации ОВ ПА—А) сапропланктонитовое РОВ достигает стабильного состояния и изменяется весьма незначительно. Содержание в РОВ ХБ и СББ, доля высокомолекулярных УВ в битумоиде, достигшие минимального уровня в зоне глубин 3,5—5 км (см. рис. 8), с дальнейшим ростом глубины остаются постоянными. Незначительные изменения в составе битумоида и УВ обусловлены влиянием факторов катагенеза. Фиксируется слабое повышение содержания углерода, снижение содержания гетероэлементов и потеря части асфальтово-смолистых компонентов. В связи с этим слабо возрастает доля УВ в битумоиде. В углеводородном составе повышается содержание алифатических структур. Ароматическая фракция ХБ представлена моноциклическими УВ, только в СББ фиксируется незначительное присутствие полициклических структур. Надо полагать, что процессы битумообразования на этом этапе не происходят совсем, а интенсивность генерации УВ газа приближается к нулевой. В продуктах генерации основную роль, видимо, играет углекислота, при подчиненном количестве азота и сероводорода.

Как следует из полученных экспериментальных данных (см. рис. 7), катагенетическое преобразование сапропланктонитового РОВ при погружении осадков на глубину более 5—6 км образованием дополнительных количеств углеводородных и других битумоидных компонентов не сопровождается.

II этап, соответствующий интервалу глубин 2—3,5 км; катагенез ОВ от стадии Д до Ж включительно Температура от 80—90 до 140—160° С				III этап, соответствующий интервалу глубин 3,5—5 км; катагенез ОВ от стадии Ж до Т—ПА Температура от 140—160 до 200—220° С					
Продукты генерации									
Битумоид в целом	В том числе фракция битумоида, соответствующая нефти	Углеводородный газ (C ₃ H ₈)	Сумма	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ S	H ₂ O	Сумма
31,8—30,6	8,8	1,2—2,4	33	4,2	16,6	0,5	0,8	Следы	22,1
96,4—92,8	26,6—24,2	3,6—7,2	100	19,0	75,3	2,1	3,6	Следы	100
26,0—25,0	7,2	1,0—2,0	27	2,8	11,1	0,3 (NH ₃)	0,5	Следы	14,7
—	—	—	—	1,64	15,01	0,99 (NH ₃)	1,29	1,19	20,1
—	—	—	—	8,2	74,7	4,9 (NH ₃)	6,3	5,9	100
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Результаты теоретических балансовых расчетов количества и состава продуктов, генерирующихся РОВ на различных этапах погружения осадков, приведены в табл. 3. При расчете были использованы два принципиально отличных друг от друга метода расчета.

В методе I по формуле В. Ф. Линецкого (1962) и А. Э. Конторовича (1964) оценивалась потеря массы РОВ в каждой из выделенных зон, затем по элементному составу нерастворимой части начальной и конечной стадий преобразования ОВ определялся элементный состав и оптимально вероятный набор генерирующихся продуктов.

По методу II В. А. Успенского (1954) был проведен расчет суммарной потери массы РОВ в I зоне и определены количество и состав генерированных ОВ продуктов в III зоне.

Удовлетворительное совпадение результатов, полученных обоими методами, говорит о правильности теоретических предпосылок, используемых при расчетах. Результаты теоретического балансового расчета (см. табл. 3) состава генерирующихся продуктов подтверждают выводы, полученные при интерпретации экспериментальных данных и позволяют обоснованно говорить о наличии не только ГФН, но и главной фазы газообразования. Как уже упоминалось, одновременно с генерацией различных подвижных продуктов катагенетического превращения рассеянного сапропланктонитового ОВ в осадочных толщах начинаются процессы их первично-миграционного перемещения. Наиболее подвижными являются самые низкомолекулярные, газообразные продукты катагенеза ОВ, такие, как углеводородные газы (C_1-C_3), CO_2 , H_2S . Образуясь, они тут же почти полностью покидают материнское ОВ. Вследствие этого их содержание в ОВ не превышает 0,001—0,3% на всех этапах катагенеза. Несколько менее подвижными, но также в основном сразу же покидающими материнское ОВ являются низкокипящие жидкие углеводороды (t°_k менее $200^{\circ}C$); их содержание в сапропланктонитовом ОВ вследствие этого обычно не превышает 0,6—1,3%.

Генерирующиеся битумоиды и входящие в их состав высокомолекулярные углеводороды и сложные асфальтово-смолистые вещества менее подвижны, но также испытывают весьма активные перемещения. При интенсивной генерации во время ГФН они в значительном количестве накапливаются в сапропланктонитовом ОВ (до 20—30%), а затем в ходе катагенеза постепенно покидают материнские породы.

Сравнительное изучение состава газовых и хлороформенных экстрактов из системы закрытых и открытых пор материнских пород, содержащих сапропланктонитовое РОВ, позволяет осветить стадийность развития и количественную сторону этого процесса.

В начале катагенеза соотношение битумоидов закрытых и открытых пор примерно соответствует соотношению объема этих пор, что свидетельствует о равномерности распределения синбитумоида в породе, в соответствии с равномерным распределением ОВ. Состав битумоида закрытых и открытых пор довольно однороден, что также говорит о его сингенетичности. Наиболее однородными данными характеризуется, естественно, заведомо сингенетичный битумоид закрытых пор. В системе открытых пор, даже в начале катагенеза, в битумоиде наблюдается иногда более низкое содержание УВ, особенно наиболее подвижных метаново-нафтеновых, в связи с частичной их потерей.

В начале проявления ГФН наблюдается возрастание содержания битумоида в расчете на ОВ в системе как закрытых, так и еще более интенсивное — открытых пор. В битумоиде возрастает содержание УВ, в первую очередь метаново-нафтеновых. Затем количество битумоида и УВ в расчете на ОВ резко снижается в закрытых порах; в системе открытых пор оно во многих случаях значительно возрастает, а в других становится ниже, чем в закрытых порах. На ГФН происходит интенсивное перераспределение образовавшихся битумоидов и входящих в их

состав УВ из закрытых пор в открытые, битумоиды которых характеризуются большой неоднородностью. В битумоиде закрытых пор наблюдается потеря УВ как метаново-нафтеновых, так и ароматических, при ярко выраженном остаточном накоплении асфальтово-смолистых компонентов. Во многих случаях на этом этапе открытые поры содержат паравтохтонный битумоид, значительно более богатый УВ, чем в закрытых порах; в других — явно остаточный, с низким содержанием УВ, особенно наиболее подвижных метаново-нафтеновых. Следующий этап, до начала стадии ПА катагенеза РОВ (до глубин 5 км), характеризуется интенсивной потерей битумоида и УВ из системы открытых пор. Количество битумоида и УВ в расчете на ОВ становится в них таким же и даже меньшим, чем в системе закрытых пор. Изменяется углеводородный состав, открытые поры теряют на этой стадии уже почти все свои битуминозные компоненты. Потеря наиболее подвижных битуминозных компонентов битумоида из системы закрытых и открытых пор на уровне 5 км достигает максимального уровня — 70—90% от исходного количества. В зоне глубин более 5—6 км первично-миграционная потеря углеводородов достигает максимума и, видимо, далее уже почти не возрастает. Битумоид как закрытых, так и открытых пор под воздействием интенсивных факторов метаморфизма теряет переходящие в нерастворимое состояние асфальтово-смолистые компоненты и обогащается углеводородами.

Таким образом на стадиях ПА — А сапропланктонитовое РОВ теряет уже почти все, в том числе и высокомолекулярные подвижные продукты, образующиеся в значительном количестве при его катагенетическом преобразовании.

Литература

- Аммосов И. И. Стадии изменения осадочных пород и парагенетические отношения горючих ископаемых.— Сов. геология, 1961, № 4.
- Аммосов И. И. Петрология углей и парагенез горючих ископаемых. М., «Наука», 1967.
- Бордовский О. К. Органическое вещество современных морских и океанских осадков. Автореф. докт. дисс. М., 1971.
- Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Чернышев В. В. Главная фаза нефтеобразования.— Вестн. МГУ, отдел. геол., 1969, № 6.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В. и др. Проявление главной фазы нефтеобразования в майкопских отложениях Западно-Кубанского прогиба.— Нефтегазовая геология и геофизика, 1971, № 2.
- Войцеховская А. Г. Изучение вещественного состава рассеянного органического вещества осадочных пород обычными петрографическими методами (на примере мезозойских отложений Усть-Енисейской синеклизы).— Ученые записки НИИГА, серия регион. геол., вып. 13, 1968.
- Войцеховская А. Г. Изучение рассеянного органического вещества осадочных пород на основе петрографических и люминесцентно-петрографических методов исследования.— В сб. «Новые методы изучения рассеянного органического вещества». Л., НИИГА, 1971.
- Гинзбург А. И. Петрографическая характеристика сапропелитов и сапрогумолитов.— Сов. геология, 1962, № 8.
- Гинзбург А. И. Зависимость химического состава и физических свойств сапропелитов и сапрогумолитов от содержания микрокомпонентов группы альгинита.— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 5.
- Гинзбург А. И. Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев (на примере некоторых месторождений СССР)— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 4.
- Гинзбург А. И., Богданов В. В. К вопросу о природе керогена менилитовых сланцев Карпат.— Химия твердого топлива, 1968, № 3.
- Горская А. И. Исследования органического вещества четвертичных и современных осадков различных фаций.— В сб. «Битумообразование в четвертичных осадках и генезис нефти». М., Гостоптехиздат, 1960.
- Горская А. И. Основы генетической классификации битумов. М., Гостоптехиздат, 1964.
- Контарович А. Э. Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности в связи с нефтегазодоступностью. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1964.
- Линейцкий В. Ф. Роль глин в формировании залежей нефти и газа.— В сб.

- «Теоретические вопросы нефтяной геологии». Киев, 1962.
- Неручев С. Г.* Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., «Недра», 1969.
- Неручев С. Г.* Катагенез рассеянного органического вещества и генерация нефти и газа в процессе погружения осадков. Докл. АН СССР, т. 194, 1970, № 5.
- Неручев С. Г., Акаев Б. А.* О влиянии геохимических фаций на степень битуминозности органического вещества пород.— Докл. АН СССР, 163, 1965, № 4.
- Неручев С. Г., Филатов С. С., Черников К. А.* Распределение и состав органического вещества и его битумоидных компонентов в связи с геохимическими фациями.— Труды ВНИГРИ, вып. 279, 1969, № 10.
- Нестеров И. И.* Критерии прогнозов нефтегазоносности (на примере мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности). Автореф. докт. дисс. Тюмень, 1966.
- Парпарова Г. М.* Изучение рассеянного органического вещества пород петрографическим методом.— Труды ВНИГРИ, вып. 220, 1963, № 8.
- Парпарова Г. М.* Вещественный состав и степень метаморфизма обугленных растительных остатков и углей в мезозойских отложениях Сургутского района Западно-Сибирской низменности.— Геология и геофизика, 1966, № 7.
- Парпарова Г. М.* О принципах углепетрографической классификации рассеянного органического вещества.— ОНТИ ВИЭМС, 1968, № 8.
- Потонье Г.* Происхождение каменных углей и других каустобиолитов. ОНТИ, 1934.
- Радченко О. А.* Об особенностях химического преобразования ископаемого органического вещества различных генетических типов (в связи с проблемой генезиса нефти).— Химия твердого топлива, 1969, № 1.
- Родионова К. Ф., Четверикова О. П.* К познанию остаточного органического вещества осадочных пород палеозоя Среднего Поволжья.— Геохимия, 1962, № 10.
- Сарбеева Л. И., Крылова И. М.* Отражательная способность микрокомпонентов углей метаморфического ряда.— В сб. «Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород». М., «Наука», 1968.
- Сергиенко С. Р., Семячко Р. Я., Галич П. Н.* Жидкофазное окисление высокомолекулярных углеводородов нефти.— Ж. прикл. химии, 32, 1959.
- Успенский В. А.* Опыт материального баланса процессов, происходящих при метаморфизме угольных пластов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1954, № 6.
- Успенский В. А.* Классификация рассеянного органического вещества пород под углом зрения диагностики нефтематеринских отложений.— Материалы метод. совещ. работников науч.-исслед. лабораторий геол.-разв. организаций ВНИГРИ. Л., 1957.
- Успенский В. А.* О превращении органического вещества в нефть.— В сб. «Проблемы Сибирской нефти». Новосибирск, изд-во АН СССР, 1963.
- Успенский В. А.* Опыт реконструкции элементарного состава органического вещества на разных этапах литогенеза.— Материалы по геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири. Новосибирск, 1970.
- Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышова А. С., Сенникова В. Н.* К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества пород.— Труды ВНИГРИ, вып. 128, 1958.
- Штеренберг Л. Е.* Петрографические типы антрацитовых углей среднего карбона Донбасса.— Докл. АН СССР, 114, 1957, № 3.
- Штеренберг Л. Е., Мазанкина К. Т., Касаточкин В. И.* Особенности путей метаморфизма разных типов гумусовых углей.— Докл. АН СССР, 124, 1959, № 3.

Б. К. Прошляков, Т. И. Гальянова, Н. Г. Зинина

ПОСТДИАГЕНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССЕ ПОГРУЖЕНИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Познание условий образования нефти до сих пор является одной из основных задач в проблеме ее происхождения. Исследования в этой области, выполненные в последние годы в МГУ, ВНИГРИ, СНИИГИМС и других научно-исследовательских организациях, существенно продвинули решение этого кардинального вопроса. Сейчас уже всем очевидна роль термодинамической обстановки, геологического времени и природных катализаторов в процессе битуминизации органического вещества (ОВ).

Большой вклад в дело познания процессов катагенетических превращений ОВ внесли Н. Б. Вассоевич, А. А. Карцев, С. Г. Неручев, В. А. Соколов и др. Заслуживает самого серьезного рассмотрения и дальнейшего развития положение о главной фазе нефтеобразования (ГФН), сформулированное Н. Б. Вассоевичем (1967).

В свете оценки роли вторичных процессов в образовании битумоидов весьма интересные данные были получены при исследовании керна мезозойских и палеозойских пород Прикаспийской впадины.

Возможность почерпнуть особенно ценные сведения дала обработка каменного материала из первых сверхглубоких скважин — Аралсорской СГ-1 и Биикжальской СГ-2.

Изучение терригенных пород мелового и юрского возраста показало, что содержание битумоидов и $C_{орг}$ в них колеблется в широких пределах. В качестве составной части ОВ нередко выступают гуминовые кислоты. Вместе с тем по мере увеличения глубины залегания пород наблюдается явное повышение степеней битуминозности ОВ. Это явление прослежено до глубины около 3000 м (с больших глубин образцы юрских пород не извлекались). Оно происходит довольно постепенно, не обнаруживая признаков наступления ГФН. Битумоиды здесь преимущественно восстановленного типа, их содержание варьирует в пределах десятых и сотых долей процента. На глубинах свыше 2000 м гуминовые кислоты как составная часть ОВ встречаются редко и в незначительных количествах.

Подобная картина в распределении ОВ и битумоидов наблюдается в верхнетриасовых терригенных породах. Нижнетриасовые отложения представлены преимущественно красноцветными аргиллитами, алевролитами и песчаниками. Они по геохимическим признакам существенно отличаются от выше- и нижележащих пород. В связи с этим их битуминологическая характеристика приводится позже.

Соленосные нижнепермские отложения пройдены полностью по периферии впадины, где они имеют сравнительно небольшую мощность. На юго-востоке впадины отложения вскрыты на соляном куполе Биикжальской скв. СГ-2 в интервале глубин 1315—4767 м. Представлены они

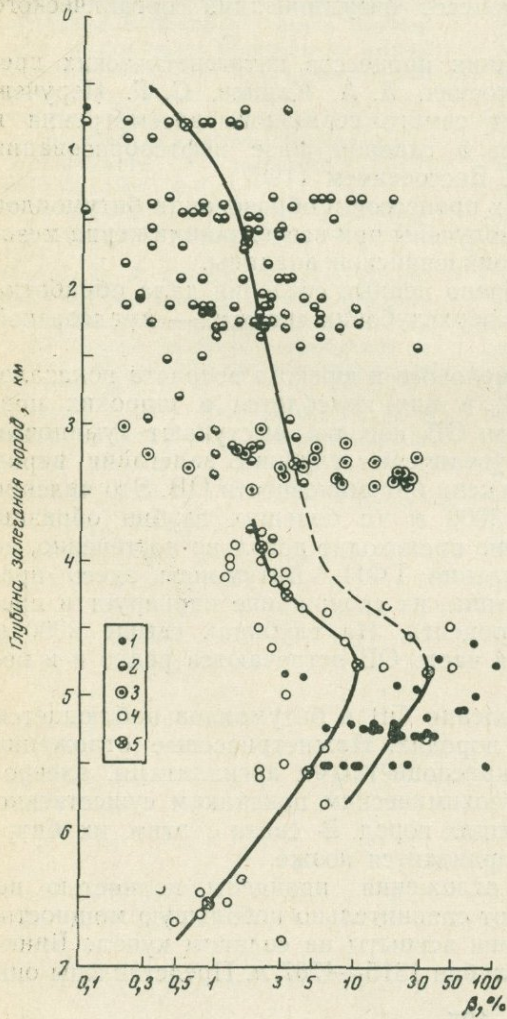
каменной солью и ангидритом. В породах присутствуют восстановленные битумоиды в количестве до 0,04%, что лишь немногим отличается от содержания $C_{орг}$. При микроскопическом исследовании остатки органических тканей в породах не обнаружены. Облучение образцов ангидрита и каменной соли ультрафиолетовыми лучами позволило установить, что битумоиды располагаются исключительно в микротрещинах и кавернах. Все это вместе взятое дает основание считать, что битумоиды являются преимущественно вторичными. Вторичные битумоиды и даже вязкая нефть установлены в образцах ангидрита и каменной соли, полученных при разбуривании Челкарского соляного массива, где мощность соли достигает 10 000 м.

Ниже соленосной толщи залегают терригенные сероцветные палеозойские отложения. Они вскрыты Биикжальской скв. СГ-2 на глубине 4767 м и серией скважин в Актюбинском Приуралье. Породы представлены сероцветными песчано-алевритовыми и глинистыми образованиями. В них присутствует тонкодисперсное, обугленное ОВ, с которым нередко ассоциируют сульфиды железа в виде мелких кристалликов и их агрегатов.

Содержание битумоидов в породах варьирует от тысячных долей до 1%, а $C_{орг}$ — от десятых долей процента до 5%.

В этих отложениях обилием ОВ выделяются черные аргиллиты. Максимальные его количества — 21,6% — установлены в образце с глубины 5087—5089,4 м. В аргиллите в петрографическом шлифе наблюдается тонкодисперсное ОВ бурого и красноватого цвета, равномерно или в виде пятен пропитывающее породу. Оно имеет преимущественно сапропелевый состав и сингенетично породе. В ультрафиолетовых лучах включения ОВ имеют коричневое свечение. Вокруг них наблюдаются следы фракционирования битумоидов, которые, по-видимому, образовались за счет включений ОВ.

При переслаивании аргиллитов с песчаниками отмечается обогащение последних более легкими маслянистыми компонентами. При этом на контакте аргиллитовых и песчаных прослоев наблюдается контактная битуминозная текстура, свидетельствующая о проявлении процессов перераспределения



Изменение степени битуминозности ОВ с глубиной в терригенных породах Прикаспийской впадины

Сероцветные породы: 1 — Биикжал (скв. СГ-2), 2 — Актюбинское Приуралье, 3 — Аралсор (скв. СГ-1); красноцветные породы: 4 — Аралсор (скв. СГ-1); 5 — медная

величины β для ограниченных интервалов ($\beta = \frac{ХВА}{C_{орг}} \cdot 100$)

битумоидов, приводящих к выделению легких битумоидов из аргиллитов в пористые песчаные прослои. По этим признакам можно судить о происходящих в исследуемых породах процессах начальной миграции битумоидов на глубинах более 5000 м. Битумоиды здесь восстановленные, нефтяного типа, отношение хлороформенного битумоида (ХБ) к спиртобензолному (СББ) колеблется от 1 до 4. Их элементный состав представляется в следующем виде: С — 82,73%, Н — 10,69%, гетероэлементы (О+N+S) — 6,58%.

Степень битуминозности ОВ ($\beta_{ХВ}$) в сероцветных подсолевых породах сильно колеблется, но учитывая положение пород в разрезе, нельзя не заметить, что она закономерно возрастает с увеличением глубины залегания осадочных образований (рисунок). В интервале глубин 4500—4800 м величина $\beta_{ХВ}$ резко возрастает, достигая максимума (33%), а затем с увеличением глубины снова уменьшается.

Аналогичное явление отмечено и в разрезе Аралсорской скв. СГ-1, пробуренной в центральной части междуречья Урал — Волга. Ее разрез, начиная с глубины 3725 м и до забоя (6806 м), сложен нижнетриасовыми и пермскими красноцветными терригенными породами. При проходке этих отложений керн извлекался в 62-х интервалах и только в трех из них встретились сероцветные аргиллиты.

Содержание битумоидов и $C_{орг}$ в красноцветах значительно меньше (соответственно 0,0003—0,004 и 0,01—0,12%), чем в сероцветных подсолевых образованиях Биикжальского разреза. Однако медианная кривая, показывающая изменение степени битуминозности ОВ с глубиной, по конфигурации подобна соответствующей кривой для сероцветных пород и отличается лишь меньшей степенью битуминозности ОВ.

ОВ в описываемых породах отличается от соответствующих образований в сероцветных отложениях, залегающих примерно на одинаковых глубинах, присутствием гуминовых кислот и менее восстановленным характером битумоида (отношение хлороформенного битумоида к спиртобензолному значительно менее 1). Интересно, что в отдельных прослоях пористых буровато-коричневых глинистых алевролитов с глубины 4457,2—4458,4 и 4763,5—4744,4 м (песчаные породы здесь отсутствовали) установлено повышенное содержание хлороформенного битумоида (3,12%) и $C_{орг}$ (соответственно 6,94 и 6,31%).

Особенности изменения содержания $C_{орг}$ с глубиной показывают, что его медианные значения по всему разрезу изменяются в близких пределах (значительно менее 1%). Следовательно, возрастание степени битуминозности ОВ на глубинах 4500—4800 м не связано с колебаниями количества ОВ.

Приведенный материал об аномальном повышении степени битуминозности ОВ в надсолевых красноцветных и подсолевых сероцветных породах на глубине 4300—5100 м является одним из доказательств стадийности битумообразования. Отмеченный интервал глубин, видимо, соответствует зоне развития ГФН в пределах Прикаспийской впадины. Примерно одинаковое глубинное положение зоны ГФН в породах различного фациального типа и возраста может быть объяснено с позиций геотермии. В районах Биикжала и Аралсора геотермический градиент очень близок (около 2°С/100 м), а температура в зоне ГФН соответственно равна 95—105 и 102—112°С. Эти цифры хорошо согласуются с температурами, характерными для средней части зоны ГФН, выделенной Н. Б. Вассовичем с соавторами (1969 г.).

Выполненные исследования позволяют считать одной из причин неудач поисково-разведочных работ на нефть в надсолевых отложениях Прикаспийской впадины то обстоятельство, что богатые ОВ терригенные надсолевые образования еще не достигли зоны ГФН (например, юрские и нижнемеловые). Ниже залегающие триасовые и пермские красноцветы, хотя и находятся в зоне ГФН (глубина 4000—6000 м) и

даже ниже ее, но они изначально содержали незначительное количество ОВ и не могут продуцировать достаточного количества углеводородов (УВ).

Весьма перспективными представляются подсолевые нижнепермские и каменноугольные отложения. В них содержание ОВ обычно выше кларкового и достигает в отдельных случаях 10—20% при высокой степени битуминозности; ГФН здесь должна быть завершенной, возникшие при этом битумоиды относятся к нефтяному (восстановленному) типу. Изучение пород под люминесцентным микроскопом позволило установить следы миграции углеводородов. Благоприятным фактором для образования скоплений нефти и газа в подсолевых отложениях является широкое развитие песчано-алевритовых пород с весьма высокими для глубин 4800—5500 м коллекторскими параметрами (открытая пористость достигает 12%).

Все изложенное позволяет считать подсолевые отложения основным объектом для поисково-разведочных работ на нефть и газ в Прикаспийской впадине.

Литература

- Вассоевич Н. Б.* О нефтематеринских отложениях терригенного типа. М., Гостоптехиздат, 1955.
- Вассоевич Н. Б.* Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоев Терского передового прогиба).— Труды ВНИГРИ, вып. 132, 1959а.
- Вассоевич Н. Б.* Микронефть.— Труды ВНИГРИ, вып. 132, 1959б.
- Вассоевич Н. Б.* Теория осадочно-миграционного происхождения нефти.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Вассоевич Н. Б., Абрамсон Б. Я.* Критерии для опознания аллохтонных битумоидов в осадочных горных породах.— В сб. «Геологические исследования на нефть и газ в Волго-Уральской области». Изд. ЦНИИТЭнефтегаз, 1964.
- Неручев С. Г.* Нефтематеринские свиты и миграция нефти. Л., «Недра», 1972.
- Олли И. А.* Битуминозные текстуры и структуры пород как показатель миграции битумоидов.— В кн. «Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений». М., «Недра», 1972.
- Руководство по методике люминесцентно-битуминологических исследований. Л., «Недра», 1966.
- Флоровская В. Н.* Краткое руководство по люминесцентно-битуминологическому анализу. Л., Гостоптехиздат, 1949.
- Флоровская В. Н., Овчинникова Л. И.* Люминесцентная микроскопия битуминозных веществ. М., изд-во МГУ, 1970.

Т. В. Дроздова, В. А. Чиненов

ПОРФИРИНОВЫЕ СТРУКТУРЫ В СОВРЕМЕННЫХ И ДРЕВНИХ ОТЛОЖЕНИЯХ

В настоящее время известно, что в осадочных породах разного геологического возраста можно обнаружить ряд биохимически важных органических соединений (Eglinton, Calvin, 1967; Дегенс, Ройтер, 1967). Среди них особого внимания заслуживают соединения порфириновой природы — хлорины, порфирины и металлопорфирины. Наряду с аминокислотами порфириновые соединения находят в очень древних осадочных породах, включая докембрий. Исследование соединений порфириновой природы представляет интерес не только в связи с тем, что они характеризуют состав ОВ нефтей и осадочных пород, но также потому, что обычно находятся в осадочных породах в виде комплексов с ванадием, никелем, а это важно для геохимических заключений. Основой строения данных соединений является структура порфиринового ядра, состоящая из четырех пиррольных колец, связанных друг с другом.

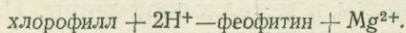
Впервые порфириновые соединения обнаружил Трейбс (Treibs, 1934 a, b, 1935, 1936) в нефтях, асфальтах и смолах, что послужило подтверждением участия органических соединений биологической природы в генезисе нефтей. На основании проведенных исследований Трейбс пришел к заключению о том, что продукты превращения хлорофилла играют значительную роль в образовании битумоидов осадочных отложений, нефтей различных типов и разного геологического возраста.

В настоящее время большинство исследователей согласно с представлениями Трейбса и считают, что порфирины, встречающиеся в осадочных отложениях, являются продуктами превращения природных пигментов организмов: хлорофиллов растений, бактериохлорофилла, гемоглобина крови и других порфириновых соединений животных организмов. После опубликования работ Трейбса было проведено большое число исследований соединений порфириновой природы в современных водах и осадках, в нефтях и других осадочных образованиях разного геологического возраста. В осадках современных озер, морей и океанов были найдены хлорофиллоподобные пигменты, другие хлорины, что служит доказательством большого участия водорослей и других растений, а также остатков животных организмов в образовании ОВ осадков. Результаты исследований хлорофилла в водах, взвесах и осадках современных бассейнов были представлены в обзорной статье Валлентайна (Valleytype, 1957). Валлентайн (Valleytype, 1955) впервые использовал метод хроматографии на бумаге для обнаружения и определения хлорофилла в осадках озер, при этом количество хлорофилла он выражал в условных единицах. Валлентайн показал, что в озерных осадках присутствует не только хлорофилл С, но находятся также другие хлорофиллы и продукты их преобразования. Опп, Эмери и Греди (Opp a. o., 1958) исследовали содержание хлорофилла и продукта его превращения — феофи-

тина — в поверхностных слоях морских осадков близ Калифорнии. Они установили, что содержание феофитина в осадках колеблется от 4 до 100 г/т. Содержание феофитина коррелирует с содержанием азота и $C_{орг}$ в осадках. Хлорофиллоподобные пигменты были обнаружены Е. А. Романкевичем (1959, 1962) в современных осадках некоторых районов Тихого океана, в морских (Горшкова, 1966, 1972; Дроздова и др., 1967; Дроздова, Гурский, 1972) и озерных осадках (Кауата а. о., 1968).

Как известно, в основе строения хлорофиллов находится порфириновое ядро, в котором в одном пиррольном кольце двойная связь насыщена водородом. В центре порфиринового ядра хлорофилла расположен магний, связанный с азотом пиррольных колец по типу хелатов. Характерной составной частью хлорофиллов является фитильная боковая цепь, состоящая из 20 углеродных атомов. Отличие одного хлорофилла от другого связано с присутствием тех или иных боковых группировок, соединенных с пиррольными кольцами.

Присутствие продукта превращения хлорофилла — феофитина — в современных осадках является естественным, так как хлорофилл легко превращается в феофитин в природных условиях, при этом происходит замещение центрального атома магния в молекуле хлорофилла на два атома водорода:



Эта реакция легко протекает в кислой среде, а также в присутствии каротиноидов (Красновский, Дроздова, 1966). Аналогичные продукты образуются из хлорофиллов *a*, *b* и *c*, из бактериохлорофилла. Далее возможен отрыв фитильной группы, что приводит к образованию феофорбидов и других продуктов превращения хлорофилла в результате потери боковых группировок. Орр и другие исследователи (Orr а. о., 1958; Манская, Дроздова, 1964) представили в виде схемы возможные пути превращения хлорофилла *a* в порфирины нефти. В этих превращениях основную роль, видимо, играет хлорофилл *a*, так как он является наиболее характерным для водорослей.

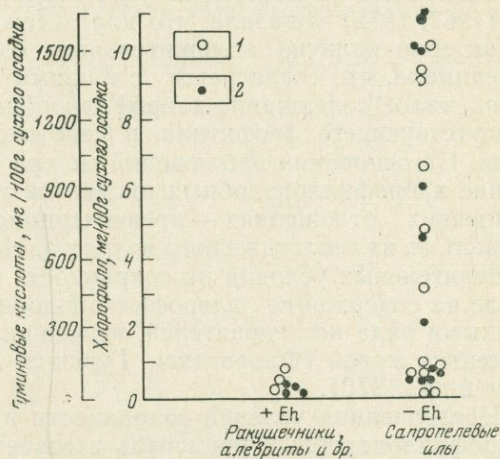
Исследование хлорофилла и продуктов его превращения в современных осадках может дать объяснение причин наличия порфиринов во многих осадочных породах. При этом недостаточно установления присутствия хлорофиллоподобных пигментов в осадках, необходимо также учитывать физико-химические и геохимические условия, в которых происходит осадкообразование.

На примере изучения ОВ осадков Черного моря разных фациальных зон нами было установлено влияние газового режима водной толщи на содержание хлорофилла и феофитина в глубоководных осадках (Дроздова, Гурский, 1972). Впервые на связь между хлорофиллом в осадках и газовым режимом обратили внимание М. В. Кленова и Л. А. Ястребова (1938). Нами было показано, что наибольшие количества хлорофиллоподобных пигментов содержатся в осадках, расположенных в сероводородной зоне моря. Для раздельного определения хлорофилла и феофитина в осадках нами была разработана методика, основанная на экстракции этих пигментов из осадков, отделения их при помощи хроматографии на бумаге и количественного определения при помощи спектрофотометрии (Дроздова, Гурский, 1972; Дроздова и др., 1973). Нами было установлено, что содержание хлорофилла и его продуктов превращения в морских осадках постепенно меняется в фациальном профиле и максимальное их количество приурочено к области континентального склона, что, видимо, связано с наличием сероводородной зоны в этих районах моря. Так, на основании исследований И. И. Волкова (1961) повышенные концентрации сероводорода в иловой воде из поверхностного слоя осадков приурочены к отдельным участкам континентального

склона. Наибольшие количества хлорофилла и феофитина были найдены в сапропелевых илах. Содержание хлорофилла и его продуктов превращения в осадках, находящихся в нормально аэрируемой зоне моря, очень низко. Эти пигменты почти полностью отсутствуют в алевритах, ракушечниках и песках (рис. 1). Нами также было исследовано содержание

Рис. 1. Хлорофиллоподобные пигменты и гуминовые кислоты в осадках Черного моря

1 — хлорофилл;
2 -- гуминовые кислоты



хлорофиллоподобных пигментов в осадках, отобранных из разрезов донных отложений, сделанных на глубине до 3,5 м. При этом были исследованы не только современные, но также древнечерноморские и новозвксинские отложения. Наибольшее количество пигментов было обнаружено в древнечерноморских отложениях, обычно представленных сапропелевыми илами (табл. 1).

Для древнечерноморских отложений обычно характерны отрицательные значения окислительно-восстановительного потенциала; геологический возраст этих отложений, по данным Росса (Ross a. o., 1970), около 4000 лет. Удивительная сохранность неизмененного хлорофилла в древнечерноморских осадках в течение нескольких тысячелетий указывает на особенно благоприятные условия, создавшиеся в древнечерноморских отложениях для этого химически лабильного соединения. Одной из основных причин сохранности хлорофилла являются восстановительные условия, создавшиеся во время образования осадков и дальнейшего захоронения отложений (Дроздова, Гурский, 1972; Дроздова, 1972).

Таблица 1

Содержание хлорофилла и феофитина в древнечерноморских осадках

№ станции	Горизонт, см от поверхности дна	Пигменты, мг/100 г сухого осадка		№ станции	Горизонт, см от поверхности дна	Пигменты, мг/100 г сухого осадка	
		хлорофилл	феофитин			хлорофилл	феофитин
37	30—57	7,18	2,40	109a	42—85	0,12	2,40
28	41—63	5,34	4,65	109a	85—96	2,00	3,10
38	171—191	3,15	1,43	15	37—79	6,00	3,50

Как показали исследования А. П. Виноградова (Виноградов и др., 1962), процесс осолонения древнего Черноморского бассейна и наступившего за ним сероводородного заражения глубинных вод произошел довольно быстро. Сероводород не только обусловил резкое замедление процесса разложения ОБ отмершего планктона в водной толще бассейна, но и способствовал развитию восстановительных процессов в илах,

что создало благоприятную обстановку для интенсивного накопления ОВ в древнечерноморских отложениях. Предполагают, что расположенные ниже древнечерноморских отложений новоэвксинские осадки образовывались в обычных условиях. В новоэвксинское время осадкообразование происходило в условиях бассейна с нормальной аэрацией, в связи с этим концентрация ОВ в осадках незначительна. О. В. Шишкина (1967, 1972) показала, что для отложений новоэвксинского бассейна характерно наличие положительного окислительно-восстановительного потенциала, что согласуется с нашими данными. Этим объясняется очень малое содержание хлорофиллоподобных пигментов, в основном присутствующего феофитина, в новоэвксинских отложениях Черного моря. На основании наблюдений можно сделать заключение, что содержание хлорофиллоподобных пигментов и общего количества ОВ в черноморских отложениях — древнечерноморских и новоэвксинских — не зависит от их геологического возраста. Наши заключения о влиянии восстановительных условий на сохранность ОВ и его накопление, в том числе на содержание хлорофиллоподобных пигментов, согласуются с данными ряда исследователей, изучавших содержание ОВ в донных отложениях морей (Флоровская, Гурский, 1966, 1970; Страхов, 1971; Али-Заде и др., 1970).

Исследования условий сохранности и накопления ОВ и в том числе хлорофиллоподобных пигментов в современных осадках дают большой материал для представлений о причинах повышенного содержания ОВ в осадочных породах. В осадочных породах порфирины обычно находятся лишь в виде комплексов с металлами, чаще всего с ванадием и никелем. Эти комплексные соединения порфиринов не встречаются в растениях и микроорганизмах и являются продуктами вторичного происхождения. Предполагают, что хлорофилл *a*, находящийся в морских водорослях, мог служить основным материалом для ванадиевого комплекса, встречающегося в нефтях, во многих осадочных породах (Treibs, 1934, 1936; Hodgson, a. o., 1963; Dunning, 1963).

Порфирины, найденные в нефтях, разнообразны, при этом их часто объединяют под общим названием «петропорфиринов» (Baker, 1969). Известно, что хлорофилл легко теряет магний, а также боковые группировки, отрывающиеся от порфиринового ядра. На рис. 2 показана взаимосвязь между хлорофиллом *a* и петропорфирином нефтей. Фитольная боковая цепь у хлорофилла, как предполагают, является материалом для образования изопреноидных углеводов, встречающихся в нефтях, — фитана, пристана. Эти углеводороды встречаются как в нефтях, так и в составе РОВ осадочных пород.

В последнее время появилось несколько фундаментальных обзорных статей, посвященных результатам исследований порфиринов. Даннинг (Dunning, 1963) представил материал по исследованию порфиринов в нефтях, углях, а также описал основные свойства порфиринов и продуктов их превращения в кислых и щелочных условиях. На основании данных современной органической химии известно, что все порфирины можно разделить на три основные группы по характеру поглощения их в видимой области спектра (рис. 3). Установлено, что в нефтях преобладают порфириновые соединения типа «филло». Большой обзор литературы, посвященной определению свойств, способов изолирования и роли порфиринов в геохимических процессах, был недавно опубликован Бакером (Baker, 1969). Робинсон (Robinson, 1969) дал сводку о методах изолирования порфиринов из нефтей и других геологических объектов. Большой вклад в изучение порфиринов и металлопорфиринов в осадочных отложениях, особенно в нефтях, был сделан Блюмером (Blumer, 1950; Blumer, Omenn, 1961; Thomas, Blumer, 1964), а также Ходжсоном (Hodgson a. o., 1963, 1968; Hodgson, 1971; Baker, Hodgson, 1961; Hodgson, Peake, 1961; Peake a. o., 1972).

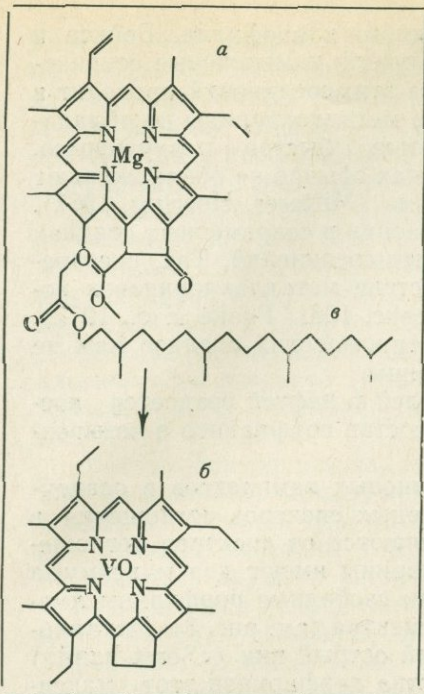
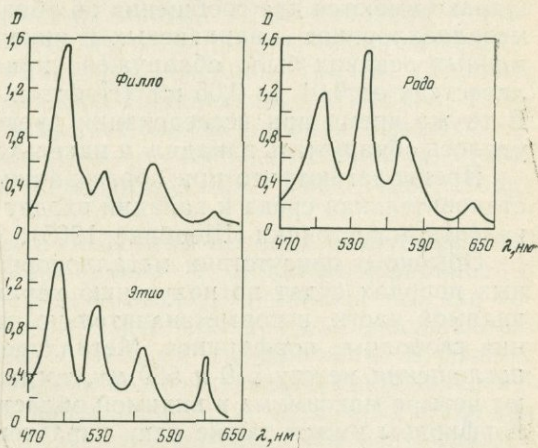


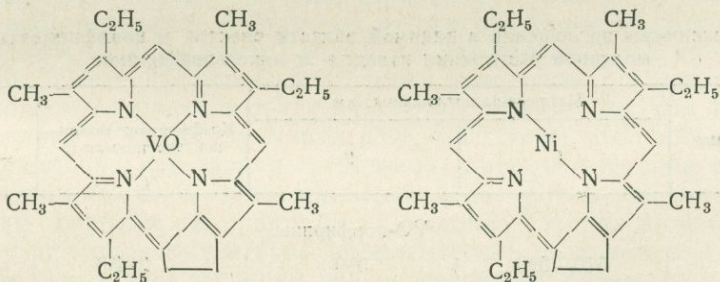
Рис. 2. Взаимосвязь между хлорофиллом α и петропорфирином

a — хлорофилл α ; b — петропорфирин; v — фитильная боковая цепь C_{20}

Рис. 3. Типы порфириновых структур в природных материалах, по Даннингу (Dunning, 1963): филло — филлопорфирины, этио — этиопорфирины, родо — родопорфирины



В осадочных породах порфирины почти не встречаются в свободном состоянии, они обычно находятся в соединении с металлами, чаще всего с ванадием и никелем, которые образуют хелаты с порфиринами и, подобно магнию в хлорофилле, связаны с азотом пиррольных колец. По представлениям Ходжсона (Hodgson, а. о., 1968), химическая структура ванадил- и никельпорфиринов приблизительно следующая:



Представление о химических свойствах металлопорфиринов, их строении и характере спектров поглощения было получено на основании изучения продуктов химического синтеза. В настоящее время еще не установлено, на какой стадии превращения хлорофиллоподобных пигментов в порфирины происходит соединение их с металлами по типу хелатов. Допустимо также соединение этих металлов с боковыми группировками порфириновых соединений, однако при этом свойства таких соединений будут отличаться от свойств обычных металлопорфиринов.

По мнению А. П. Виноградова (1936), морские организмы-концентраторы ванадия (асцидии, голотурии) участвуют в образовании детрита и таким образом обогащают морские илы ванадием. Он заметил, что в осадках, отличающихся большим количеством ОВ, наблюдаются высокие концентрации ванадия. Есть предположение о том, что одним из путей превращения свободных хлорофитинов (феофитинов, феофорбидов и др.) в порфирины является образование металлохлорофитинов. Для решения этого вопроса необходимо доказать возможность образования металлохлорофитинов. В лабораторных условиях Миллсон (Millson а. о., 1966) получил

дериват ванадилродопорфирина из продажного хлорофилла. Бейкер и Ходжсон (Baker, Hodgson, 1961) ранее получили комплексные соединения никеля с феофитином *a*. Однако синтез этих соединений проходит в достаточно жестких условиях и полученные металлохлорины не обладают достаточной химической устойчивостью, быстро разрушаются. В природных условиях в современных осадках обычно не обнаруживают комплексы хлоринов с ванадием и никелем (Mitterer, Hoering, 1967). Однако имеются два сообщения об обнаружении в современных осадках металлохлоринов — ванадиевых и никелевых соединений. Так, в современных осадках было обнаружено присутствие металлохлоринов в количествах от 0,01 до 0,05 г/т (Hodgson, Peake, 1961; Peake *a. o.*, 1972). В то же время при исследовании древнечерноморских осадков нам не удалось обнаружить ванадил- и никельхлорины.

Предполагают, что при образовании углей и нефтей создается восстановительная среда и ванадий входит в состав порфиринов в четырехвалентном состоянии (Щербина, 1965).

Обычно о присутствии металлопорфириновых комплексов в осадочных породах судят по получению характерных спектров поглощения в видимой части, которые значительно отличаются от спектров поглощения свободных порфиринов. Металлопорфирины имеют два максимума поглощения между 510 и 580 нм, тогда как свободные порфирины имеют четыре максимума в видимой области спектра (см. рис. 3). Металлопорфирины имеют также один характерный острый пик («Soret band») при 400—410 нм, но при расчетах количества порфиринов этот максимум поглощения обычно не принимается во внимание. Химические свойства и характер спектров поглощения металлопорфиринов зависят от свойств металла, входящего в их состав, от присутствия тех или других боковых группировок порфиринового ядра. Это позволяет идентифицировать разные металлопорфирины из сложной смеси органических сое-

Таблица 2

Максимумы поглощения в видимой области спектра и коэффициенты молярной экстинкции ванадил- и никельпорфиринов

«Острый» пик	Максимумы поглощения, нм		Коэффициент молярной экстинкции E	Автор
	1	2		
VO-порфирины				
—	570—530	530	$2 \cdot 10^4$	1
—	572	—	$1,26 \cdot 10^4$	2
420	580	540	—	3
410	571—576	532—535	—	4
—	572	535	—	5
—	575	—	$1,65 \cdot 10^4$	6
—	570	533	$2,61 \cdot 10^4$	7
Ni-порфирины				
395	550	515	$2 \cdot 10^4$	1
—	552	—	$1,26 \cdot 10^4$	2
400	550	525	—	3
395	552—547	514	—	4
—	550	508	—	5
—	550	514	$3,48 \cdot 10^4$	7

Примечание: 1 — Hodgson *a. o.*, (1963); 2 — «Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород (1966); 3 — Dunning, Moore (1957); 4 — Treibs (1935); 5 — Глебовская, Волькенштейн (1948); 6 — Gransh, Elisma, 1970; 7 — Stern, Dezeliç (1937).

динений, экстрагированных органическими растворителями из природных объектов. Чувствительность спектрофотометрического метода определения количества металлопорфиринов $1 \cdot 10^{-6}\%$. В табл. 2 представлены сводные данные о максимумах полос поглощения в видимой части спектра и коэффициенты молярной экстинкции ванадил- и никельпорфиринов, полученные разными авторами.

Ванадилпорфирины, а иногда и никельпорфирины были обнаружены в осадочных породах — в пессидонских сланцах и битуминозном мергеле (Blumer, 1950; Heller, 1970), в третичных и палеозойских известняках (Hodgson а. о., 1968), в битуминозных сланцах триаса (Thomas, Blumer, 1964), в третичных отложениях Предкавказья (Ильина, 1959; Деменкова, Захаренкова, 1971), в нефтях разных районов и разного геологического возраста (Радченко, Шешина, 1955а, б; Левенсон, 1961; Касымов, 1963; Успенский, 1970; Маров и др., 1972; Baker, 1969; Hodgson, 1971).

Металлопорфирины находятся в осадочных породах в ничтожно малых количествах. Обнаружение порфиринов и металлопорфиринов в осадочных породах связано с методическими трудностями, так как сопутствующие им смолы и асфальтены, также обладающие способностью поглощать в видимой части спектра, мешают определениям. В связи с этим нами была разработана методика количественного микроопределения ванадилпорфиринов и никельпорфиринов в осадочных породах (Дроздова, Чиненов, 1974). При разработке методики мы основывались на принципе разделения выделенных из пород битумоидов на колонке из силикагеля, предложенного Ходжсоном (Hodgson, а. о., 1968). Соотношение растворителей и их смесей, использованных Ходжсоном, нами было несколько изменено. Кроме того, нами было установлено, что в присутствии большого количества смол и асфальтенов необходимо проводить дальнейшее разделение компонентов битумоидов при помощи тонкослойной хроматографии. Содержание ванадилпорфиринов и никельпорфиринов определяли спектрофотометрически.

Мы экстрагировали битумоиды из осадочных пород смесью бензола с метиловым (или этиловым) спиртом в отношении 9 : 1 в аппарате Сокслета 40—50 час. Полученный экстракт упаривали, остаток растворяли в небольшом количестве *n*-гексана и полученный раствор пропускали через колонку силикагеля марки КСК (325 меш). Колонку силикагеля последовательно промывали *n*-гексаном, смесью *n*-гексана с бензолом (1 : 1), затем бензолом, спиртобензолом (1 : 9) и, наконец, метанолом или этиловым спиртом. В растворе *n*-гексана находятся углеводороды, в том числе полициклические ароматические соединения. Необходимо отметить, что в этой фракции при исследовании битуминозных сланцев и других осадочных пород мы часто обнаруживали перилен. Во фракцию *n*-гексан-бензола (1 : 1) переходят никельпорфирины, в бензольной фракции находится основная масса ванадилпорфиринов, в спиртобензол обычно могут переходить хлорины (если они имеются). Метанолом или этиловым спиртом вымываются из колонки смолы и остатки асфальтенов.

При исследовании бензольного раствора, содержащего ванадилпорфирины, мы получали характерный спектр поглощения этого соединения в видимой части спектра. Однако в присутствии большого количества смол, а также асфальтенов в составе битумоидов, трудно обнаружить металлопорфирины при помощи спектрофотометрических определений. В связи с этим мы проводили дальнейшую очистку бензольной и *n*-гексанбензольной фракций от примесей при помощи тонкослойной хроматографии. Для этого использовались тонкослойные силикагелевые пластинки с крахмальным закрепителем «силуфол» (ЧССР). Растворителем служила смесь хлороформа и изооктана в отношении 2 : 3. При этом ванадилпорфирины хорошо отделяются от сопут-

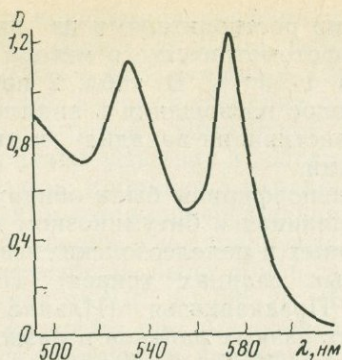


Рис. 4. Спектр поглощения ванадилпорфирина, найденного в диктионемовом сланце Прибалтики (в хлороформе)

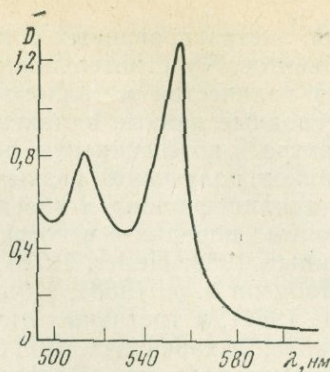


Рис. 5. Спектр поглощения никельпорфирина, обнаруженного в осадочных породах Восточного Предкавказья (в хлороформе)

ствующих им остатков смолистых соединений и четко отделяются друг от друга. R_v ванадилпорфирина равно 0,1—0,15, никельпорфирина — 0,3—0,35. Силикагель с пятнами металлопорфиринов снимали с пластинки, порфириновые соединения экстрагировали хлороформом и определяли их количество при помощи спектрофотометрии. Расчет количества металлопорфиринов проводили на основании показаний оптической плотности с учетом коэффициента молярной экстинкции $E=2 \cdot 10^4$ (Hodgson а. о., 1963 — табл. 2) и молекулярного веса порфиринов, условно принятого равным 600. Было установлено, что основная часть ванадия, связанная с порфиринами, извлекается бензолом с колонки силикагеля, однако небольшие количества ванадия можно обнаружить также в растворе спирта вместе со спиртовыми смолами. Это дает возможность предположить, что в составе битумоидов, кроме простых металлопор-

Таблица 3

Содержание металлопорфиринов и металлов в спиртобензольных битумоидах осадочных пород

Место взятия пробы	Порода, возраст	Глубина, м	% битумоидов на породе	Спиртовые смолы+асфальтены, % от битумоидов	Содержание порфиринов в битумоиде, 10 ⁻³ %		Содержание металлов в битумоидах, 10 ⁻³ %		
					V=O	Ni	V	Ni	Cu
Маарду, Эстония	Диктионемовый сланец, ордовик	Обнажение	0,54	68,0	60,0	—	320,0	13,0	11,0
Куркужин-Заюково	Битуминозный мергель, кумская свита	670	0,3	54,3	130,0	170,0	345,0	315,0	127,0
Карабулак-Ачалуки	Глины, майкопская серия	2075	0,29	54,3	5,0	2,0	5,0	4,0	3,0
Река Сулак	Битуминозный мергель, кумская свита	Обнажение	0,24	—	99,0	—	141,0	23,0	7,0
Куркужин-Заюково	Глины, нижний мел	1349	0,23	44,5	4,0	250,0	8,0	46,0	3,0

Фиринцов, могут встречаться ванадиевые комплексы порфиринов более сложного состава.

При помощи разработанной нами методики были обнаружены в значительном количестве ванадилпорфирины в диктионемовом сланце Прибалтики (месторождение Маарду), в котором вследствие большого содержания смол не удавалось ранее обнаружить порфирины. Были исследованы также осадочные породы Восточного Предкавказья. При этом во многих образцах битуминозных сланцев были обнаружены как ванадилпорфирины, так и никелевые порфирины. Были получены характерные спектры поглощения в видимой части спектра, на основании которых рассчитано количество этих соединений в породах (табл. 3). После очистки при помощи тонкослойной хроматографии (на силуфоле) были получены достаточно характерные спектры поглощения (рис. 4, 5). Ванадилпорфирин имел два максимума поглощения — при 532 и 572 нм, никельпорфирин — при 512 и 553 нм, что совпадает с литературными данными (см. табл. 2).

На основании табл. 3 можно сделать заключение о том, что с порфиринами связано лишь около 1—5% ванадия и никеля, содержащихся в битумоидах, выделенных из осадочных пород. Кроме того, достаточно хорошо видна связь между содержанием порфиринов и количеством металлов в битумоидах.

Таким образом, при исследовании разных осадочных пород Восточного Предкавказья было установлено: 1) различие в содержании металлопорфиринов (см. табл. 3); 2) отсутствие металлопорфиринов в некоторых образцах глинистых пород майкопской серии; 3) присутствие в нижнемеловых глинах в основном лишь никелевых порфиринов и в некоторых образцах одновременно и ванадилпорфиринов; высокое содержание в породах кумской свиты как ванадилпорфиринов, так и никельпорфиринов.

На основании проведенных исследований можно предположить, что металлопорфирины, видимо, связаны с геологической и геохимической историей осадочных отложений, а это представляет большой интерес в связи с исследованиями генезиса нефти.

Л и т е р а т у р а

- Али-Заде А. А., Венер В. В., Шойхет П. А. Сравнительная геохимическая характеристика органического вещества современных осадков западного и восточного склонов Южно-Каспийской впадины.— В сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970.
- Виноградов А. П. О происхождении ванадия в нефтях и твердых битумах.— В сб. «Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности». М., Изд-во АН СССР, 1936.
- Виноградов А. П., Гриненко В. А., Устинов В. И. Изотопный состав соединений серы в Черном море.— Геохимия, 1962, № 10.
- Волков И. И. О свободном сероводороде и некоторых продуктах его превращения в осадках Черного моря.— Труды ин-та океанологии, 50, 1961.
- Глебовская Е. А., Волькенштейн М. О. Спектры порфиринов в нефтях и битумах.— Ж. общей химии, 18, 1948.
- Горшкова Т. И. Органическое вещество донных отложений Балтийского моря.— В сб. «Химические процессы в морях и океанах». М., «Наука», 1966.
- Горшкова Т. И. Органическое вещество осадков Балтийского моря и его биологическое значение.— Труды ВНИРО, 75, вып. 191, 1972.
- Дегенс Э. Т., Ройтер Дж. Х. Аналитические методы исследования в органической геохимии.— В сб. «Органическая геохимия», вып. 1. М., «Недра», 1967.
- Деменкова П. Я., Захаренкова Л. Н. Порфирины нефтей и битуминозных компонентов органического вещества пород как показатель их генетической связи.— В сб. «Геохимия рассеянного органического вещества».— Труды ВНИГРИ, вып. 294, 1971, № 11.
- Дроздова Т. В. Геохимические условия сохранности аминокислот и порфириновых структур в осадочных отложениях.— В сб. «Очерки современной геохимии и аналитической химии». М., «Наука», 1972.
- Дроздова Т. В., Богачева М. П., Гурский Ю. Н. Хлорофилл и феофитин в современных, древнечерноморских и новозвксинских отложениях.— Тез. докл. на 7-ой конференции «Химия моря», 1973.
- Дроздова Т. В., Гурский Ю. Н. Условия сохранности хлорофилла, феофитина и

- гуминовых веществ в отложениях Черного моря.— *Геохимия*, 1972, № 3.
- Дроздова Т. В., Коченов А. В., Батурич Г. Н.* Некоторые особенности компонентного состава органического вещества современных морских осадков.— *Геохимия*, 1967, № 10.
- Дроздова Т. В., Чиненов В. А.* Металлопорфирины в битуминозных сланцах Прибалтики и Восточного Предкавказья.— *Геохимия*, 1974, № 1.
- Ильина А. А.* Порфирины и пигменты в битумах и нефтях третичных отложений. Л., Гостоптехиздат, 1959.
- Касымов Х. К.* Металлопорфириновые комплексы нефтей Западного и Южного Узбекистана.— *Докл. АН Уз. ССР*, 1963, № 10.
- Кленова М. В., Ястребова Л. А.* Хлорофилл в осадках как показатель газового режима.— *Труды ВНИРО*, 1938, № 5.
- Левенсон В. Э.* Геохимическая битуминология и ее проблемы. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Красновский А. А., Дроздова Н. Н.* Сравнительное исследование тушения флуоресценции хлорофилла и его аналогов, действие каротина на эффект тушения.— *Докл. АН СССР*, 1966, № 10.
- Манская С. М., Дроздова Т. В.* Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Маров И. Н., Беляева В. К., Герлит Ю. Б., Дубров Ю. Н., Ермаков А. Н., Коблова А. З., Петрова Т. Г.* Об исследовании содержания и форм нахождения ванадия в нефтях.— *Геохимия*, 1972, № 1.
- Радченко О. А., Шешина Л. С.* К вопросу геохимии порфиринов нефтей.— *Труды ВНИГРИ*, № 83, 1955а.
- Радченко О. А., Шешина Л. С.* Генезис порфиринов в сырых нефтях.— *Докл. АН СССР*, 1955б, № 6.
- Романкевич Е. А.* О составе и распределении растительных пигментов в отложениях северо-западной части Тихого океана к востоку от Камчатки.— *Докл. АН СССР*, 1959, № 6.
- Романкевич Е. А.* Органическое вещество в поверхностном слое осадков западной части Тихого океана.— В сб. «Океанологические исследования», № 5. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Под ред. В. А. Успенского, К. Ф. Родионовой. М., «Недра», 1966.
- Страхов Н. М.* Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене.— *Литология и полезные ископаемые*, 1971, № 3.
- Флоровская В. Н., Гурский Ю. Н.* Органическое вещество в глубоководных осадках Черного моря.— *Геохимия*, 1966, № 1.
- Флоровская В. Н., Гурский Ю. Н.* Особенности состава органического вещества глубоководных осадков Черного моря.— В сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970.
- Успенский В. А.* Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970.
- Шишкина О. В.* Отличительные черты химического состава иловых вод.— В сб. «Гидрофизические исследования в Черном море». М., «Наука», 1967.
- Шишкина О. В.* Геохимия морских и океанических иловых вод. М., «Наука», 1972.
- Щербина В. В.* Основные черты геохимии ванадия. *Bulgar. Acad. Sci.—Bull. of the «Strsimir Dimitry», Inst. Geol.*, 14, 1965.
- Baker E. W.* Porphyrins.—In «Organic geochemistry. Methods and results». Eglington G. and M. T. J. Murphy (Eds). Springer Verlag, 1969.
- Baker B. L., Hodgson G. W.* Rate of formation of the nickel complex of pheophytin A.—*J. Physiol. Chem.*, 65, 1961, N 6.
- Blumer M.* Porphyrinfarbstoffe und Porphyrin-Metallkomplexe in schweizerischen Bitumina. *Geochemische Untersuchungen.—Helv. chim. acta*, N 33, 1950, S. 1627.
- Blumer M., Omenn G. S.* Fossil pigments-uncomplexed chlorins in a Triassic sediment.—*Geochim. et cosmochim. acta*, 25, 1961, N 2.
- Dunning H. N.* Geochemistry of organic pigments.—In «Organic geochemistry». Bregger (Ed.). Pergamon Press, 1963.
- Dunning H. N., Moore J. W.* Porphyrin research and origin of petroleum.—*Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 41, 1957, 11.
- Eglington G., Calvin M.* Chemical fossils.—*Scient. Amer.*, 217, 1967, N 1.
- Gransch J. A., Eisma E.* Geochemical aspects of the occurrence of porphyrins in West Venezuelan mineral oils and rocks.—In «Advances in organic geochemistry», 1966. G. D. Hobson, G. C. Speers (Eds). Pergamon Press, 1970.
- Heller W.* Researches concerning porphyrins and metal complexes of porphyrins from the Possidononya shales of Swabia (BRD).—In «Advances in organic geochemistry», 1966. G. D. Hobson, G. C. Speers (Eds). Pergamon Press, 1970.
- Hodgson G. W.* Origin of petroleum: chemical constraints.—*Origin and Refining of Petroleum*. Amer. Chem. Soc., Washington, 1971.
- Hodgson G. W., Hitchon B., Taguchi K., Baker B. L., Peake E.* Geochemistry of porphyrins, chlorins and polycyclic aromatics in soils, sediments and sedimentary rocks.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 32, 1968, N 7.
- Hodgson G. W., Peake E.* Metall chlorin complexes in recent sediments as initial precursors to petroleum porphyrin pigments. *Nature*, 191, 1961, N 4790.
- Hodgson G. W., Ushlyima N., Taguchi K., Shimada I.* The origin of petroleum porphyrins pigments in some crude oils, marine sediments and plant material of Japan.—*Sci. Reports Tohoku Univ.*, ser. 3, t. VIII, 1963, N 3.
- Ishiwatari R.* Compositional and optical characteristics of humic substances extracted from recent lake sediments.—*J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sec.)*

- (Nippon Kagaky Zasshi), 87, 1966, pp. 557—566.
- Ishiwatari R.* Fluorescence-microscopic observations of the natural state of chlorophyll pigments in recent sediments.—*Earth Sci. (Chikyukagaku)*, 23, 1969, N 5.
- Kayama T., Shimomura O., Janagi K.* Vertical distribution of pigments in a lake sediment as determined by paper chromatography.—*Geochem. J.*, 2, 1968, N 2.
- Millson M. F., Montgomery D. S., Brown S. R.* An investigation of the vanadyl porphyrin complexes of the Athabasca oil sands.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 30, 1966, N 1.
- Mitterer R. M., Hoering T. C.* Production of hydrocarbons from the organic matter in a recent sediments.—*Carnegie Inst. Washington, Year Book*, 1967, N 66.
- Orr W. L., Emery K. O., Grady J. R.* Preservation of a chlorophyll derivatives in sediments off Southern California.—*Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 42, 1958, N 5.
- Peake E., Strosher M., Baker B. L., Gossen R., McCrossan R. G., Yorath C. J., Hodgson G. W.* The potential of arctic sediments: hydrocarbons and possible precursors in Beaufort Sea sediments.—*Internat. Geol. Congr., Session 24, section 5, Miner. Fuels, Montreal*, 1972.
- Robinson W. E.* Isolation procedures for kerogens and associated soluble organic materials.— In «Organic geochemistry. Methods and results». Eglinton G. and M. T. Y. Murphy (Eds). Springer-Verlag, 1969.
- Ross D. A., Degens E. T., Makilvene R. T., Herberg R. M.* Recent sediments of the Black Sea.—*Oceans*, 15, 1970, N 4.
- Stern A., Dezelic M.* The light absorption of porphyrins. XII. Metal complex.—*Z. phys. chem.*, 180, 1937, 131—138.
- Thomas D. W., Blumer M.* Porphyrin pigments of Triassic sediment.—*Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1964, N 7.
- Treibs A.* Chlorophyll and Häminoderivate in bituminösen Gesteinen, Erdöl, Erdwachen and Asphalten.—*Ann. Chem.*, 510, 1934a, 42.
- Treibs A.* Organic mineral substances. II. Occurrence of chlorophyll derivatives in an oil shale of the Upper Triassic.—*Ann. Chem.*, 509, 1934b.
- Treibs A.* Organic mineral substances.—*Ann. Chem.*, 517, 1935, 172—196.
- Treibs A.* Chlorophyll and Häminoderivate in organiscen Mineralstoffen.—*Angew. Chem.*, 49, 1936, 682.
- Vallentyne J. R.* Sedimentary chlorophyll determination as a paleobotanical method.—*Canad. J. Botany*, 33, 1955, N 4.
- Vallentyne J. R.* The molecular nature of organic matter in lakes and oceans, with lesser reference to sewage and terrestrial soils.—*J. Fish. Res. Board Canada*, 14, 1957, N 1.

И. Р. Клесмент

РОЛЬ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ НЕКОТОРЫХ САПРОПЕЛИТОВ

Более чем сто лет химики исследуют строение сапропелитов, занимаются вопросами их термического разложения и генезиса. Этот интерес обусловлен тем, что некоторые сапропелиты, в частности горючие сланцы, при термоллизе образуют в значительном количестве жидкие продукты, применяемые как сырье в промышленности. Исследователи согласны в том, что исходным биологическим веществом формирования керогена сланцев были низшие морские организмы — планктон. Общими структурными элементами всех сапропелитов являются длинные углеродные цепи, основными биологическими источниками таких цепей — жирные кислоты.

Содержание глицеридов жирных кислот в планктоне не превышает нескольких процентов, но кислоты — самые устойчивые составные части живых организмов и, учитывая огромную продуктивность океана в биомассе планктона (Богоров, 1971; Богданов, Лисицын, 1971), а также продолжительность геологических времен образования осадков, можно предположить, что жирные кислоты фитопланктона являются реальным источником ОВ седиментов.

Жирные кислоты планктона являются обычными, самыми распространенными в природе кислотами. Полученные путем биосинтеза, они содержат четное число атомов углерода. В синезеленых водорослях, которые считают исходным веществом формирования керогена, содержатся кислоты: миристиновая C_{14} , пальмитиновая C_{16} , стариновая C_{18} , а также соответствующие моно- и полиненасыщенные производные (Holton a. o., 1968). В фитопланктоне присутствуют преимущественно насыщенные кислоты C_{14} и C_{16} , мононенасыщенная C_{16} и полиненасыщенная C_{18} .

Структура ненасыщенных кислот характеризуется тем, что двойные связи находятся далеко от карбоксильной группы: в моноеновых кислотах — в середине цепи, между девятым и десятым атомами углерода. В полиеновых кислотах последующие двойные связи находятся еще дальше, причем они изолированы, что с точки зрения термодинамики менее предпочтительно, чем цепь с сопряженными двойными связями.

Предполагают, что основным исходным биологическим материалом большинства сапропелитов являются именно эти кислоты (Cape, 1967). Трансформация кислот в кероген осуществляется посредством реакций полимеризации, окисления и конденсации.

В нашей работе было показано, что часть керогена многих сланцев действительно могла образоваться из жирных кислот. При применении деструктивных методов анализа были установлены некоторые структурные элементы, имеющие явно жирнокислотное происхождение.

Основным объектом исследований служил кероген эстонского горючего сланца — кукурсита («Геология, месторождений...», 1968). Этот

сланец, залегающий в карбонатной толще среднего ордовика на небольшой глубине, относительно богат ОВ: содержание горючей массы составляет 20—45% на сланец. Кероген имеет следующий элементный состав (в %): углерод 77,1—77,8, водород 9,5—9,8, сера 1,7—2, хлор 0,6—1, азот 0,3—0,4 и кислород 9,7—10,2 (Раудсепп, Фомина, 1954). Высокое содержание водорода обуславливает при термическом разложении керогена образование большого количества летучих, в том числе до 66% жидких продуктов на исходное вещество.

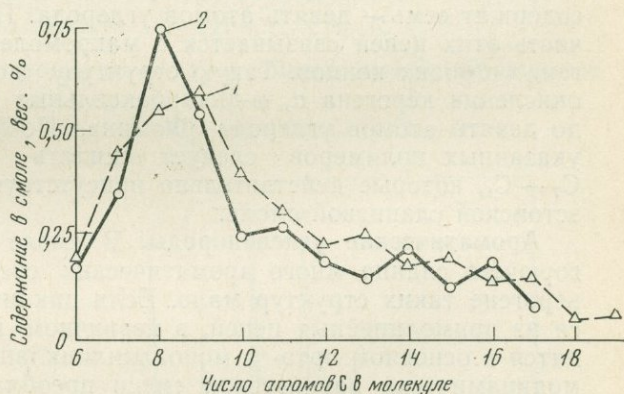
Термическое разложение высокомолекулярных веществ является одним из старейших методов их анализа. При низкотемпературном термоллизе, при температуре не выше 500°С, фрагменты исходного керогена переходят в смолу без глубоких изменений, поэтому исследование состава смолы может служить источником сведений о структуре исходного вещества.

Промышленное полукоксование сланца проводят в генераторах и туннельных печах. Мы исследовали также смолы лабораторного полукоксования. Разделение смолы на групповые компоненты и их анализ проводились с применением хроматографических и спектральных методов (Касберг, Клесмент, 1969; Klesment, 1972). Средний состав смолы полукоксования сланца в туннельных печах следующий (в вес. %): парафины 7, олефины 11, ароматические углеводороды 22, нейтральные кислотные соединения 35 и фенолы 25. Рассмотрим подробнее состав отдельных групп соединений смолы.

Парафины и олефины. В смоле присутствуют в большом количестве парафины и олефины, содержащие до 17 атомов углерода. Уже это указывает на их вероятную связь с жирными кислотами планктона. Но

Рис. 1. Зависимость содержания *n*-парафинов и *n*-1-олефинов смолы полукоксования Эстонского горючего сланца-кукерсита от числа атомов углерода в молекуле

1 — нормальные парафины;
2 — нормальные 1-олефины



есть еще более веские доказательства. На рис. 1 показаны концентрации индивидуальных *n*-парафинов и *n*-олефинов, выделенных из смолы полукоксования сланца в туннельных печах. Самую высокую концентрацию имеют парафин C₉ и олефин C₈, а в области более длинных цепей повышенной концентрацией отличаются парафины C₁₃, C₁₅ и C₁₇, соединения с нечетным числом атомов углерода, а из олефинов — C₁₂, C₁₄ и C₁₆, которые имеют четные числа атомов углерода. Выясняется также, что парафины, присутствующие в большом количестве, имеют в цепи на один атом углерода больше, чем соответствующие олефины.

Наблюдаемые явления зависят, с одной стороны, от механизма термического разложения, а с другой — от длины углеродных цепей в керогене. Под действием эфиррасщепляющих реагентов никакие летучие продукты от керогена не отщепляются. Это показывает, что алкильные цепи связаны с ядром керогена углерод-углеродной связью. Фрагмент макромолекулы, подвергаемый термической деструкции, может в упрощенном виде быть изображен формулой C_nCH₂CH₂—R. В этой форму-

ле Су является ядром керогена, имеющим гидроароматическую или ароматическую структуру; а $^{\alpha}\text{CH}_2^{\beta}\text{CH}_2-\text{R}$ представляет алифатическую боковую цепь (внешнюю оболочку) ядра.

Опыт термического разложения алкилцикланов (Wiel, 1969; Вельте, 1970) показывает, что в случае гидроароматического ядра расщепляется α -связь, алифатическая цепь отщепляется в виде парафина, образуемая двойная связь остается в цикле и начинается ароматизация ядра. В случае ароматического ядра при термоллизе расщепляется преимущественно β -связь, при этом образуется 1-олефин, содержащий на один атом углерода меньше, чем исходная цепь.

Учитывая изложенное, можем сделать вывод: длинные углеродные цепи в керогене содержат преимущественно 13, 15 и 17 атомов углерода. Следовательно, при образовании керогена, одновременно с превращением сложноэфирной связи глицеридов жирных кислот C_{14} , C_{16} и C_{18} в углерод-углеродную связь произошло декарбоксилирование — укорочение углеродной цепи на один атом углерода. Механизм этой реакции нам пока не известен. Известны некоторые превращения просто- и сложноэфирной связи в С—С-связь — прегруппировки Гаттермана и Фирса (Л. Физер, М. Физер, 1970), но эти реакции протекают без укорочения углеродной цепи.

Как выясняется из рис. 1, наивысшую концентрацию имеют углеводороды C_8 и C_9 . Предполагаем, что эти соединения образуются из насыщенных остатков ненасыщенных жирных кислот. Большинство жирных кислот морских водорослей имеет ненасыщенный характер, вследствие чего они полимеризуются уже до образования детрита (Сапе, 1967, 1969), образуя, учитывая положение двойной связи в середине молекулы кислоты, короткие алифатические углеродные цепи, которые содержат семь — девять атомов углерода. При полимеризации большая часть этих цепей связывается с макромолекулой образующегося керогена с обоих концов. Такую структуру доказывает образование при окислении керогена α , ω -дикарбоксильных кислот, содержащих в цепи до девяти атомов углерода (Фомина, Побуль, 1965). При термоллизе указанных полимеров следует ожидать отщепления углеводородов C_7 — C_9 , которые действительно присутствуют в большом количестве в эстонской сланцевой смоле.

Ароматические углеводороды. В смоле полукоксования эстонского горючего сланца много ароматических соединений, хотя в исходном керогене таких структур мало. Если циклические структуры образуются из прямолинейных цепей, в первичном продукте циклизации находятся в основном орто- и моноалкилцикланы. С другой стороны, в термодинамически равновесной смеси преобладают мета-изомеры. Среди диметил- и метилэтилбензолов большинства нефтей преобладают мета-изомеры (Смит, 1971). Предполагают, что мета-изомеры образовались не только при равновесной изомеризации, а являются также остатками терпеноидных структур (Maig, 1964). В отличие от нефти главные структуры указанных алкилбензолов эстонской сланцевой смолы имеют ортоалкильные цепи (Эйзен, 1967).

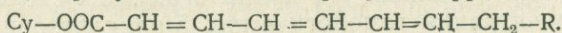
Необходимо еще отметить, что из трехциклических ароматических углеводородов в нефти присутствуют фенантроновые (Maig, 1964), а в сланцевой смоле — антраценовые структуры (Эйзен, 1967). Возможными предшественниками фенантронов являются стероиды, а антраценов — β -поликарбонильные соединения, имеющие прямолинейную углеродную цепь (Джиссман, 1965). Эти особенности сланцевой смолы показывают, что часть ее ароматических структур действительно могла образоваться из нормальных углеродных цепей.

Нейтральные кислородные соединения. В смоле присутствуют *n*-алкилкетоны, имеющие, как и парафины, в прямолинейной цепи до 17 атомов углерода. Состав кетонов характеризует то, что соединения,

имеющие в цепи менее 12 атомов углерода, имеют 2-карбонильную группу (метил-*n*-алкилкетоны), а для соединений с более длинной цепью характерно наличие карбонильной группы в середине цепи. Достоверно, что эти кетоны образовались путем гидратации и окисления моноеновых жирных кислот, которые имеют двойную связь в середине цепи. Там образовалась и карбонильная группа. Предполагаем, что метилкетоны, которые имеют короткую боковую цепь, образуются из более длинных только при термоллизе путем β -расщепления (относительно карбонильной группы).

Фенолы. Самая характерная группа соединений эстонской сланцевой смолы — фенолы. Хроматограмма фенолов и их индивидуальный состав показаны на рис. 2. Количественное отношение отдельных одноатомных фенолов такое же, как и в продуктах термоллиза других сапропелитов. Их выход в пересчете на исходное ОВ также одинаков. Эти фенолы отличаются от всех других жидких продуктов полукоксования твердых топлив высоким содержанием алкилрезорцинов. Работами последних лет (Лилле, 1969; Клесмент, Вахессаар, 1970) установлено, что эти двухатомные фенолы имеют длинную, неразветвленную боковую цепь в положении 5, т. е. в мета-положении относительно обеих гидроксильных групп. Из рис. 2 видно, что в большом количестве присутствуют гомологи, имеющие в боковой цепи семь — девять атомов углерода.

По нашему мнению, алкилрезорцины являются продуктами диагеза и термического превращения полиолефиновых жирных кислот. Предполагаем, что превращение начинается изомеризацией двойных связей в более стабильную сопряженную цепь, в сопряжение с карбоксильной группой, в результате чего образуется фрагмент



Дальше присоединением воды по месту двойных связей образуются гидроксильные группы

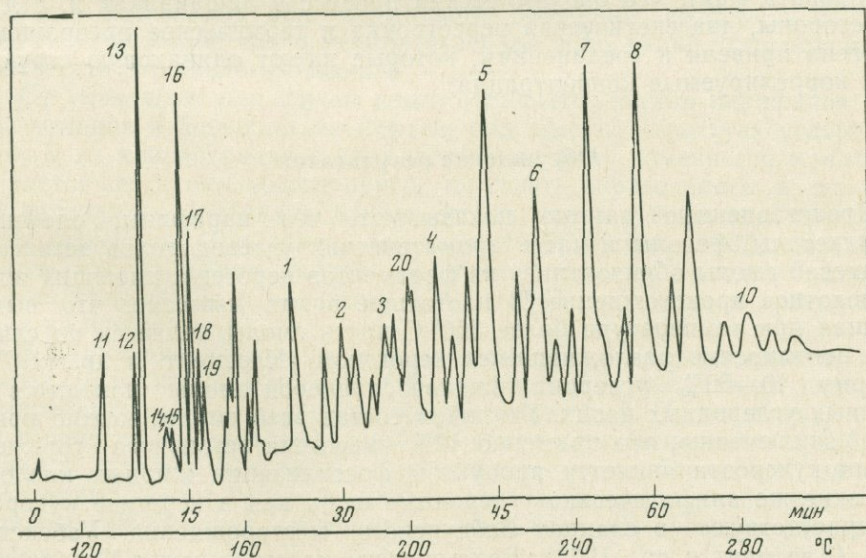
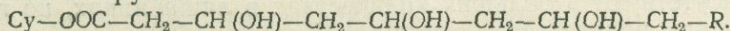
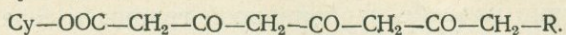


Рис. 2. Хроматограмма суммарных фенолов смолы полукоксования эстонского горючего сланца

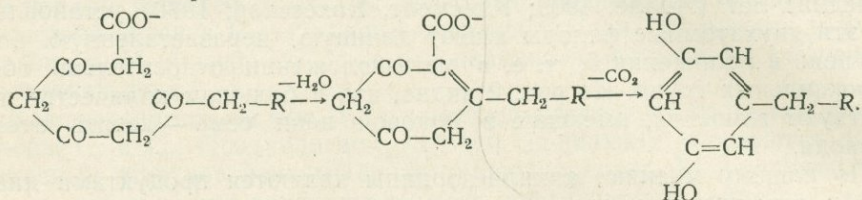
Пикам 1—10 соответствуют 5-алкилрезорцины, номер пика показывает количество углеродных атомов в *n*-алкильной цепи. Одноатомные фенолы: 11 — фенол; 12 — 2-метилфенол; 13 — 3- и 4-метилфенолы; 14 — 2-этилфенол; 15 — 2,6-диметилфенол; 16 — 2,4- и 2,5-диметилфенолы; 17 — 3,5-диметилфенол; 18 — 2,3-диметилфенол; 19 — 3,4-диметилфенол; 20 — 1- и 2-нафтолы

Следует окислительная стадия — дегидрирование спиртов в β -поликарбонильную цепь:



Образуется сильно енолизированная, весьма стабильная хелатная структура. Так как требуемый окислительный потенциал указанной реакции дегидрирования невысокий, присутствие молекулярного кислорода как акцептора водорода не обязательно. Дегидрирование может пройти также путем перераспределения водорода между фрагментами образующегося керогена. Все указанные реакции могут протекать в природных условиях при раннем диагенезе.

Далее следуют реакции, которые, вероятно, происходят только при термоллизе: циклизация путем альдольной конденсации, отщепление карбоксильной группы (обратная реакция синтеза салициловой кислоты, по Колбе) и, наконец, таутомерное превращение поликарбонильно-то соединения в фенол:



Мы предполагаем, что алкилрезорцины образуются в абиогенных условиях. Необходимо указать еще на одно интересное явление в связи с составом алкилрезорцинов. На хроматограмме фенолов (см. рис. 2) видно, что концентрация гомологических 5-алкилрезорцинов изменяется в одном месте прерывисто: гексилрезорцина всегда меньше, чем его соседних гомологов. Эти соседние гомологи — пентил- и гептилрезорцины — присутствуют в больших количествах в лишайниках, но гексилрезорцин в них полностью отсутствует (Каррер, 1960). Необходимо констатировать факт, что биохимический процесс в лишайниках и, с другой стороны, диагенетическая перестройка и термическое превращение керогена привели к соединениям, которые имеют одинаковую структуру и коррелируемые концентрации.

Обсуждение результатов

Представленные данные показывают, что парафины, олефины, алкилкетоны, фенолы и часть ароматических углеводородов эстонской сланцевой смолы образовались из фрагментов керогена, имеющих жирнокислотное происхождение. В настоящее время известно, что выкипающая при температуре более 350°C часть смолы является по существу неполностью разложившимся керогеном (Клесмент и др., 1972), поэтому 40—50% углерода тяжелой сланцевой смолы находится в длинных углеродных цепях. Учитывая состав всей смолы, можно прийти к заключению, что примерно 40% керогена эстонского горячего сланца-кукерсита является продуктом фоссилизации жирных кислот.

Такие же алифатические углеродные цепи, как в керогене кукерсита, присутствуют в сланцах Байсунского месторождения Узбекской ССР (Клесмент и др., 1969), Болтышского месторождения Украинской ССР (Клесмент, Салусте, 1971), в иорданском сланце (Клесмент и др., 1970) и в липтобиолите Ткибульского месторождения Грузинской ССР. В смолах полукоксования этих топлив присутствуют в большом количестве *n*-углеводороды, содержащие до 13 атомов углерода, а также алифатические кетоны. В большинстве смол *n*-парафины C_{13} , C_{15} и C_{17}

имеют повышенную по сравнению с соседними гомологами концентрацию.

От указанных смол существенно отличается смола полукоксования сланца Усть-Каменногорского месторождения Казахской ССР (Клещмент и др., 1969). В этой смоле в большом количестве присутствуют нормальные парафины и олефины C_{17} — C_{23} , при этом указанные углеводороды отличаются «нечетными» парафинами и «четными» олефинами.

Предполагаемые биологические предшественники — длинноцепные нормальные кислоты C_{20} и C_{22} — присутствуют в некоторых морских организмах (Л. Физер, М. Физер, 1970). Ясно, что усть-каменногорский сланец имеет другой биологический источник, чем остальные сапропелиты, охарактеризованные выше.

Мы предполагаем, что при образовании керогена из эфиров жирных кислот происходит декарбоксилирование с образованием углерод-углеродной связи на месте сложноэфирной группы, что обуславливает также уменьшение реакционной способности исходного биологического материала. Предполагается, что в керогенах, исследованных в настоящей работе, присутствуют циклогексановые структуры, имеющие боковую цепь с нечетным числом атомов углерода. Необходимо отметить, что циклические соединения, имеющие также «нечетную» боковую цепь — урушиол, кардол, депсиды, присутствуют в некоторых высших растениях (Джиссман, 1965). Подобные структуры предполагаемого фрагмента керогена и соединений в растениях указывает на то, что нельзя исключать возможность декарбоксилирования в виде биологического процесса. Познание структуры углеродных цепей в керогенах позволяет сделать некоторые общие выводы и гипотезы об их роли и геохимическом цикле ОВ.

Как известно, в природе в результате биосинтеза в наибольшем количестве организмы производят «обычные» жирные кислоты C_{16} и C_{18} . На следующем, значительно отдаленном месте в массе биопродукции находятся кислоты, содержащие на 12 атомов углерода больше — C_{28} и C_{30} . Они встречаются главным образом в восках.

В современных и молодых осадках присутствуют в небольшом количестве в рассеянном виде нормальные парафины, которые в основном содержат нечетное число атомов углерода и по длине углеродной цепи соответствуют кислотам восков.

От указанных парафинов резко отличается состав парафинов древних осадков и большинства нефтей; они имеют короткую углеродную цепь и их концентрация в гомологическом ряду изменяется монотонно. В настоящее время общепринято, что нефть образовалась в основном из липоидного материала живых организмов в результате геохимических процессов (Вассоевич, Аммосов, 1967; McIver, 1967). Предполагается, что парафины нефтей образуются из самых распространенных жирных кислот C_{16} и C_{18} (Gray, Evans, 1965), но пути их превращения пока не известны.

В настоящей работе нами было показано, что значительную часть самых больших накоплений ОВ — керогенов — составляют декарбоксилированные остатки жирных кислот планктона. По-видимому, кислоты восков также проходят подобную стадию биологического преобразования и раннего диагенеза, в результате чего образуются длинные углеродные цепи с нечетным числом атомов углерода, связанные с макромолекулой липоида, битумоида или керогена углерод-углеродной связью.

Опыт термического разложения алкилцикланов (Смит, 1971; Жермен, 1972) показывает, что α -связь у циклического ядра расщепляется тем легче, чем длиннее углеродная цепь. Так как алкильные цепи кислот восков почти в 2 раза длиннее, чем углеродные цепи жирных кислот планктона, кинетика их деалкилирования должна существенно от-

личаться. По-видимому, алкильные цепи C_{27} , C_{29} и т. д. отщепляются в ходе диагенеза от ОВ осадков при обычной температуре в течение нескольких тысяч лет, а радикалы C_{13} , C_{15} и C_{17} в тех же условиях остаются консервированными в битумоиде или керогене. Такая особенность трансформации ОВ может объяснить, почему в молодых осадках присутствуют углеводороды только с длинной углеродной цепью.

Для отщепления остатков «обычных» жирных кислот от макромолекулы керогена требуются более суровые условия, в первую очередь повышенная температура. Богатый ОВ эстонский горючий сланец в течение всего существования находился при температуре не выше $20^{\circ}C$, поэтому в нем свободные углеводороды присутствуют в ничтожном количестве.

Повышение температуры до $100-200^{\circ}C$ необходимо не только для ускорения процесса деалкилирования, но, что так же важно, — для производства водорода, необходимого для отщепления алкильных радикалов в виде парафинов, термодинамически стабильных при указанной температуре.

Как источник водорода прежде всего следует учитывать сам кероген. Возникновение избыточного водорода возможно в результате дегидрирования его циклогексановых, гидроксильных и аминных групп. В указанных мягких геохимических условиях не следует ожидать образования молекулярного водорода, более вероятно, что проходит его внутримолекулярная трансмиссия, например по цепи сопряженных двойных связей. Все указанные превращения могут быть каталитически ускорены присутствием некоторых минералов.

Не последнюю роль при катагенезе играет высокое давление, наличие которого в глубоких недрах не вызывает сомнения. Повышение давления направляет процессы деструкции в сторону образования продуктов, остающихся в жидкой фазе (нормальные парафины), и препятствует образованию газообразных продуктов, богатых водородом.

Парафины, полученные нами при термоллизе сапропелитов и, с другой стороны, парафины большинства нефтей имеют близкий состав. Это показывает, что сапропелиты действительно являются промежуточной стадией образования нефти.

Нефти, отличающиеся «нечетными» парафинами, встречаются редко. По нашим данным, состав и соотношение концентраций отдельных парафинов одной такой нефти — каукау克林ской нефти США (Maig, 1964) — близок к составу парафинов смолы полукоксования эстонского сланца и поразительно точно совпадает с составом парафинов смолы ткибульского липтобиолита. Следовательно, во-первых, исходный биологический материал указанных парафинов имел близкий состав, во-вторых, процесс термолиза алифатических фрагментов каустобиолита и геохимический процесс образования нефти могут привести к одинаковым продуктам.

Остается еще объяснить, почему парафины преобладающего большинства нефтей в отличие от парафинов сланцевых смол не содержат больше гомологов с нечетным числом атомов углерода. В литературе (Maig, 1964) отмечено, что *n*-парафины нефти содержат на один — четыре атома углерода меньше, чем предполагаемые исходные жирные кислоты.

Описанное декарбокислирование можно рассматривать как первую ступень деградации. Следует учитывать, что отщепленные длинноцепные парафины являются даже при умеренно повышенных температурах термодинамически нестабильными, в результате чего происходит, хотя и медленно, отщепление их концевых метильных групп — деметанизация. Эта реакция выравнивает концентрации парафинов.

Главные компоненты нефтяных парафинов — нормальный октан и его соседние гомологи (Бестужев, 1970). Нормальные углеводороды

C₇—C₉ являются преобладающими компонентами также в продуктах термолитиза сапропелитов. Предшественники этих углеводородов — ненасыщенные жирные кислоты планктона, которые содержат стабильную структурную единицу в виде насыщенной углеродной цепи, состоящей из семи — девяти атомов углерода.

Литература

- Бестужев М. А. Исследование парафинов нефти.— В сб. «Органическая геохимия», вып. 2. М., «Недра», 1970.
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Романкович Е. А. Органическое вещество взвешей и донных осадков морей и океанов.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Богоров В. Г. О количестве вещества в живых организмах Мирового океана.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Вассович Н. Б., Аммосов А. Г. Геологические и геохимические улики образования нефти за счет живого вещества.— В сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.
- Вельте Д. Х. Генезис углеводородов в осадочных породах. Исследование термического разложения керогена и особенно образования *n*-алканов.— В сб. «Органическая геохимия», вып. 2. М., «Недра», 1970.
- Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР, т. II. Горючие сланцы СССР. М., «Недра», 1968.
- Джиссман Т. Биогенез фенолов растительного происхождения.— В сб. «Биогенез природных соединений». М., 1965.
- Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. М., «Мир», 1972.
- Каррер П. Курс органической химии. Л., Госхимиздат, 1960.
- Касберг А. Ф., Клесмент И. Р. Определение группового и индивидуального состава смол полукоксования эстонских сланцев хроматографическими методами.— Химия твердого топлива, 1969, № 1.
- Клесмент И. Р., Касберг А. Ф., Салусти С. Я., Эйзен О. Г., Фомина А. С. Сравнительная характеристика смол полукоксования сланцев некоторых месторождений СССР.— Химия твердого топлива, 1969, № 2.
- Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О., Хамарнех Ю. Состав смол горючего сланца Иордании.— Изв. АН ЭССР, 1970, № 4.
- Клесмент И. Р., Вахессаар В. А., Эйзен О. Г. О составе фенолов высококипящей смолы полукоксования эстонских сланцев.— Химия твердого топлива, 1970, № 5.
- Клесмент И. Р., Салусти С. Я., Эйзен О. Г. Исследование состава смол из сланцев Болтышского месторождения Украины.— Химия твердого топлива, 1971, № 4.
- Клесмент И. Р., Риккен Ю., Эйзен О. Г., Пурре Т. Состав дистиллятов коксования высококипящих фракций эстонской сланцевой смолы.— Изв. АН ЭССР, 1972, № 3.
- Лилле Ю. К вопросу образования фенолов при термическом разложении керогена сланца-кукерсита.— Химия твердого топлива, 1969, № 4.
- Райдсепп Х. Т., Фомина А. С., Торпан Б. К., Норман Х. К. Технохимическая характеристика кукерского сланца западного крыла Эстонского сланцевого бассейна.— Труды Таллинского политех. ин-та, серия А, № 57, 1954.
- Смит Х. Качественный и количественный состав нефти.— В сб. «Органическая геохимия», вып. 3. М., «Недра», 1971.
- Физер Л., Физер М. Органическая химия, т. 2. М., «Химия», 1970.
- Фомина А. С., Побуль Л. Я., Дегтярева З. А. Природа керогена прибалтийского горючего сланца-кукерсита и его химические сырьевые качества. Таллин, Изд-во АН ЭССР, 1965.
- Эйзен О. Г. Методы анализа смол переработки твердого топлива и химический состав эстонской сланцевой смолы. Автореф. докт. дисс. Таллин, 1967.
- Bradley W. H. Precursors of oil shale.— Proc. 7th World Petrol. Congr., vol. 2, Mexico, 1967.
- Bray F. E., Evans D. E. Hydrocarbons in non-reservoir rock source beds.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 49, 1965, N 3.
- Cane R. F. The constitution and synthesis of oil shale.— Proc. 7th World Petrol. Congr., vol. 3, Mexico, 1967.
- Cane R. F. Coorongite and genesis of oil shale.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 33, 1969.
- Holton R. W., Bleker H. H., Stevens T. S. Fatty acids in blue-green algae.— Science, 160, 1968.
- Klesment I. Elucidation of gas chromatographic fractions in hydrogenation and oxidation reactions.— J. Chromatogr, 69, 1972.
- Mair B. J. Terpenoids, fatty acids and alcohols as source material for petroleum hydrocarbons.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 28, 1964, N 8.
- McIver R. D. Composition of kerigen — clue to its role in the origin of petroleum.— Proc. 7th World Petrol. Congress, v. 2, Mexico, 1967.
- Wiel A. Bestimmung der Struktur bzw. Zusammensetzung langkettiger Kohlenwasserstoffe mittels Pyrolyse—Hydrierung—GLC.— Erdöl — Erdgas-Z., 85, 1969.

*Е. А. Глебовская, Т. Н. Мельцанская, Н. З. Сургова,
А. В. Туровцев, Е. М. Куликова, Л. А. Леглер*

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ САПРОПЕЛЕВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ПРИМЕРЕ ОЛЕНЕКСКОГО БОГХЕДА

Одним из центральных моментов современной теории нефтегазообразования является вопрос о катагенетических превращениях рассеянного органического вещества (РОВ) сапропелевого типа. Исследования природного материала позволили установить важнейшие закономерности этих процессов, рождающих жидкие и газообразные углеводороды (УВ). Однако на природном материале трудно с достаточной определенностью оценить количественные показатели (необходимые для правильных подсчетов запасов), да и качественная картина не является всегда такой отчетливой, как хотелось бы. Реально в этих случаях мы имеем дело каждый раз с частью единого многофазного процесса, и можем лишь гипотетически создавать основные представления о его механизме в целом. Никакое совершенствование аналитических приемов не может восполнить эти пробелы.

Между тем, без целостного механизма невозможна оценка масштаба и динамики образования УВ. Большой интерес поэтому представляет постановка опытов лабораторного моделирования термобарических превращений ОВ, прекрасно себя оправдавших при изучении метаморфизма гумусовых углей. Для гумусовых углей опыты «лабораторной углефикации» (Аронов и Нестеренко, 1960; Макаров и др., 1957; Касаточкин, Смуткина, 1967; Ghosh, 1968; Fitzgerald, Van Krevelen, 1959; Van Heek а. о., 1971; Hanbaba а. о., 1968, Taylor, 1957 и др.) позволили изучить количество и состав выделяющихся газов по ступеням изменения температуры, химическую характеристику образующихся смол и остатка, общую динамику процесса, влияние условий опыта и т. п. Для сапропелевого ОВ подобные опыты также ставились, главным образом при исследовании горючих сланцев (Фомина и др., 1970) и очень редко — для сапропелевых углей (Вимба, 1956; Косолапов, 1936).

Однако это были чисто химические работы, имевшие целью показать промышленную ценность сланцев как сырья для получения полезных в народном хозяйстве продуктов (в основном жидкого топлива). Можно было увидеть в них лишь подтверждение нефтематеринского потенциала горючих сланцев (как и в термokatалитических исследованиях И. А. Богомолова и его сотрудников).

Данное сообщение представляет первые результаты постановки моделирования в другом, специально геохимическом плане — в плане изучения катагенетических превращений сапропелевого ОВ.

Основным содержанием работы было моделирование фазы «углефикационного скачка» для чисто сапропелевого материала (что соответствует главной фазе нефтеобразования — ГФН), с детальным изучением химической структуры, балансовых соотношений получаемых продуктов и метаморфических характеристик основного вещества. При этом

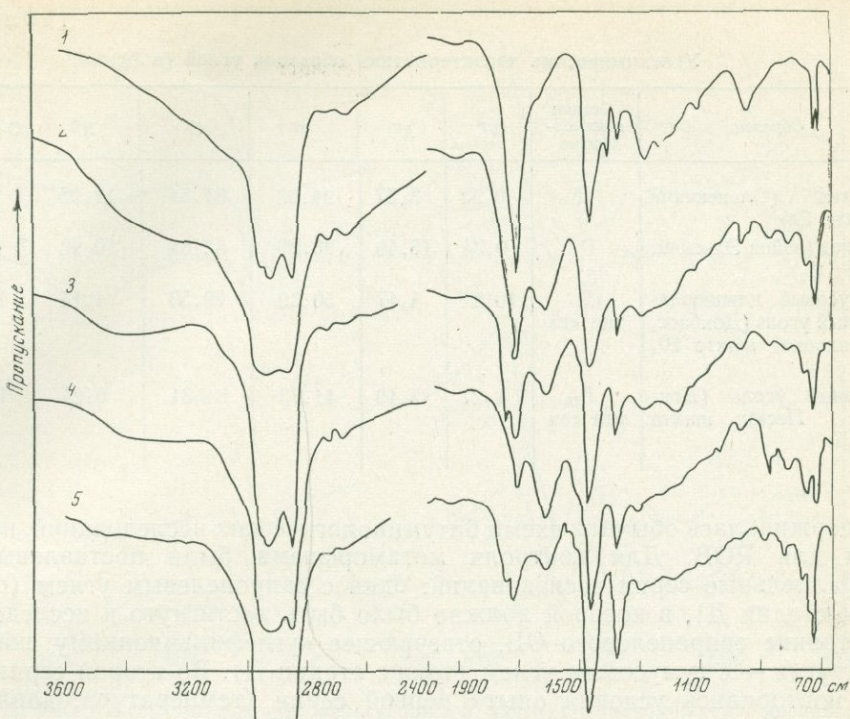


Рис. 1. ИК-спектры поглощения битумоидов исходного и превращенного оленекского богхеда (слой 0,03 мм)

1 — исходный образец; 2 — после 250° С, 150 ат, основная масса (50%); 3 — после 250° С, 150 ат, жидкий продукт (8%); 4 — после 300° С, 150 ат, основная масса; 5 — богхед из Эльсница (ГДР) стадии Г. Спектры сдвинуты по вертикали

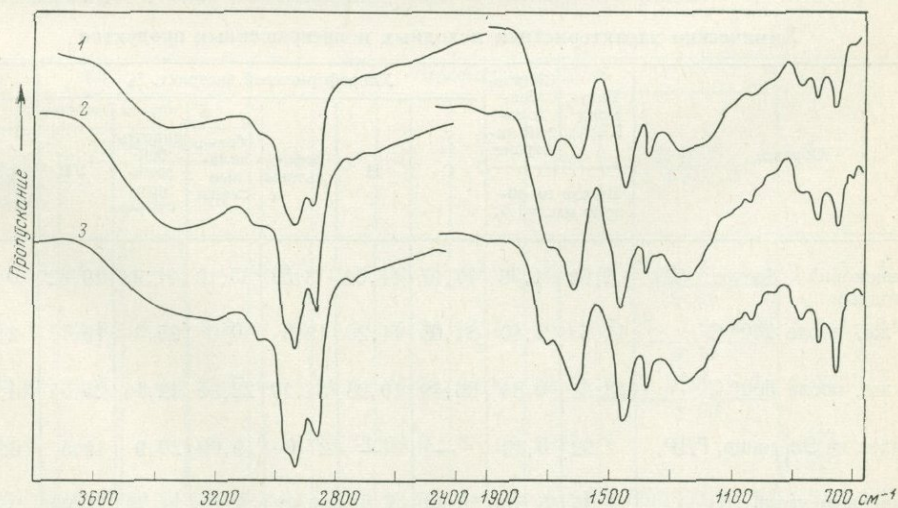


Рис. 2. ИК-спектры поглощения битумоидов исходного и превращенного гумусового длиннопламенного угля

1 — исходный образец; 2 — после 300° С, 150 ат; 3 — эталонный образец газового угля (Донбасс) Спектры сдвинуты по вертикали

Углекислотные характеристики образцов углей (в %)

Образец	Стадия метаморфизма	W _г	A ^c	V _г	C _г	H _г	(O+N+S) _г
Богхед (Оленекский район, C _г)	Д	0,52	3,57	94,06	81,51	11,05	7,44
Богхед (район Эльсниц, ГДР, C ₂)	Г	0,34	15,49	96,00	82,54	10,96	6,50
Гумусовый длиннопламенный уголь (Донбасс, Кураховка, шахта 10, C ₂)	Д тип «В»	10,21	4,17	50,39	79,59	4,14	16,27
Газовый уголь (Донбасс, Пески, шахта 14-15)	Г ₁₆ тип «В»	1,27	2,19	41,73	84,31	6,24	10,45

выдерживалась обычная схема битуминологических исследований, принятая для РОВ. Для контроля метаморфизма были поставлены две параллельные серии исследований: одна с сапропелевым углем (богхедом стадии Д), в которой должно было быть достигнуто и исследовано состояние сапропелевого ОВ, отвечающее «углефикационному скачку», и другая — с гумусовым углем (также стадии Д). Во второй серии точно повторялись условия опыта первой серии (температура, давление, время). Характеристики гумусового угля после термоллиза (химические, спектрометрические, углепетрографические) позволяли определить степень метаморфизма конечного продукта. Эту «марку» метаморфизма можно было перенести на конечный продукт превращения сапропелевого угля, поскольку в геохимической практике метаморфизм сапропелевых разностей ОВ так и определяется — не непосредственно, а по гумусовым включениям. Для гумусовых углей известно достаточное число диагно-

Таблица 2

Химические характеристики исходных и превращенных продуктов

Образец	Битумоид ХБ(А)	Спиртобензольный экстракт	Хлороформный экстракт, %					УВ	
			С	Н	асфальтены	бензольные смолы	спиртобензольные смолы	УВ	на ОВ
		Выход на общую массу, %							
Оленекский богхед (Д) исходный	1,62	1,56	77,97	11,52	3,53	35,19	41,93	19,62	0,32
То же, после 250°С	11,55	1,10	84,08	11,20	19,8	40,0	25,3	19,77	2,28
То же, после 300°С	58,67	0,84	86,49	10,28	34,10	22,35	12,14	25,54	14,95
Богхед из Эльсница, ГДР, (Г)	1,02	0,19	—	—	27,0	9,79	20,9	41,5	0,42
Гумусовый уголь (Д)	1,74	5,51	79,44	7,91	49,22	9,23	21,78	14,99	0,12
То же, после 300°С	2,45	2,67	80,25	8,06	49,4	16,2	7,77	20,38	0,5
Гумусовый уголь (Г)	1,26	7,49	81,48	6,91	57,47	21,61	5,14	13,76	0,17

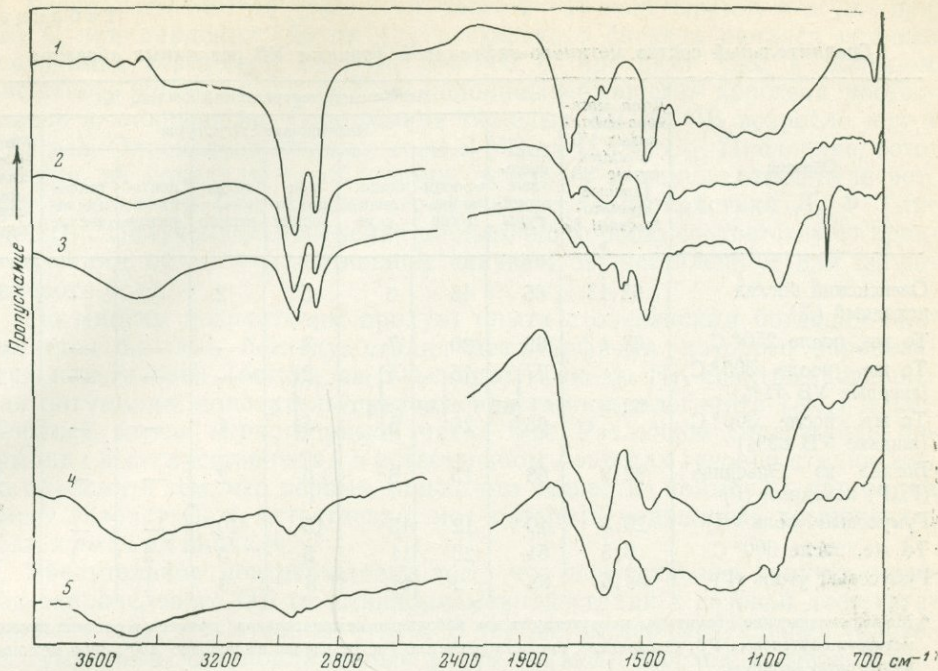


Рис. 3. ИК-спектры поглощения нерастворимой части ОВ исходных и превращенных углей

1 — исходный образец, оленекский богхед; 2 — после 250° С, 150 ат, 15 час; 3 — после 300° С, 150 ат, 4 час; 4 — исходный гумусовый длиннопламенный уголь; 5 — после 300° С, 150 ат, 4 час
Спектры сдвинуты по вертикали

стических признаков стадий метаморфизма. ИК-спектры поглощения битумоидов гумусовых углей также очень специфичны для каждой стадии метаморфизма (Глебовская, 1971; Глебовская, Мельцанская, 1967) и этот метод был использован как один из основных. Аналитическая

УВ				Нерастворимое ОВ, %						N _{TA}	N _{VI}
Групповой состав, %				W _Г	Ac	V _Г	C _Г	H _Г	S; N; O S+N+O		
метано- нафте- новые	ароматические										
	I	II	III								
62,18	37,82	—	—	0,67	1,97	92,46	80,26	9,93	0,77; 0,75; 8,3 9,81	1,560	1,660
63,1	22,8	6,28	7,82	0,36	5,32	89,74	84,42	10,79	0,25; 0,6; 3,94 4,79	1,590	1,668
62,31	20,6	8,49	8,57	0,73	14,03	76,86	83,65	10,36	0,32; 0,91; 4,76 5,99	1,599	1,720
92,9	—	7,1	—	0,39	12,53	96,0	83,16	10,98	—	1,576— 1,579	1,761
20,28	10,75	36,01	32,96	3,03	9,69	38,85	71,20	5,74	2,89; 1,53; 18,64 23,06	—	1,740
63,01	10,12	3,28	23,60	5,71	2,80	30,92	75,43	4,83	2,53; 1,46; 15,7 19,74	—	1,792— 1,799
38,54	20,88	3,90	36,68	2,21	2,58	32,65	81,09	5,47	3,34; 10,10 13,44	—	—

Сравнительный состав метаново-нафтеновой фракции УВ различных образцов

Образец	Доля метаново-нафтеновых УВ в общей сумме УВ (данные хроматографии), %	Масс-спектрометрический анализ, %							
		Парафиновые структуры	Нафтеновые структуры						Моноароматические структуры*
			моноциклические	бициклические	трициклические	тетрациклические	пентациклические	гексациклические	
Оленекский богхед исходный (Д)	62,13	65	18	6	5	2	—	—	4
То же, после 250°С	63,1	69	20	7	3	—	—	—	1
То же, после 300°С (твердые УВ 11%)		77	15	5	2	—	—	—	1
То же, после 300°С (жидкие УВ 89%)	62,3	63	20	9	4	1	—	—	3
Богхед из Эльсница (ГДР) исходный (Г)	92,9	68	15	6	6	2	—	—	3
Гумусовый уголь (Д)	20,3	40	12	15	15	10	—	—	8
То же, после 300°С	8,5	51	20	11	5	5	2	1	5
Гумусовый уголь (Г)	38,5	68	2	11	8	8	1	—	2

* Моноароматические структуры присутствуют как небольшая нежелательная примесь в составе фракции метаново-нафтеновых УВ, снижающая точность расчетов. Расчет сделан на условно 100%-ную метаново-нафтеновую фракцию.

Таблица 4

Состав газов, отобранных из прессформы (в %)

Образец	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	Непредельные	H ₂	CO	O ₂	N ₂
Оленекский богхед после 250°С, 150 ат	21,3	1,9	0,04	0,012	—	—	—	0,2	>0,1	0,9	75,65
То же, после 300°С, 150 ат	20,0	12,6	8,8	3,5	1,9	0,95	1,2	4,8	5,75	0,7	36,2
Гумусовый длинно-пламенный уголь 200°С, 15 ат	91,2	0,1	0,01	0,003	0,002	—	—	—	—	—	8,69
То же, после 300°С, 150 ат	50,5	4,1	1,12	0,47	0,14	0,025	4,15	3,0	—	0,5	36,0

часть заключалась в изучении образующихся газов, хлороформенного битумоида, УВ и нерастворимой части ОВ, с контролем баланса опыта ¹.

В качестве главного объекта исследования был выбран оленекский богхед, представляющий собой чисто водородное образование, очень однородный по составу, типичный и чистый представитель сапропелевого ОВ, чрезвычайно близкий по химическому составу к рассеянному сапропелевого типа ОВ пород. Его метаморфизм — стадии Д — соответствовал нашим представлениям о начальной фазе нефтегазообразования. Роль эталона по метаморфизму играл гумусовый длиннопламенный уголь. Для сравнения с конечными продуктами превращений использовались богхед из ГДР стадии Г и гумусовый газовый уголь. Углекислотные характеристики образцов приведены в табл. 1.

¹ Определения элементного состава продуктов и анализ газов выполнялись в аналитическом отделе ВНИГРИ.

Результаты опытов (рис. 1—3, табл. 2—4) показывают, что уже при 250°С при давлении 150 ат для оленекского богхеда начался процесс деструкции керогена², который при 300°С проходит уже в большом масштабе. После опыта больше половины «бывшего» керогена растворилось в хлороформе. Содержание тяжелых УВ на ОВ возросло почти в 50 раз. Определены жирные газы и УВ от C₁₁ до C₂₆. Последние, естественно, не показали преобладания нечетных молекул: отношение четных к нечетным 1:1 (хроматографические характеристики Л. Ф. Степиной)³. Полученные изменения достаточно хорошо соответствуют представлениям об «углефикационном скачке», осуществленном для сапропелевого угля.

По многим показателям продукт опыта с оленекским богхедом оказывается близким богхеду, стадия метаморфизма которого определяется как газовая (богхед из Эльсница). Таковы ИК-спектры поглощения битумоида, показатель преломления талломоальгинита ($N_{\text{ТА}}$) и элементный состав нерастворимой части ОВ. Различное содержание битумоида в «искусственном» и естественном богхедах газовой стадии легко объяснить тем, что первый только что вышел из колыбели, другой же имеет возраст C₂ и, естественно, мог потерять подвижные компоненты, если и имел их вначале.

Убедительное подтверждение того, что искусственно получен переход сапропелевого ОВ от длиннопламенной стадии к газовой дает «эталонный» опыт с гумусовым углем. В тех же экспериментальных условиях гумусовый длиннопламенный уголь показал переход к газовой стадии по всем углететрографическим⁴ и химическим признакам (см. табл. 2). ИК-спектр поглощения битумоида измененного длиннопламенного угля идентичен спектру поглощения битумоида эталонного заводского газового угля, взятого для сравнения (см. рис. 2, спектры 2 и 3).

Таким образом, очевидно, что длиннопламенная стадия метаморфизма, фиксируемая для исходного оленекского богхеда, сменилась в результате нагрева до 300°С при давлении 150 ат газовой стадией и что именно переход между стадиями Д и Г соответствует для сапропелевого угля углефикационному скачку (т. е. для РОВ пород — ГФН), который в главной части на газовой стадии и заканчивается (судя по масштабу). Интересен химический механизм перехода, некоторые характерные его особенности видны из аналитических данных. Несмотря на то, что содержание УВ в богхеде после опыта увеличилось в 50 раз, в групповом составе их обнаруживается удивительное постоянство в смысле соотношения метаново-нафтеновых и ароматических УВ. Это характерно для процессов деструкции полимеров, протекающих как распад на однотипные блоки, без изменения их состава.

При этом внутри отдельных групп УВ (как для сапропелевого, так и для гумусового углей) наблюдаются определенные общие тенденции изменений, интересные для прогнозов дальнейших фаз их существования. Из табл. 2 видно, что для ароматических УВ действие температуры и давления ведет к образованию конденсированных форм (растет цикличность). В более общем виде этот процесс очевиден из данных группового состава битумоида и его оптических характеристик: общее содержание ароматических C=C связей характеризуется оптической плотностью при 1600 см⁻¹, меняющейся для богхеда от 0,136 до 0,272 и 0,318 и для гумусового угля от 0,569 до 0,850. Время будет увеличивать масштаб и глубину этого процесса, который должен вести к переходу ароматических соединений в нерастворимое состояние, т. е. к обеднению

² Здесь «кероген» — нерастворимая часть ОВ.

³ Авторы выражают Л. Ф. Степиной глубокую благодарность.

⁴ Детальные углететрографические исследования проведены Г. М. Парпаровой, которой авторы выражают глубокую благодарность.

Таблица 5

Балансовые отношения в опытах (вес. %)

Образец	Хлороформный экстракт	Спиртобензольный экстракт	Нерастворимая часть	Конденсат	Газы	H ₂ O	Сумма	Потери
Оленекский богхед, 300°C, 150 ат	58,7	0,84	24,2	0,35	4	0,08	87,74	12,26
Гумусовый уголь (Д)	2,45	2,67	85,0	0	1,7	1,5	91,3	8,7

Таблица 6

Оптические плотности на характеристических частотах поглощения в ИК-спектрах нерастворимого ОВ

(таблетки КВг одинаковой концентрации)

Образец	Волновое число, см ⁻¹			
	1700 C=O	1600 C=C ароматич.	1380 CH ₃	720 (CH ₂) _{n>3}
Исходный богхед	0,902	0,596	0,662	0,291
После 250°C	0,509	0,525	0,455	0,159
После 300°C	0,445	0,572	0,362	0,178

ими УВ (если считать, что основной процесс деструкции — разукрупнение однородных по составу блоков).

Для метаново-нафтеновых фракций (см. табл. 3) резких изменений не наблюдается, однако можно видеть намечающееся падение относительного содержания нафтеновых структур за счет конденсированных форм. Обе тенденции должны привести к чисто метановому типу УВ глубокого метаморфизма (с уменьшением их содержания в ОВ), что и наблюдается, во всяком случае для углей (Глебовская, 1971).

При переходе гумусового угля от стадии Д к стадии Г, очевидно, не произошло таких масштабных изменений, чтобы можно было говорить о «скачке». Содержание битумоида увеличилось всего в 1,5 раза, УВ в битумоиде — в 3 раза, на ОВ — в 5 раз. Химическая природа сапропелевого и гумусового ОВ резко различна и полученный результат не является неожиданным. «Скачок» для гумусового угля требует, очевидно, более жестких условий. В весовом балансе опытов (табл. 5) потери составляли 10—12% и объяснялись в основном отсутствием учета группы легких УВ (C₅—C₁₁).

Нерастворимое ОВ после опыта показывает убывание содержания кислородных групп, групп CH₃ и цепей (CH₂)_{n>3}, как это видно из значений оптической плотности на характеристических частотах поглощения в ИК-спектрах (таблетки с бромистым калием) (табл. 6). Видимых изменений в ароматичности зарегистрировать не удалось, хотя явная гидрофобность сапропелевого вещества обуславливает незначительность искажений спектра поглощением воды при таблетировании.

Элементный состав нерастворимой части ОВ богхеда изменился незначительно после того, как половина его распалась, что свидетельствует в пользу представлений о реакциях деполимеризации как основных реакциях термической деструкции сапропелевого ОВ (о чем говорит и постоянство состава УВ в момент их выделения).

Для гумусового угля видны те же тенденции убывания C=O- и CH₃-групп. Значительная гидрофильность гумусового ОВ сильно искажает ИК-спектр в области поглощения ароматических структур 1600 см⁻¹

(см. область 3400 см^{-1}), что не позволяет судить об изменениях ароматичности углеродного скелета. Постоянный состав УВ отмечается и в данном случае, что может объясняться разложением только липоидных компонентов гумусового угля, имеющим место в данных экспериментальных условиях.

В постановке модельных опытов и ее интерпретации — с прямым переносом на РОВ — мы абстрагировались от влияния геологического времени и действительных температур разложения керогена; решение этих вопросов требует дополнительных исследований. Проведенные опыты и их результаты показывают лишь общий, ориентировочный, схематический анализ перехода сапропелевого ОВ от одной метаморфической ступени (Д) к другой (Г), перехода, соответствующего углефикационному скачку, или, по-видимому, ГФН для РОВ сапропелевого типа.

В качестве выводов можно отметить следующие особенности исследованного процесса термобарического превращения сапропелевого угля.

1. Богхед стадии метаморфизма Д после превращения (300°C , 150 ат) характеризуется как богхед стадии Г.

2. В момент превращения, совершающегося, по-видимому, в узком интервале температур ($250\text{—}300^\circ \text{C}$), происходит деструкция основной массы ОВ с образованием низкомолекулярных продуктов, в том числе УВ. После опыта выход хлороформного экстракта составляет 60% на ОВ, содержание тяжелых УВ 25% на экстракт и 15% на ОВ. При этом групповой состав УВ по сравнению с исходным практически не изменился, но направленность изменений отчетливо намечается.

3. Каждой фазе превращений сапропелевого и гумусового углей соответствуют по битумоиду многочисленные аналогии в РОВ, как это было показано ранее (Глебовская, 1971).

Литература

- Аронов С. Г., Нестеренко Л. П. Химия твердых горючих ископаемых. Изд-во Харьковского гос. ун-та, 1960.
- Вимба Б. Я. Термическое разложение сапропелевых углей и химическая характеристика получаемых продуктов. Автореф. канд. дисс., Рига, 1956.
- Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. М., «Недра», 1971.
- Глебовская Е. А., Мельцанская Т. Н. Инфракрасные спектры поглощения битумоидов пород и углей. — Химия твердого топлива, 1967, № 4.
- Макаров Г. Н., Житов Б. Н., Шашкова Т. Д., Штейн И. Я., Гилязетдинов Л. П. Предварительная термическая подготовка углей для коксования. — Кокс и Химия, 4, 1957, № 12.
- Касаточкин В. А., Смуткина З. С. Кинетика термического разложения и структурные превращения ископаемых углей. — Докл. АН СССР, 113, 1967, № 10.
- Косолапов З. Е. Поведение некоторых углей при нагревании их в интервале $150\text{—}800^\circ \text{C}$. — Химия твердого топлива, 7, 1936, вып. 2.
- Фомина А. С., Дегтярева З. Л., Наппа Л. А., Побуль Л. Я. Химический состав керогенов прибалтийских горючих сланцев. — В сб. «Разработка и использование запасов горючих сланцев». Таллин, «Валгус», 1970.
- Fitzgerald D., Van Krevelen D. W. Chemical structure and properties of coal-XXI. — Fuel, 38, 1959, N 1—2.
- Gosh T. K. A study on the optical and chemical characters of some coals carbonized in the laboratory. — Econ. Geol., 63, 1968.
- Hanbaba P., Yungten E., Peters W. Nicht-isotherme Reaktionskinetik der Kohlenpyrolyse. — Erweiterung der Theorie der Gasabspaltung und experimentelle Bestätigung an Steinkohlen. — Brennstoffchemie, Bd. 49, 1968, N 12.
- Taylor G. H. The behaviour of the petrological components of coals on carbonization. — Fuel, 36, 1957, N 2.
- Van Heek K. H., Yungten H., Luft K. F., Teichmüller K. Aussagen zur Gasbildung in frühen Inkohlungsstadien auf Grund von Pyrolyseversuchen. — Erdöl und Kohle, 24, 1971, N 9.

*Л. И. Хотынцева, А. И. Богомолов, Г. М. Парпарова,
И. А. Шакс, Е. М. Файзуллина*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТАГЕНЕТИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ НЕРАСТВОРИМОЙ ФРАКЦИИ САПРОПЕЛЕВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

До недавнего прошлого считалось, что нерастворимая фракция органического вещества (ОВ) полностью выпадает из нефтеобразовательного цикла и является по существу балластом в процессе образования жидких углеводородов (УВ) и нефтей. Однако за последнее десятилетие в работах Д. Т. Филиппи (1970), Н. Б. Вассоевича (1967; Вассоевич и др., 1969); С. Г. Неручева (1969, 1970), Тиссо (Tissot, 1969; Tissot a. o., 1971; Louis, Tissot, 1967) и других исследователей за нерастворимым ОВ устанавливается ведущая роль как основного источника генерации жидких и твердых УВ.

Работами этих исследователей установлено, что основные и наиболее интенсивные процессы нефтегазообразования связаны с погружением пород на глубину 2—4 км. Проявление главной фазы нефтегазообразования (ГФН) приурочено к определенным этапам катагенеза, соответствующим длиннопламенной и газовой стадиям углефикации. В этот период происходит усиленное новообразование битумоидов и, в первую очередь, УВ за счет деструкции и последующих изменений нерастворимого ОВ, а также значительное увеличение содержания в породах микронепти и ее созревания. Определяющими факторами в процессах преобразования ОВ являются температура, природа ОВ и каталитическое влияние пород.

Целью настоящей работы явилась экспериментальная проверка принципиальной возможности генерации УВ из нерастворимой фракции сапропелевого ОВ и оценка влияния термического и каталитического факторов в процессах его преобразования.

В качестве объекта исследования был использован концентрат керогена горючих сланцев Эстонии (кукерсита). Такой выбор определялся следующими причинами. Во-первых, для ОВ прибалтийских горючих сланцев точно установлена сапропелевая природа. Во-вторых, ОВ этих сланцев имеет низкую степень углефикации, что исключает наложение глубоких катагенетических изменений и позволяет проследить эти изменения уже в условиях лабораторного моделирования. Кроме того, использование концентрированных форм ОВ определялось причинами методического порядка, так как накопление материала в случае рассеянного ОВ представляет весьма трудоемкую и длительную по времени операцию. Правомерность такой замены обусловлена принципиальным сходством в молекулярном строении и процессах катагенетического преобразования сапропелевого ОВ разных концентраций (Успенский и др., 1958; Парпарова, 1970).

В качестве катализатора была использована монтмориллонитовая глина гумбрин, Смесь дебитуминированных¹ керогена и глины в отно-

¹ Глину и кероген сланцев предварительно дебитуминировали посредством исчерпывающей экстракции спиртобензольной смесью в аппаратах Сокслета.

шении 1 : 10 тщательно перемешивали, смачивали водой до получения пасты и формовали с помощью специальных матриц. Полученные таблетки подсушивали на воздухе до определенной влажности (8—9%).

Опыты по термokatалитическому превращению нерастворимой фракции керогена горючих сланцев проводили в стальном автоклаве, куда загружали таблетированную смесь дебитуминированного керогена с глиной. Автоклав заполняли азотом, давление которого во время опытов было выше критического для воды, что гарантировало присутствие влаги в глине в жидкой фазе. В опытах без глины дебитуминированный кероген загружали в стеклянную ампулу с отверстиями для выхода газа и вставляли ее в автоклав.

Опыты по термoлизy были проведены при 200, 250, 300 и 350° С; в опытах по термokatализу испытаны две температуры — 200 и 250° С. Продолжительность нагрева в каждом опыте составляла 30 час.

По окончании опытов ОВ сланцев и предварительно раздробленную смесь его с глиной экстрагировали сначала хлороформом в экстракторах проточного типа, а затем спиртобензолом в аппаратах Сокслета. Полученные термобитумоиды² подвергали хроматографическому разделению на групповые компоненты по методу Силиной. Масла делили на группы парафино-нафтяных и ароматических УВ по методу Жесткова в модификации Силиной, без предварительного депарафинирования.

Оставшееся после экстракции нерастворимое ОВ сланцев и его смесь с глиной обрабатывали плавиковой кислотой и подвергали углекислотному, углететрографическому и спектроскопическому исследованию.

Результаты исследования

В условиях опытов имело место термическое и термokatалитическое превращение нерастворимого ОВ. Степень превращения его, как показали исследования, является прежде всего функцией температуры, о чем свидетельствует увеличение количества газа и термобитумоидов с ростом температуры (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1

Выход продуктов разложения нерастворимой фракции керогена сланцев
(в % на органическую массу)

Продукты	Опыты без глины				Опыты с глиной	
	200° С	250° С	300° С	350° С	200° С	250° С
Газ	1,0	2,2	—	—	4,5	6,2
Термобитумоид	0,9	2,2	24,7	66,3	1,4	7,8

Однако степень разложения органической массы неравномерно меняется с температурой. В области относительно невысоких температур нарастание концентрации термобитумоида носит замедленный, постепенный характер, и лишь в определенном интервале температур происходит резкий скачок в плавном нарастании выхода. Таким температурным порогом для кукурсита оказалась температура около 300° С, при которой четвертая часть ОВ перешла в растворимое состояние.

² Битумоиды, полученные в результате термического и термokatалитического разложения нерастворимого ОВ, в настоящей статье именуется термобитумоидами. Они состоят из хлороформенного и спиртобензольного экстрактов.

Медленный ход изменения ОВ на начальных стадиях преобразования его отмечается и в природных условиях (Tissot, 1969; Tissot a. o., 1971; Файзуллина, 1968; Конторович, Неручев, 1971).

Исследуя влияние температуры на превращение нерастворимого керогена сланцев, мы, к сожалению, не учитывали влияния времени, длительности действия той или иной температуры. Вместе с тем, кинетические расчеты процессов термического превращения органических соединений показывают, что выход продуктов реакций при данной температуре в значительной степени зависит от длительности этого процесса. Наши эксперименты проводились в условиях 30-часового нагрева.

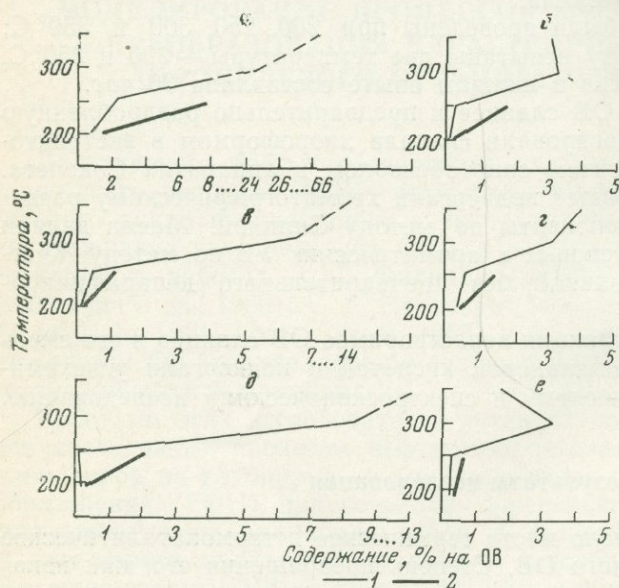


Рис. 1. Влияние температуры и катализатора на выход термобитумоида и его компонентов

- а — термобитумоид;
- б — масла;
- в — бензолные смолы;
- г — спиртобензолные смолы;
- д — асфальтены;
- е — асфальтогеновые кислоты;
- 1 — опыты без глины;
- 2 — опыты с глиной

Однако большая величина выхода летучих и высокое содержание водорода в дебитуминированном керогене после опытов (см. ниже) говорят о том, что потенциальные возможности генерировать его УВ далеко не исчерпаны.

Полученные в опытах термобитумоиды содержали все аналитические категории групповых компонентов, свойственных природным биту-

Таблица 2

Содержание групповых компонентов
[в % на термобитумоид (ТБ) и на органическую массу (ОМ)]

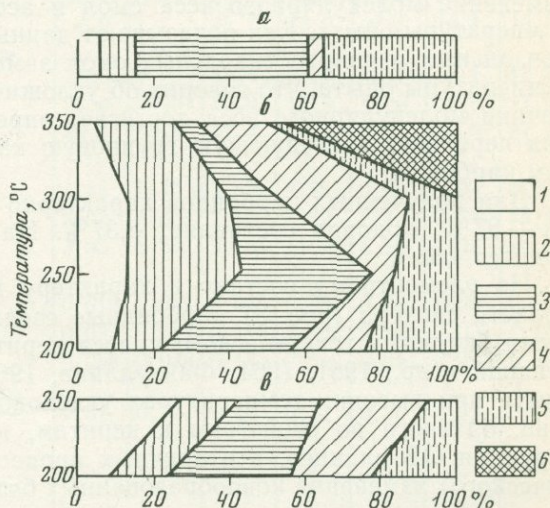
Компоненты	Исходный кероген		Опыты без глины					
	на битумоид	на ОМ	200° С		250° С		300° С	
			на ТБ	на ОМ	на ТБ	на ОМ	на ТБ	на ОМ
Масла	6,0	0,078	9,0	0,076	12,5	0,198	13,4	3,31
Бензолные смолы	8,8	0,114	11,9	0,102	30,5	0,481	26,5	6,56
Спиртобензолные смолы	46,6	0,606	36,2	0,309	34,5	0,544	12,7	3,15
Асфальтены	3,6	0,047	19,6	0,167	6,6	0,103	34,1	8,42
Асфальтогеновые кислоты	35,0	0,456	23,3	0,199	15,9	0,251	13,3	3,30
Карбоиды	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

моидам: масла, смолы и асфальтены. Концентрация масел в термобитумоиде медленно растет с температурой, а после 300° С падает до 4,7% (табл. 2, рис. 2). В присутствии глины изменения концентрации масел с температурой носят более резкий характер. При повышении температуры с 200 до 250° С содержание масел увеличивается более чем в 3 раза: с 8,1 до 26,1%.

Смолы составляют основную часть термобитумоидов. Содержание спиртобензольных смол заметно снижается с температурой: с 36,2% при 200° С до 6,2% при 350° С. Количество бензольных смол сначала резко возрастает с повышением температуры до 250° С, а затем снижается.

Рис. 2. Групповой состав термобитумоидов

- а — исходный кероген;
- б — опыты без глины;
- в — опыты с глиной;
- 1 — масла;
- 2 — бензольные смолы;
- 3 — спиртобензольные смолы;
- 4 — асфальтены;
- 5 — асфальтогеновые кислоты;
- 6 — карбониды



Содержание асфальтенов меняется скачкообразно, с общей тенденцией к уменьшению. Из асфальтеновой фракции нами были выделены асфальтогеновые кислоты. В природных условиях эти кислоты обычно присущи молодым, не претерпевшим еще заметных катагенетических изменений осадкам, и с ростом степени углефикации ОВ содержание их падает.

В распределении асфальтогеновых кислот, полученных в условиях лабораторного опыта, прослеживается четкая тенденция к уменьшению количества их с ростом температуры: с 23,3% при 200° С до 2,6% при 350° С. В битумоиде исходного сланца с низкой степенью превращенности, отвечающей стадии протокатагенеза, содержание асфальтогеновых кислот высокое — 35%.

При температурах опыта около 350° С преобладающим компонентом термобитумоида становятся сложные нерастворимые соединения типа карбонидов. Появление их сопровождается относительным уменьшением концентраций масел, смол и асфальтенов. Эти факты позволяют заключить, что с увеличением нагрева наряду с реакциями разукрупнения макромолекул нерастворимого ОВ происходят вторичные реакции уплотнения ряда продуктов во все более сложные по структуре соединения. Для дополнительной проверки этого вывода было исследовано

Опыты без глины		Опыты с глиной			
350° С		200° С		250° С	
на ТБ	на ОМ	на ТБ	на ОМ	на ТБ	на ОМ
4,7	3,10	8,1	0,103	26,1	1,815
21,2	14,02	14,7	0,188	15,7	1,095
6,2	4,08	33,0	0,422	21,2	1,472
20,0	13,23	20,9	0,267	29,3	2,042
2,6	1,72	23,3	0,298	7,7	0,539
45,3	28,64	0,0	0,0	0,0	0,0

Молекулярный вес смол и асфальтенов хлороформных экстрактов

Компоненты	Исходный кероген	Опыты без глины				Опыты с глиной	
		200° С	250° С	300° С	350° С	200° С	250° С
Бензолные смолы	260	341	414	507	602	272	316
Спиртобензолные смолы	381	486	569	650	—	338	440
Асфальтены	1290	—	1262	1296	2855	—	—

изменение молекулярного веса смол и асфальтенов в зависимости от температуры опыта. Как показывают данные табл. 3, молекулярный вес бензолных и спиртобензолных смол заметно увеличивается с ростом температуры опыта, что говорит об усложнении их структуры. Когда величина молекулярного веса достигает определенного предела, соединения переходят в следующую групповую категорию — асфальтены и затем карбоиды.

Для полученных карбоидов характерно высокое содержание углерода — 87%. Водород составляет 8,37%. На долю гетероэлементов приходится 4,63%.

По элементному составу и характеру поглощения в инфракрасной области спектра (рис. 3) карбоидные соединения очень сходны с твердыми битумами генетического класса керитов группы альбертитов (Успенский и др., 1961, 1964; Файзуллина, 1968). Образование в условиях опыта при высоких температурах углеподобного нерастворимого вещества, близкого по свойствам к керитам, является результатом не деградации ОВ сланцев, а вторичных процессов термического (катагенетического) изменения новообразованных битумоидов.

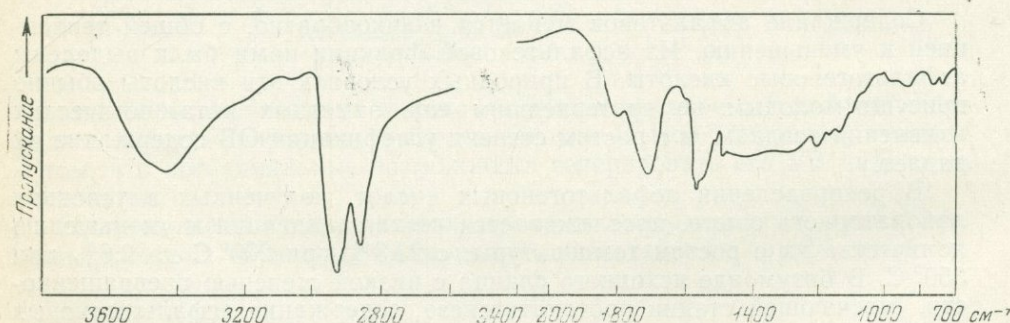


Рис. 3. ИК-спектры поглощения карбоидов

Таким образом, при высоких температурах снова происходит переход ОВ в нерастворимые формы. Однако он принципиально отличен от того перехода в нерастворимое состояние, который испытывает захороненное ОВ на стадии диагенеза.

В расчете на ОВ данные по изменению в содержании групповых компонентов приведены в табл. 2 и на рис. 1. С ростом температуры наблюдается возрастание количеств всех компонентов, причем наиболее резко оно проявляется в интервале температур 250—300° С. В содержании масел и асфальтогеновых кислот после 300° С отмечается тенденция к падению.

Поскольку наиболее важным компонентом природных битумоидов являются масла, им было уделено большое внимание и в наших исследованиях. По химическому составу образовавшиеся масла представляли

Углеводородный состав масел термобитумоидов

УВ	Исходный кероген	Опыты без глины				Опыты с глиной	
		200° С	250° С	300° С	350° С	200° С	250° С
Выход на масло, %:							
парафино-нафтеновые УВ	25,2	34,7	22,7	21,3	20,4	59,1	31,4
легкие ароматические УВ	14,2	21,8	11,8	21,2	18,3	}14,7	}26,0
средние ароматические УВ	10,7	10,9	}16,3	9,9	14,5		
тяжелые ароматические УВ	4,0	}16,8		13,9	22,1	14,1	15,7
ароматические УВ, элюированные бензолом	21,0		29,3	21,4	13,7	7,1	19,7
смолистые вещества	24,9	15,8	20,0	12,3	11,0	5,0	7,2
Сумма ароматических УВ	49,9	49,5	57,3	66,4	68,6	35,9	61,4
Выход на битумоид, %:							
парафино-нафтеновые УВ	1,33	3,40	2,85	2,85	0,96	4,49	6,85
ароматические УВ	2,63	4,85	7,19	8,89	3,23	2,73	15,11
Сумма УВ	3,96	8,25	10,04	11,74	4,19	7,22	21,96
Выход на органическую массу, %:							
парафино-нафтеновые УВ	0,019	0,031	0,045	0,854	0,763	0,060	0,530
ароматические УВ	0,037	0,044	0,113	2,665	2,580	0,037	1,168
Сумма УВ	0,056	0,075	0,158	3,519	3,343	0,097	1,698
$\pi = \frac{\text{парафиновые УВ} + \text{нафтеновые УВ}}{\text{ароматические УВ}}$	0,51	0,70	0,40	0,32	0,30	1,62	0,45
$\frac{\text{полиароматические УВ}}{\text{моноароматические УВ}}$	2,5	1,3	3,9	2,1	2,7	—	—

собой смесь всех классов УВ. При рассмотрении группового углеводородного состава масел (табл. 4) обращает на себя внимание сравнительно низкое содержание парафино-нафтеных фракций (20—35%), хотя сапропелевая природа кукурсита, казалось бы, должна определять образование больших количеств насыщенных УВ.

Во всех термобитумоидах, а также в битумоидах исходного керогена отмечается преобладание нафтенно-ароматических УВ над парафино-нафтеновыми, причем в обеих фракциях по данным структурно-группового анализа значительная доля углерода приходится на нафтеновые структуры (табл. 5). Аномальный характер углеводородных продуктов превращения кукурсита, возможно, определяется спецификой исходного материала и, в первую очередь, жирных кислот. Работами А. И. Богомолова (1969; Богомолов и др., 1960; Богомолов, Панина, 1961; Богомолов, Хотынцева, 1963) показано, что состав продуктов превращения жирных кислот в значительной степени зависит от химической природы исходной кислоты. Как правило, алифатические предельные кислоты, например стеариновая, давали большое количество парафиновых углеводородов — свыше 50%. Непредельные кислоты, типа олеиновой, давали значительно меньше парафиновых углеводородов, и чем непредельнее была кислота, тем больше получалось циклических УВ. Возможно поэтому не только гумусовый материал с заведомо определенной ароматической природой генерирует в процессе превращения большое количество ароматических УВ, но и сапропелевое вещество, сложенное полимеризатами и поликонденсатами ненасыщенных жирных кислот, может также давать продукты, в основном циклического характера.

С ростом температуры опыта от 200 до 350° С концентрация парафино-нафтеных УВ в маслах падает с 34,7 до 20,4%, а количество ароматических УВ увеличивается с 49,5 до 68,6% (см. табл. 4). Отношение π соответственно уменьшается от 0,7 до 0,3.

Структурно-групповой состав углеводородных фракций масел (в %)

Состав	Исходный кероген	Опыты без глины				Опыты с глиной	
		200° С	250° С	300° С	350° С	200° С	250° С
Парафино-нафтеновые фракции							
$C_{\text{кол}}$	47,0	38,5	47,0	39,0	43,5	44,0	41,0
C_A	7,0	1,0	7,0	2,0	5,0	6,0	3,0
C_H	40,0	37,5	40,0	37,0	38,5	38,0	38,0
$C_{\text{П}}$	53,0	61,5	53,0	61,0	56,5	56,0	59,0
K_O	1,8	1,5	1,6	1,1	1,5	1,7	1,1
K_A	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
K_H	1,6	1,4	1,4	1,0	1,4	1,5	1,0
Фракции легких ароматических УВ							
$C_{\text{кол}}$	65,2	58,0	64,2	65,8	70,7	—	71,0
C_A	27,7	26,1	30,0	30,9	31,1	—	34,8
C_H	37,5	31,9	34,2	34,9	39,6	—	36,2
$C_{\text{П}}$	34,8	42,0	35,8	34,2	29,3	—	29,0
K_O	2,4	2,1	2,1	2,0	2,4	—	2,0
K_A	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	—	0,7
K_H	1,7	1,4	1,4	1,3	1,6	—	1,3

По данным УФ-спектрометрии, во фракциях легкой ароматики обнаружены нафталиновые структуры, а во фракциях более тяжелой ароматики — фенантроновые и антраценовые структуры, причем первые присутствуют в больших количествах, чем вторые. Спектры люминесценции показали наличие полициклических ароматических УВ: 1,12-бензперилена, 3,4-бензпирена, флуорантена и др. Общая цикличность ароматических УВ растет с температурой.

В парафино-нафтенных фракциях методом газовой-жидкостной хроматографии (ГЖХ) зафиксированы *n*-алканы состава C_{13} — C_{34} ³. По данным ГЖХ построены кривые распределения *n*-алканов в зависимости от числа углеродных атомов (рис. 4).

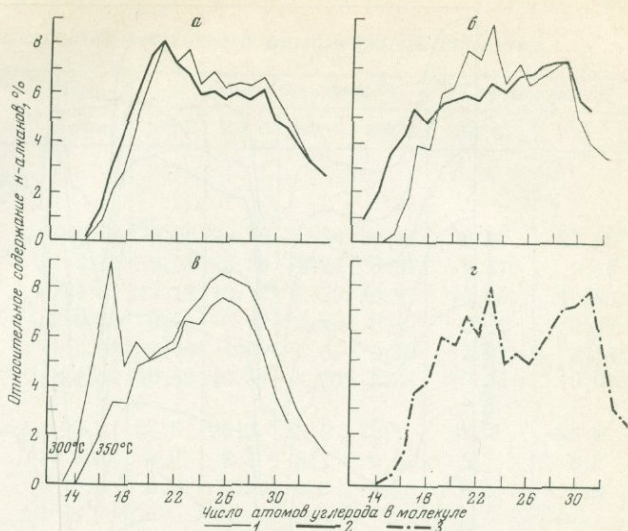
Для битумоида исходного керогена характерно наличие на кривой ярко выраженных пиков, соответствующих УВ C_{19} , C_{21} , C_{23} , C_{25} и C_{31} . При нагревании нерастворимого ОВ сланцев в составе *n*-алканов происходят заметные изменения. С ростом температуры отмечается постепенное перемещение максимумов в более низкомолекулярную область, а кривые распределения становятся все более ровными без значительного преобладания нечетных *n*-алканов. При 250° С на кривой появляется пик C_{17} . Он становится доминирующим при 300° С на фоне заметного общего выполаживания кривой. Этот максимум остается и при 350° С. В меньшей степени при высоких температурах проявляется пик C_{19} .

Появление пиков C_{17} и C_{19} , возможно, объясняется тем фактом, что при действии высоких температур в макромолекуле нерастворимого ОВ рвутся связи между структурными элементами кислотного характера, в результате чего освобождаются кислоты состава C_{18} и C_{20} . В условиях опыта происходит декарбонилирование этих кислот с образованием соответствующих углеводородов C_{17} и C_{19} , появление которых фиксируется хроматограммой.

³ В отдельной хроматограмме хлороформенного экстракта, полученного при 250° С в присутствии глины, зафиксированы *n*-алканы состава C_{11} — C_{34} , а на хроматограмме спиртобензольного экстракта — *n*-алканы состава C_{14} — C_{38} .

Рис. 4. Молекулярное распределение *n*-алканов в парафино-нафтеновых фракциях масел

- а — опыт при 200° С;
- б — опыт при 250° С;
- в — опыты при 300 и 350° С;
- г — исходный кероген;
- 1 — опыты без глины;
- 2 — опыты с глиной;
- 3 — до опыта



Образование высокомолекулярных парафиновых УВ, возможно, является результатом кетонного декарбоксилирования жирных кислот, ведущего к удвоению кислотных радикалов. Возможность таких реакций показана в работе Л. И. Хотынцевой и др. (1964).

Характерной чертой модельного процесса катагенетических преобразований ОВ сапропелевой природы, которая выявилась при термоллизе и термокатализе нерастворимого керогена кукурерита, является незначительное газообразование. Общее количество образовавшегося газа составляет величины того же порядка, что и количество термобитумоидов (табл. 6).

Однако основная масса газа состоит из CO_2 . Количество углеводородных газов составляет незначительную часть в общем балансе продуктов превращения ОВ, всего лишь сотые доли процента; и только при 250° С в присутствии глины количество их доходит до 0,4%. Из суммы всех битуминозных веществ, образующихся при деструкции нерастворимого ОВ сланцев, включая газообразные, жидкие и твердые продукты, углеводородные газы составляют всего лишь 1—3%. Эти результаты в значительной степени согласуются с наблюдениями в природной обстановке при рассмотрении балансовой стороны процесса катагенетического преобразования сапропелевого ОВ, отвечающего ГФН.

Таблица 6

Изменение выхода газообразных и жидких УВ при термоллизе и термокатализе нерастворимой фракции керогена сланцев

Продукты	Опыты без глины		Опыты с глиной	
	200° С	250° С	200° С	250° С
Количество термобитумоида, % к ОВ	0,89	2,15	1,35	7,75
Количество газа, % от ОВ	1,02	2,22	4,53	6,19
Количество масел, % от ОВ	0,076	0,198	0,103	1,815
Количество газообразных УВ, % от ОВ	0,036	0,097	0,073	0,400
Количество масел, % на сумму битумоидных и газовых компонентов	4,0	4,5	2,0	13,0
Количество газообразных УВ, % на сумму битумоидных и газовых компонентов	1,9	2,2	1,3	3,0

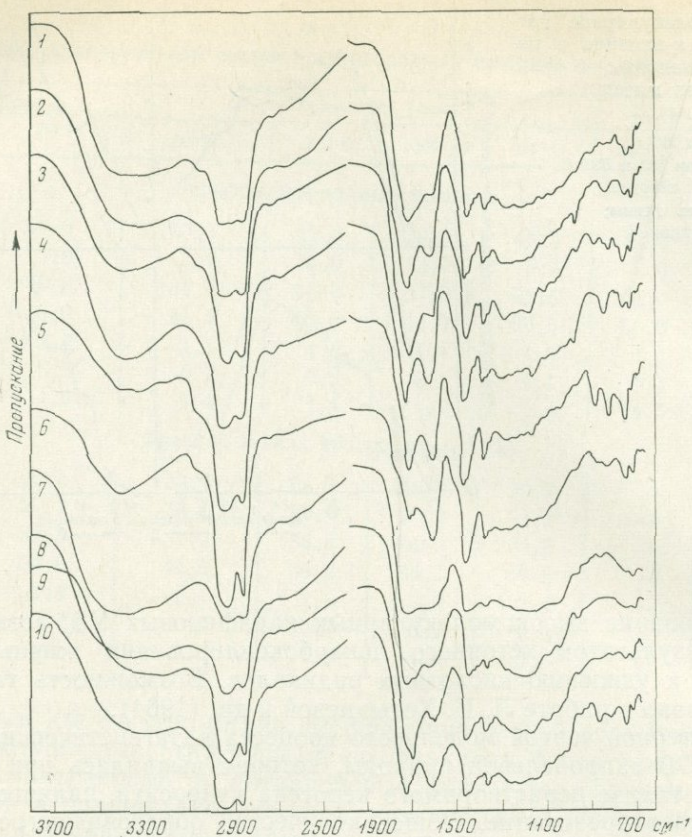


Рис. 5. ИК-спектры поглощения термобитуменов (слой вещества 0,02 мм)

1 — хлороформенный экстракт исходного керогена; 2 — хлороформенный экстракт при 200° С, без глины; 3 — то же, при 200° С, с глиной; 4 — то же, при 250° С, без глины; 5 — то же, при 250° С, с глиной; 6 — то же, при 300° С, без глины; 7 — спиртобензольный экстракт исходного керогена; 8 — спиртобензольный экстракт, при 200° С, без глины; 9 — то же, при 200° С, с глиной; 10 — то же, при 250° С, с глиной

Спектры сдвинуты по вертикали

Во всех опытах наблюдается четкая зависимость состава газа от температуры. Эта зависимость выражается в уменьшении концентрации CO_2 и нарастании концентраций метана и его гомологов с ростом температуры (табл. 7).

Таблица 7

Состав газа термоллиза и термокатализа нерастворимой фракции керогена сланцев (в объемн. %)

Компоненты	Опыты без глины			Опыты с глиной	
	200° С	250° С	300° С	200° С	250° С
CH_4	2,8	3,8	10,6	0,5	6,6
C_2H_6	3,7	3,8	8,3	5,8	3,3
C_3H_8	Следы	0,0	2,5	Следы	1,1
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	0,0	0,0	0,3	0,0	Следы
$\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$	0,0	0,0	0,2	0,0	Следы
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0
$\text{изо-C}_5\text{H}_{12}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Непредельные УВ	Следы	Следы	0,0	Следы	Следы
CO_2	93,5	88,6	66,5	93,1	83,5
H_2	0,0	3,8	10,5	0,0	5,5

Физико-химические свойства остаточного нерастворимого вещества

Свойства	Исходный кероген	Опыты без глины				Опыты с глиной	
		200° С	250° С	300° С	350° С	200° С	250° С
Элементный состав, % на сухое ОВ:							
С	76,08	76,36	78,69	80,94	80,16	76,87	77,98
Н	9,11	9,51	8,59	9,27	8,87	9,47	9,19
N + S + O	14,81	14,13	12,72	9,79	10,97	13,66	12,83
N	0,48	0,53	0,62	0,45	0,45	0,41	0,58
S	2,83	2,96	1,60	2,08	2,18	2,97	2,18
O (по разности)	11,50	10,63	10,50	7,26	8,34	10,28	10,07
Выход летучих, % на сухое беззольное ОВ	95,8	93,6	90,0	85,5	78,1	89,4	86,6
С/Н	8,4	8,0	9,2	8,7	9,0	8,1	8,5
С + Н/Н + S + O	5,8	6,1	6,9	9,2	8,1	6,3	6,8

Результаты опытов по термокаталитическому превращению нерастворимого керогена кукурсита дали возможность оценить роль каталитического фактора в процессе преобразования ОВ. Все параметры, характеризующие процесс превращения, с качественной и количественной стороны заметно различались в зависимости от того, в присутствии или в отсутствии глины осуществлялся этот процесс. Общее газообразование увеличивалось в 3—4 раза, а образование газообразных УВ — в 2—4 раза. Выход термобитумоида возрастал при 200° С в 1,5 раза, а при 250° С — в 3,5 раза. Содержание масел при 250° С увеличивалось почти в 10 раз.

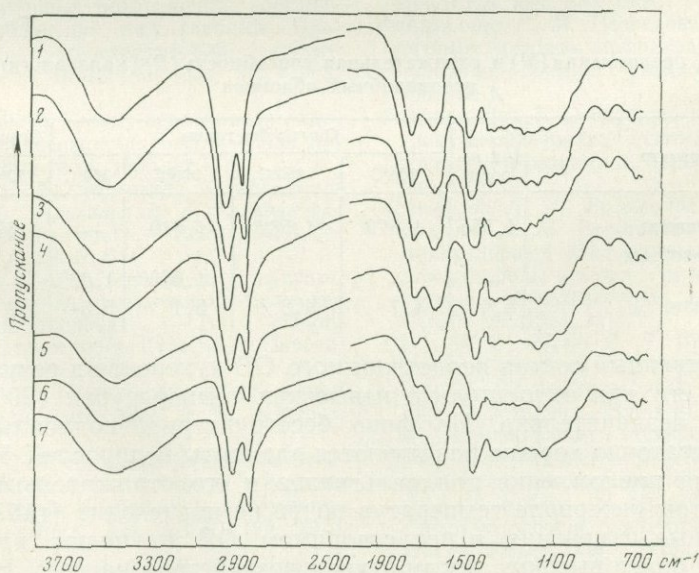


Рис. 6. ИК-спектры поглощения остаточного нерастворимого вещества (таблетка КВг; концентрация вещества 0,35%)

1 — исходный кероген; 2 — при 200° С, без глины; 3 — при 200° С, с глиной; 4 — при 250° С, без глины; 5 — при 250° С, с глиной; 6 — при 300° С, без глины; 7 — при 350° С, без глины

Спектры сдвинуты по вертикали

Влияние катализатора сказывалось и на качественной характеристике получаемых продуктов. Газ содержал больше тяжелых гомологов метана и больше водорода. В присутствии глины происходило каталитическое «облагораживание» состава термобитумоида. По данным ИК-спектрометрии (рис. 5) и элементного состава такие термобитумоиды содержали меньше гетеросоединений. В групповом составе отмечается относительное увеличение концентрации масел и уменьшение количества смол и асфальтенов. Среди углеводородов большая доля приходилась на парафино-нафтеновые фракции. Влияние глины заметно выравнивало соотношение четных и нечетных *n*-алканов.

В присутствии глины шли характерные для термокатализа реакции деструкции, ведущие к разукрупнению молекул. Молекулярный вес смол, полученных в опытах с глиной, был намного меньше, чем для смол термобитумоидов (см. табл. 3); образовывалось больше газообразных и легких жидких УВ; в составе *n*-алканов хлороформенного экстракта, полученного при 250°С, зафиксировано наличие 7,7% УВ состава C₁₁—C₁₅.

Интересные результаты были получены при анализе остаточного⁴ нерастворимого ОВ. С повышением температуры с 200 до 300°С происходила постепенная карбонизация нерастворимого ОВ и обеднение его гетероэлементами (табл. 8).

После 300°С содержание углерода слегка падало, а содержание гетероэлементов возрастало. Количество водорода с температурой менялось скачкообразно, но с общей тенденцией к уменьшению. Характер изменения этих параметров сохранялся и при включении в сферу действия каталитического фактора. Однако с количественной стороны эти изменения менее заметны.

Наряду с увеличением карбонизации нерастворимого ОВ происходило уменьшение выхода летучих с 93,6% при 200°С до 78,1% при 350°С.

В структуре нерастворимого ОВ по данным ИК-спектрометрии отмечаются изменения в сторону уменьшения карбонильных групп, ослабления алифатического начала и увеличения ароматичности (рис. 6).

Таблица 9

Показатель преломления (*N*) и отражательная способность (*R^a*) коллоальгинита и витреноподобных обломков

Параметр	Исходный кероген	Опыты без глины				Опыты с глиной	
		200°С	250°С	300°С	350°С	200°С	250°С
<i>N</i> коллоальгинита	1,555	1,579	1,582	1,610	—	1,578	1,601
<i>N</i> витреноподобных обломков	—	—	—	1,630	1,660	—	—
<i>R^a</i> измеренная, %	4,6	4,7	4,8	5,1	5,5	4,7	4,9—5,0

Вещественный состав нерастворимого ОВ кукурсита в результате нагревания его при относительно невысоких температурах (200—250°С) меняется незначительно. На фоне бесструктурной коллоальгинитовой массы достаточно хорошо различаются элементы водорослей. Изменений показателя преломления коллоальгинита и его отражательной способности в этом интервале температур почти не происходит (табл. 9).

Заметные изменения в нерастворимом ОВ начинают проявляться лишь при более высоких температурах воздействия на него. Водоросле-

⁴ Термин «остаточный» обозначает нерастворимое ОВ, оставшееся после того, как часть его в результате деструкции перешла в растворимое состояние.

По мнению редактора данного сборника, этот термин в геохимических работах является неудачным (см. сборник «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971, стр. 225—227).

вая структура становится все менее отчетливой, и наряду с альгинитовыми микрокомпонентами появляются витреноподобные обломки, красновато-оранжевые в проходящем свете и нелюминесцирующие в ультрафиолете. При 350°С остаточное нерастворимое ОВ почти полностью состоит из них.

Таким образом, в условиях лабораторного моделирования в результате действия термического фактора происходит преобразование сапропелевого ОВ и постепенное приближение его по структуре к гумусовому ОВ. Последний факт хорошо согласуется с данными многих геохимиков, показавших, что после ГФН, когда основная масса нерастворимого ОВ расходуется с выделением огромного количества газообразных и жидких продуктов, остаточное ОВ все более теряет свою сапропелевую сущность и становится близким по составу и структуре к гумусовому ОВ (Радченко, 1968; Успенский, 1970; Конторович, Неручев, 1971; Tissot, 1969; Tissot a. o., 1971 и др.).

Л и т е р а т у р а

- Богомолов А. И.* Геохимия процессов преобразования липидных компонентов органического вещества в углеводороды и закономерности в составе нефтей. Автореф. докт. дисс. Л., 1969.
- Богомолов А. И., Панина К. И.* Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глинами. Превращение олеиновой кислоты.— Труды ВНИГРИ, вып. 174, 1961, № 7.
- Богомолов А. И., Хотынцева Л. И., Панина К. И.* Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глинами. Превращение стеариновой кислоты.— Труды ВНИГРИ, вып. 155, 1960, № 6.
- Богомолов А. И., Хотынцева Л. И.* Низкотемпературные превращения органических соединений над глинами. Превращение элеостеариновой кислоты.— Труды ВНИГРИ, вып. 217, 1963, № 8.
- Вассоевич Н. Б.* Теория осадочно-миграционного происхождения нефти.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Чернышев В. В.* Главная фаза нефтеобразования.— Вестн. МГУ, серия геол., 1969, № 6.
- Конторович А. Э., Неручев С. Г.* Катагенез рассеянного органического вещества и нефтегазообразование.— В сб. «Проблемы нефтеносности Сибири». Новосибирск, «Наука», 1971.
- Неручев С. Г.* Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Изд. 2. М., «Недра», 1969.
- Неручев С. Г.* Катагенез рассеянного органического вещества пород и генерация нефти и газа в процессе погружения осадков.— Докл. АН СССР, 194, 1970, № 5.
- Парпарова Г. М.* Применение методов углеродного анализа для исследования рассеянного органического вещества пород.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Радченко О. А.* К вопросу о механизме нефтеобразования.— Докл. АН СССР, 182, 1968, № 1.
- Успенский В. А.* Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970.
- Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышова А. С., Сенникова В. Н.* К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества.— Труды ВНИГРИ, вып. 128, 1958.
- Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А.* и др. Основные пути преобразования битумов в природе и вопросы их классификации. Л., «Недра», 1961.
- Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А.* и др. Основы генетической классификации битумов.— Труды ВНИГРИ, вып. 230, 1964.
- Файзуллина Е. М.* Исследование твердых битумов методом инфракрасной спектроскопии.— Химия твердого топлива, 1968, № 1.
- Филлипи Дж. Т.* О глубине, времени и механизме образования нефти.— В сб. «Органическая геохимия», вып. 2. М., «Недра», 1970.
- Хотынцева Л. И., Богомолов А. И., Файзуллина Е. М.* Восстановление высокомолекулярных алифатических кетонов в углеводороды в присутствии алюмосиликатных катализаторов.— Докл. АН СССР, 155, 1964, № 5.
- Louis M. C., Tissot B. P.* Influence de la temperature et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles à kérogènes.— Sympos. 1, 7th Internat. Petrol. Congr., Mexico, 1967.
- Tissot B. P.* Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur.— Revue Inst. Franç. pétrol., 24, 1969, N 4.
- Tissot B. P., Califet-Debusser Y., Deroo G., Oudin J. L.* Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales (Paris Basin).— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 55, 1971, N 12.

О. А. Радченко, В. А. Успенский

О ХИМИКО-ВЕЩЕСТВЕННОМ СОСТАВЕ САПРОПЕЛЕВОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ОСНОВАХ ЕГО КЛАССИФИКАЦИИ

Чтобы глубже и правильнее подойти к вопросам классификации фоссилизованного органического вещества (ОВ) на генетической основе и лучше понять различия в свойствах разных типов его, необходимо прежде всего учесть данные о составе живого вещества, типичного для биоценозов различных фациальных обстановок, и об основных тенденциях посмертного преобразования отдельных его групповых компонентов.

Вопросы состава живого вещества и процессов его преобразования на стадиях накопления и захоронения в осадках в настоящее время изучены со значительной степенью детальности и рассматриваются в ряде работ советских и зарубежных исследователей (С. М. Манская, Т. В. Дроздова, Дегенс, Эбельсон и др.).

В рамках настоящего сообщения нет возможности, да в сущности и нет надобности, в изложении всех этих данных в полном объеме. Для наших целей достаточно остановиться лишь на тех положениях, которые существенны для выявления причин, обусловивших формирование типических черт химико-вещественного состава ископаемого ОВ разного генетического типа. Положения эти в основном общеизвестны, но не упомянуть их нельзя без ущерба для цельности изложения.

Отправной точкой является состав живого вещества, варьирующий в различных организмах. Основными его групповыми компонентами являются углеводы (вместе с некоторыми родственными им веществами), лигнин, белковые вещества и липиды, охватывающие жиры, воски, смолы, полимерлипидные компоненты покровных тканей (кутин, споринин и т. п.) и некоторые другие вещества.

В различных живых организмах количественные соотношения отдельных компонентов колеблются в широких пределах, но в грубых чертах эти соотношения подчиняются некоторым определенно выраженным закономерностям. Так, флора в общем богаче фауны углеводами и значительно беднее белками и липидами. Высшая, в частности, наземная, растительность отличается от низшей преобладанием сложных углеводов (полисахаридов) над простыми и присутствием тех или иных количеств лигнина. Низшие растительные организмы, в особенности бактерии, близки по групповому составу к организмам животных.

В биоценозах наземных (болотных) фаций преобладающая роль принадлежит высшей растительности, для фаций субаквальных (озерных, лагунных, морских) типично развитие низшей флоры и фауны, но в формировании отложений органического материала в этих условиях должны учитываться также продукты преобразования прибрежной донной растительности и возможный привнос аллохтонного гумусового материала с суши. Иначе говоря, в переводе на химико-вещественный состав

исходного материала в формировании гумусового ОВ ведущая роль принадлежит высшим углеводам и лигнину при подчиненном (но обязательном) участии белков и липидов, тогда как для ОВ сапротелевого типа характерно преобладающее значение белков, липидов, низших углеводов и хитина.

В течение начального — биогеохимического — периода преобразования отложенного органического материала протекают процессы гидрогеологического гидролитического расщепления высших углеводов и белков. Образующиеся низшие сахара и аминокислоты служат источником питания и энергии для последующих звеньев пищевой цепи, завершающегося микроорганизмами. При этом частично происходит минерализация углеводов и аминокислот до CO_2 и H_2O , а также частичный переход в иные газообразные и водорастворимые продукты. Липиды, а также лигнин биохимически значительно более устойчивы, чем углеводы и белки. Изменения липидных веществ сводятся в основном к процессам поликонденсации, что выражается в значительной утрате ими растворимости в органических растворителях.

Глубина разложения отложенных остатков организмов тем больше, чем больше аэробность обстановки седиментации. Отсутствие широкого доступа воздуха благоприятствует реакциям вторичного синтеза между продуктами первичного разложения исходных групповых компонентов.

К процессам этого рода относится процесс гумификации, на котором следует остановиться особо. Основным исходным материальным субстратом для образования гуминовых веществ служат лигнин, высшие углеводы и, по-видимому, некоторые родственные им субстанции, вроде пектиновых веществ. Эти материалы формируют то, что мы называем «собственно гумусовым веществом». По существу это абстракция, не существующая в природе в чистом виде. В действительности в указанный комплекс всегда вплетается в том или ином количестве материал углеводно-белкового происхождения, образующийся за счет реакций типа меланоидинового синтеза (Манская, Дроздова, 1964; Венер, 1967). Называть эти вещества «меланоидинами», как это практикуется рядом авторов, едва ли удачно, на что указывал Р. А. Венер, подчеркивавший существенные черты различия между продуктами лабораторного синтеза — «меланоидинами» Майара и природными продуктами углеводно-белкового происхождения. Еще более неудачно обозначение «углеводно-белковые вещества»: этот термин подошел бы лишь для наименования смеси углеводов и белков, тогда как рассматриваемые природные образования являются продуктом глубокого химического взаимодействия осколков и аминокислот, уже не обладающих составом и свойствами ни тех, ни других.

На основании известной близости этого продукта к собственно гумусовому материалу нами был предложен для него термин «гумоидный материал». Отметим попутно, что гумоидный материал может образоваться также за счет хитина, соединяющего в себе структурные элементы углеводов и аминокислот, необходимые для осуществления меланоидинового синтеза. Неправильно, однако, было бы сводить только к этому источнику образование гумоидного материала, присутствующего в каустобиолитах и в рассеянном органическом веществе (РОВ). Так, Л. Наппа и А. С. Фомина (1964) показали, что даже диктионемовый сланец, генезис которого связан с богатыми хитином граптолитами, дает при гидролизе сахара и аминокислоты, образование которых указывает на участие в формировании керогена этого сланца углеводов и белков, помимо глюкозамина. Рядом зарубежных исследователей было также установлено в гидролизатах керогена горючих сланцев и РОВ присутствие сахаров и аминокислот, не связанных с хитиновым материалом.

Гумоидные вещества, играющие в продуктах гумификации остатков организмов болотных фаций подчиненную роль по сравнению с «собст-

венно гумусовым» материалом, приобретают повышенное значение в продуктах диагенетического преобразования ОБ субаквальных фаций, в особенности в условиях отсутствия донной растительности и привноса аллохтонного материала с суши.

Состав гумоидных веществ зависит от относительной доли участия в их формировании углеводов и белковых элементов (и хитина), что находит в первую очередь отражение в содержании в них азота.

Здесь уместно затронуть один вопрос терминологического характера. В последние годы стали появляться предложения о присвоении особого наименования гуминовым кислотам, извлекаемым из ОБ сапропелевого типа. Выдвинуты термины «сапропелевые», или «сапрокислоты» (Н. М. Караваев — Караваев и Будяк, 1960), «сапрогуминовые» кислоты (К. Ф. Родионова — Родионова и др., 1972).

Возникает, однако, вопрос, нужен ли здесь особый термин? Гуминовые кислоты охватывают широкий комплекс веществ неоднородного генезиса, причем, по-видимому, элементы разного происхождения в процессе гумификации в основном (или хотя бы частично) сплетаются между собой химически. Схему образования гуминовых кислот из лигнинового и углеводно-белкового материала дают С. М. Манская и Т. В. Дроздова (1964). Не отражена в этой схеме лишь возможность участия в указанном процессе липидных элементов.

Если попытаться охватить процесс образования гуминовых кислот в целом, с учетом всего спектра возможных различий, то первое, что должно быть отмечено, это формирование «гумоидной основы», обязательно имеющее место в любой фациальной обстановке. При превалировании в составе исходного материала высшей растительности (т. е. в условиях болотных фаций) на эту основу в превосходящем ее количестве накладываются, химически сплетаясь с ней, гуминовые кислоты углеводно-лигнинового происхождения. В условиях повышенного содержания липидных компонентов в материнском ОБ могут, очевидно, образоваться разности гуминовых кислот, формирующихся по типу липопротеидных или иных аналогичных систем и потому несколько обогащенных водородом и азотом. Однако вводить в их обозначение словесный элемент «сапро» едва ли рационально, поскольку это ограничивало бы их определенной фациальной принадлежностью, между тем как в действительности указанные особенности состава (повышенное содержание водорода и азота) далеко не всегда отмечаются в гуминовых кислотах сапропелей, а, с другой стороны, если не липидно-гумоидные, то во всяком случае гумоидного типа кислоты представляют собой, как уже сказано, обязательный элемент в составе любых гуминовых кислот.

Мы полагаем, что классификация гуминовых кислот (в чистом виде возможная, безусловно, только в абстракции) должна осуществляться не по фациальному, а по химико-вещественному признаку, и в этом аспекте, видимо, можно будет говорить о собственно гумусовых, гумоидных и липидно-гумоидных гуминовых кислотах¹; естественно, определенным фациальным обстановкам свойствен акцент в сторону преобладания той или иной из этих идеальных форм в присущих им гуминовых кислотах.

На фоне сказанного выявляются следующие черты химико-вещественного состава фоссилизированного ОБ разного генетического типа.

Основой ОБ группы гумитов, представителями которых являются торф и гумусовые угли, служит «собственно гумусовое вещество», включающее на ранних стадиях гуминовые кислоты и гумины в пропорциях, сдвигающихся по мере приближения к каменноугольной стадии ко все

¹ Мы не касаемся здесь вопроса о гуминовых («оксигуминовых») кислотах вторичного — окислительного, а не гумификационного происхождения.

Большому преобладанию гуминов, остающихся далее единственной формой гумусового вещества. Отметим попутно, что часть исходного углеводно-лигнинного материала, минуя стадию гуминовых кислот, непосредственно образует изначально нерастворимые гуминовые вещества, гумины; в частности, например, типичные фюзиниты даже на буроугольной стадии слагаются только гуминами.

Второстепенным, но обязательным компонентом ОВ гумитов (в особенности микрокомпонентов витринитовой группы) является гумоидный материал, о чем уже говорилось выше. Третьим элементом состава гумитов (но, разумеется, не «собственно гумусового вещества» как такового) являются липидные компоненты, присутствующие, с одной стороны, в виде обособленных форменных элементов, унаследованных в основном от первично полимерных форм липоидов материнских растительных организмов, входящих в состав оболочек пыльцы, спор, кутикулы (сюда же относятся и смоляные экскреты), с другой — в виде диффузной формы, пропитывающей гелифицированное вещество и представляющей собой битумоидную часть ископаемого ОВ. В пользу существования этой диффузной, не обнаруживаемой методами углепетрографии формы говорят особенности термограмм витринитовых компонентов гумусовых углей (данные Л. Е. Козловой, а также Т. Н. Красавиной) и наблюдения И. А. Зеличенко о сходстве углеводородной фракции битумоидов ОВ разного генетического типа до главной фазы нефтеобразования (ГФН).

В образовании собственно сапропелитового ОВ принимали участие продукты преобразования материала углеводно-белкового (или/и хитинового) происхождения, т. е. гумоидный материал, отчасти материал гумусовый как продукт изменения соответствующих элементов высшей донной растительности (не говоря уже о возможности поступления аллохтонного материала с суши) и, наконец, материал липидный. Объединяя первые два групповых компонента в общую категорию гумусово-гумоидного материала с акцентом на гумоидную составляющую, получаем отчетливое представление о двухкомпонентности состава ОВ собственно сапропелитового типа.

Эта неоднородность состава сапропелитового ОВ не учитывается, однако, в существующих вариантах генетических классификаций (Вальц и др., 1968 и др.) как углей, так и РОВ. В тех и других, при подразделении на классы, подклассы и т. д., классификационной дифференциации подвергается лишь гумолитовый материал, в котором учитываются количественные соотношения микрокомпонентов групп витринита, фюзинита и лейптинита, тогда как сапропелелевые элементы учитываются как нечто единое, не поддающееся дифференциации. В углях они выступают в форме микрокомпонента альгинита (в его структурной и бесструктурной форме), в керогене горючих сланцев и РОВ к этому микрокомпоненту добавляется еще микстинит, подразделяемый далее по типу ОВ на гумо-, сапро- и смешанные формы. Нельзя не подчеркнуть попутно, что даже в случае собственно сапропелелевого звена классификационного спектра (класса собственно сапропелитов) дальнейшее его подразделение строится лишь на основе различий в составе присутствующих примесей гумолитового материала.

Между тем, неоднородность состава сапропелитового ОВ совершенно очевидна, и именно различиями в количественных соотношениях в нем липидных и гумусово-гумоидных элементов объясняются широкие колебания в составе керогена сапропелитовых углей, горючих сланцев и РОВ, особенно резко выражающиеся в содержании в нем водорода и азота.

Учет группового состава сапропелитового ОВ методами углепетрографии затрудняется тем, что морфологические критерии здесь чаще всего неприменимы. Дифференциация однородного по оптическим свой-

ствам сапропелевого ОВ в его «колло-форме» (как, впрочем, и выявленные диффузных липидных элементов в гелифицированном веществе гумусовых углей) по оттенкам окраски, коэффициенту преломления и отражательной способности несомненно эффективна в качественном и даже в полуколичественном аспекте, но без предварительной дифференциации его химико-вещественного состава не может дать количественной базы для генетической классификации собственно сапропелитового ОВ.

Мы поставили себе задачей разработать принципы определения химико-вещественного состава сапропелевого керогена, учитывая, в частности, огромное значение возможности получения данных по содержанию в нем липидных компонентов для оценки нефтематеринского потенциала отложений.

Придерживаясь обычно принятых рамок классификационных градаций и принципов соответствующих номенклатурных обозначений, мы предлагаем подразделить класс ОВ собственно сапропелитового типа на четыре подкласса (таблица).

Классификация собственно сапропелитового ОВ

Подкласс	Содержание элементов, %		Примерные пределы содержания водорода в керогене, %
	липидных	гумоидных	
Липидный	75—100	0—25	Больше или равно 9—9,5
Гумоидно-липидный	50—75	25—50	От 7,5—8 до 9—9,5
Липидно-гумоидный	25—50	50—75	От 6,5 до 7,5—8
Гумоидный	0—25	75—100	Меньше или равно 6,5

В качестве критериев, характеризующих относительное содержание в керогене липидных и гумоидных элементов, могут быть использованы разные параметры: содержание водорода и азота, выход летучих веществ и смолы полукоксования, удельный вес, показатель преломления. Все эти параметры находятся в тесной зависимости от общего типа ОВ и в дальнейшем должны быть привлечены, вместе с углепетрографическими признаками, для оконтуривания рамок, определяющих отнесение конкретных объектов к тому или иному из выделенных подклассов.

Из комплекса перечисленных показателей, характеризующих тип ОВ, мы пока остановились на двух — содержании водорода и азота, ибо они являются единственными обладающими индивидуализированным характером в отношении групповых компонентов сапропелевого ОВ: повышенное содержание водорода типично для липидной составляющей, повышенное содержание азота — для гумоидной составляющей; в веществах собственно гумусовой и гумоидной природы содержание водорода близкое и основное различие между ними состоит в содержании азота. Таким образом, доля липидной части определяется содержанием водорода, а азот отражает долю участия белковых и/или хитиновых элементов в нелипидной части керогена.

Содержание водорода в липидных компонентах керогена в процессе углефикации вплоть до переломного этапа, отвечающего ГФН (а в гумусово-гумоидной части еще на некотором дополнительном участке углефикационного ряда), изменяется сравнительно мало — наблюдается лишь некоторое повышение содержания водорода в связи с отщеплением периферийных, содержащих гетероэлементы групп. Поэтому в поисках отражения химико-вещественного состава керогена следует в первую очередь ориентироваться именно на этот параметр, отводя азоту роль дополнительной характеристики, которую в будущем, безусловно, надо

будет суметь использовать для расчленения собственно гумусовых и гумоидных компонентов керогена.

В целях количественной оценки химико-вещественного состава собственно сапропелитового ОВ были составлены уравнения:

$$\begin{aligned}x \cdot y &= 100 \\N_{\text{лип}} \cdot x + N_{\text{гум}} \cdot y &= N_{\text{кер}} \cdot 100 \\N_{\text{лип}} \cdot x + N_{\text{гум}} \cdot y &= N_{\text{кер}} \cdot 100,\end{aligned}$$

где x и y — соответственно содержание липидного и гумоидного материала в керогене, %; $N_{\text{лип}}$, $N_{\text{гум}}$ и $N_{\text{кер}}$, $N_{\text{лип}}$, $N_{\text{гум}}$, $N_{\text{кер}}$ — содержание водорода и азота в липидной и гумоидной частях керогена и в керогене в целом.

Учитывая, что $N_{\text{лип}} = 0$, поскольку в чистых липидах азот практически отсутствует, получаем систему из трех уравнений с пятью неизвестными. Для решения этой системы следует для двух неизвестных принять какие-то условные, представляющиеся наиболее вероятными значения. Достаточно устойчивыми представляются значения содержания водорода в липидных компонентах, с одной стороны, и в компонентах гумусово-гумоидных, с другой. На основании данных по составу липидов живого вещества, а также битумоидов и экстраполяции последних данных на полимерлипидную часть керогена величина $N_{\text{лип}}$ примерно равна 10,5—11%. Величина $N_{\text{гум}}$, судя по характеристике искусственных меланоидинов (Майар, Р. А. Венер, С. М. Манская), должна быть близка к 5% или несколько ниже.

Подставив в приведенные уравнения указанные значения $N_{\text{лип}}$ и $N_{\text{гум}}$ и значения x и y , отвечающие границам между подклассами в предложенной нами классификационной схеме, можно определить, каким конкретным пределам содержания водорода в керогене соответствует каждый из выделенных подклассов. Полученные значения внесены в последнюю графу таблицы. В последующем обработка в рассмотренном аспекте других характерных для групповых компонентов сапропелитового ОВ параметров (в первую очередь выхода летучих веществ и выхода продуктов полукоксования) должна уточнить рамки характеристики каждого подкласса и тем содействовать более правильному нахождению места конкретных объектов в классификационной схеме.

В соответствии с особенностями процессов преобразования липидных веществ в период ГФН схема классификации сапропелитового ОВ принципиально отличается от классификационной схемы гумусовых углей. В ряду гумолитов генетический тип, определяющийся на диагенетическом этапе их формирования, сохраняется в неизменном виде до конечного достижения антрацитовой стадии.

Иначе обстоит дело с ОВ сапропелитового типа. Полимерлипидная часть керогена по мере приближения к переломному этапу начинает понемногу разлагаться; в течение всего переломного этапа происходит непрерывная убыль липидных элементов за счет эмиграции газообразных и жидких продуктов, и ко времени завершения ГФН они практически почти исчезают из состава керогена, или, во всяком случае, доля их становится ничтожно малой.

В соответствии с этим кероген сапропелитового типа в течение своей геохимической жизни переходит из одного подкласса приведенной схемы классификации в другой в направлении от липидного подкласса к гумоидному. По завершении переломного периода кероген любого исходного состава должен принадлежать к гумоидному подклассу. Таким образом, место, занимаемое каким-либо конкретным объектом в этой классификационной схеме, характеризует его химико-вещественный состав на данном этапе его геохимической жизни; до наступления начала ГФН это примерно отвечает и его исходному генетическому типу.

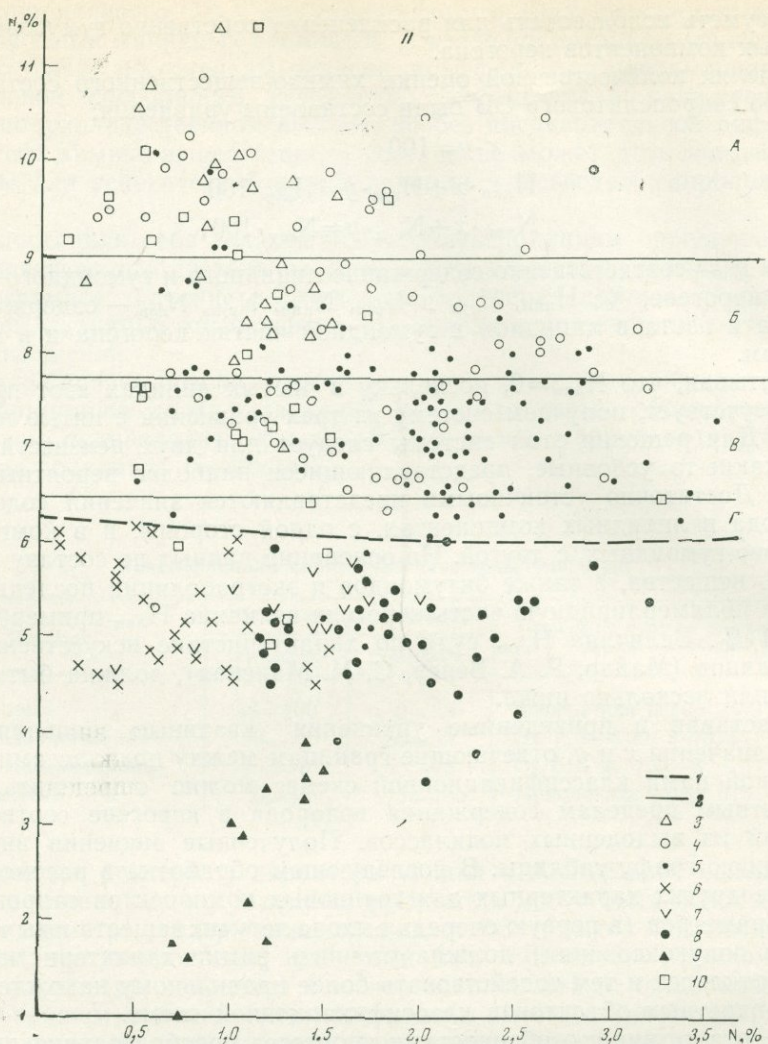


Рис. 1. Соотношение между генетическим типом ископаемого ОВ и содержанием в нем водорода и азота

I — зона гумусово-гумондная; *II* — зона сапропелевого ОВ до переломного этапа; 1 — граница между зонами; 2 — границы между отдельными подклассами класса собственно сапропелевого ОВ (подклассы: А — липидный, Б — гумондно-липидный, В — липидно-гумондный, Г — гумондный); 3 — угли-сапропелиты; 4 — горючие сланцы; 5 — рассеяное ОВ; 6 — бурые угли стадий Б₁, Б₂; 7 — бурые угли стадии В₃; 8 — каменные угли; 9 — антрациты; 10 — липтобиолиты и липоидные компоненты гумусовых углей

Особенности характеристики ископаемого ОВ по его химико-вещественному составу могут быть весьма наглядно представлены с помощью графиков (рис. 1 и 2) при использовании в качестве осей координат значений содержания водорода и азота или производных от них параметров $H \cdot N$ и H/N (последние параметры несколько увеличивают разрешающую способность графиков в смысле отражения тонкостей генетических различий).

Нами был обработан материал нескольких сотен проб по литературным и фондовым данным (последние включали главным образом характеристику РОВ по данным химических лабораторий ВНИГРИ) с охватом углей, горючих сланцев и РОВ от разностей гумусового типа через

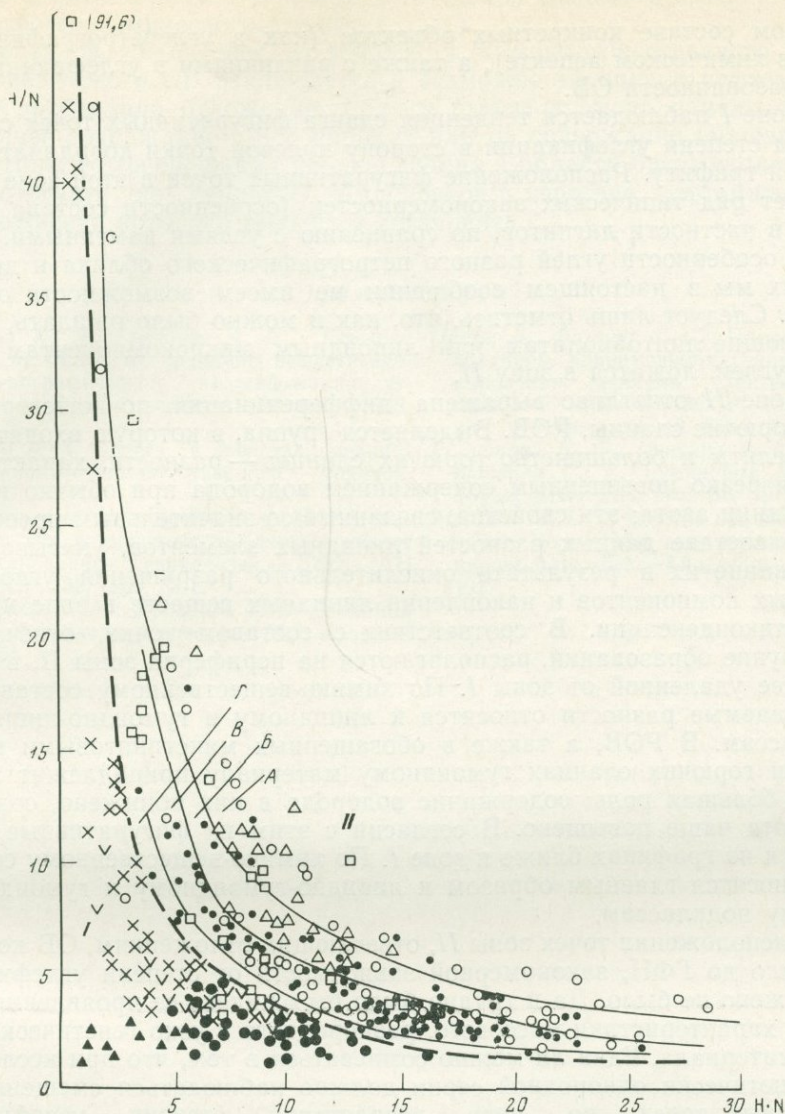


Рис. 2. Распределение полей основных генетических типов ОВ, в координатах H/N и $H \cdot N$

Условные обозначения см. на рис. 1

сапропелито-гумитовые и гумито-сапропелитовые к разностям собственно сапропелитового типа. Многие из проб, в особенности в части материалов по гумусовым углям, отвечают средним данным по группе однотипных образцов, количество которых доходило иногда до нескольких десятков.

Графики иллюстрируют отчетливое разграничение полей, соответствующих ОВ гумусового и сапропелитового типа (зоны I и II соответственно). Во избежание перегрузки на графики не нанесены точки, отвечающие образцам с ОВ сапропелито-гумитового и гумито-сапропелитового типа. Эти точки ложатся закономерно близ линии, разграничивающей зоны I и II, причем, как и следовало ожидать, сапропелито-гумитовые разности ближе к образцам гумусового типа, а разности гумито-сапропелитовые ближе к образцам собственно сапропелитового типа.

Разброс точек в рамках отдельных зон связан с различиями в веще-

ственном составе конкретных объектов (как в углепетрографическом, так и в химическом аспекте), а также с различиями в углефикационной преобразованности ОВ.

В зоне *I* наблюдается тенденция сдвига фигуративных точек с повышением степени углефикации в сторону нулевой точки координат, отвечающей графиту. Расположение фигуративных точек в этой зоне иллюстрирует ряд типических закономерностей (особенности состава бурых углей, в частности лигнитов, по сравнению с углями каменными, химические особенности углей разного петрографического облика и др.), на которых мы в настоящем сообщении не имеем возможности остановиться. Следует лишь отметить, что, как и можно было ожидать, точки, отвечающие липтобиолитам или липоидным микрокомпонентам гумусовых углей, ложатся в зону *II*.

В зоне *II* отчетливо выражена дифференциация по категориям — угли, горючие сланцы, РОВ. Выделяется группа, в которую входят углесапропелиты и большинство горючих сланцев — разности, характеризующиеся резко повышенным содержанием водорода при обычно низком содержании азота; эти свойства, связанные со значительным преобладанием в составе данных разностей липидных элементов, указывают на образование их в результате окислительного разрушения углеводно-белковых компонентов и накопления липидных веществ в виде продуктов поликонденсации. В соответствии с составом точки, отвечающие этой группе образований, располагаются на периферии зоны *II*, в части, наиболее удаленной от зоны *I*. По химико-вещественному составу рассматриваемые разности относятся к липидному и гумоидно-липидному подклассам. В РОВ, а также в обогащенных микстинитовыми компонентами горючих сланцах гумоидному материалу принадлежит значительно бóльшая роль; содержание водорода в них понижено, содержание азота чаще повышено. В согласии с этим их фигуративные точки ложатся на графиках ближе к зоне *I*. По химико-вещественному составу они относятся главным образом к липидно-гумоидному и гумоидно-липидному подклассам.

В расположении точек зоны *II*, отвечающих отложениям, ОВ которых не дошло до ГФН, закономерной зависимости от степени углефикации обнаружено не было. Да и трудно было бы ожидать ее проявления в условиях характеристики массового, разнородного в узко генетическом аспекте материала. Едва ли можно сомневаться в том, что при исследовании генетически однородной серии должно наблюдаться смещение фигуративных точек по мере возрастания степени углефикации отвечающего им ОВ, в направлении к зоне *I* и завершение этого смещения переходом в указанную зону после переломного этапа. Именно такая картина наблюдается для липоидных компонентов гумусовых углей. Отдельные примеры, подтверждающие это положение, имелись и в использованном нами материале по РОВ отложений, палеоглубины которых доходили примерно до 400 м.

На графиках показаны линии разграничения выделенных по классификационной схеме подклассов (с принятием значений $N_{\text{лип}}=10,5\%$ и $N_{\text{гум}}=5\%$). Гумоидный подкласс охватывает часть зоны *II*, примыкающую к зоне *I*, и далее переходит в эту последнюю.

Предложенная классификационная схема и в особенности иллюстрирующие ее графики, помимо интереса, который они представляют в общегеологическом плане, могут быть использованы для заключений относительно стадии литогенеза (при условии установления последних по признакам, не связанным с характеристикой ОВ), к которой приурочена ГФН в случае сапропелитового ОВ разных оттенков генетического типа, разной степени диагенетической преобразованности и находящегося в разных условиях геологической обстановки (напри-

мер, в условиях разной скорости погружения осадков в прошлом, разного палеогеотермического режима и т. п.).

Основной же интерес установления химико-вещественного состава сапропелитового ОВ заключается в возможности оценки нефтематеринского потенциала отложений. Если в былые времена ориентировались на общее содержание ОВ в породах или на содержание ОВ сапропелитового типа, то теперешнему уровню знаний в области битуминологии должен отвечать учет липидных компонентов в керогене, нефтематеринские возможности которого требуется установить.

Л и т е р а т у р а

- Вальц И. Э., Гинзбург А. И., Крылова Н. М.* Основные принципы вещественно-петрографической классификации углей.— Химия твердого топлива, 1968, № 3.
- Венер Р. А.* Состав и свойства меланоидинов.— Химия твердого топлива, 1967, № 6.
- Караваяв Н. М. и Будяк Н. Ф.* Исследование так называемых гуминовых кислот пресноводных сапропелей.— Докл. АН СССР, 132, 1960, № 1.
- Манская С. М., Дроздова Т. В.* Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Наппа Л., Фомина А. С.* Природа меланоидинов, принимающих участие в формировании керогена диктионемового сланца.— Изв. АН ЭССР, серия физ.-мат. и техн. наук, 13, 1964, № 2.
- Родионова К. Ф., Пентина Т. Ю., Чуткерашвили С. Е.* Гуминовые кислоты.— Труды ВНИГНИ, вып. 85, 1972.
- Maillard M. L. C.* Identité des matières humiques de synthèse avec les matières humiques naturelles.— Ann. chim. sér. 9, 8, 1917.

Г. П. Арсеньева, И. С. Грамберг, Л. Ф. Колотова,
Т. М. Пчелина, Н. С. Спиро

ИЗУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И СВЯЗЕЙ ЕГО С СОСТАВОМ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Нами рассматриваются некоторые петрографические и геохимические направления исследования рассеянного органического вещества (РОВ), разрабатываемые в НИИГА в течение последних 10 лет. Изучение органического вещества петрографическими методами позволило расширить возможности диагностики его исходного состава.

Известно, что из-за тонкого дробления при изучении нерастворимого ОВ трудно судить о форме и истинном генезисе ОВ, а также связях его с составом пород. Поэтому прямые петрографические и люминесцентно-петрографические наблюдения ОВ в шлифах пород представляют большой интерес для выявления генезиса, фиксации, степени сохранности и изменений органического материала. Последнее особенно важно для пород с низкими содержаниями интенсивно преобразованного ОВ. Сотрудниками ВНИГРИ показано, что в карбонатных породах с небольшим количеством ОВ (сотые и десятые доли процента) идет интенсивная диагенетическая окислительная переработка исходного органического материала, так называемая «псевдофузенизация», затрудняющая его генетическую диагностику.

Природа исходного ОВ может быть в значительной степени расшифрована путем прямых наблюдений ненарушенного органического материала непосредственно в породах. В НИИГА проводились исследования ОВ осадочных пород в широком стратиграфическом диапазоне от позднего протерозоя до мезозоя включительно.

При детальном литологическом исследовании позднепротерозойских и раннекембрийских отложений восточного склона Анабарского поднятия (Суханского прогиба) большое внимание уделялось изучению ОВ пород. Исследования велись на основе сочетания люминесцентно-микроскопических и петрографических наблюдений ОВ в шлифах пород.

Отложения представлены карбонатными, терригенно-карбонатными и в меньшей степени терригенными породами. В разрезе куонамской свиты встречаются, кроме того, кремнисто-карбонатные разности. Органический углерод в породах содержится в кларковых количествах. Исключение составляют темные породы куонамской свиты, в которых содержание $C_{орг}$ не опускается ниже 1—2%, максимальное его значение 13—26%, среднее — 1,1—5%.

В породах изученного разреза установлено ОВ сапропелевого типа; наряду с сингенетичной битуминозностью широко фиксируются эпигенетичные формы битумопроявлений.

В карбонатных терригенных породах ($C_{орг}$ 0,01—0,1%) незначительное количество ОВ приурочено к карбонатизированным биогенным остаткам: строматолитам, катаграфиям, онколитам, синезеленым водорослям. Обнаруженное ОВ теснейшим образом связано с минеральной частью

биогеогенных образований и фиксируется в карбонатном материале биогеогенных остатков в виде тонкой коричневато-бурой примеси. Карбонатизированные биогеогенные остатки в проходящем свете микроскопа выглядят серыми, малопрозрачными, в ультрафиолетовых лучах имеют буровато-зеленоватое свечение различной интенсивности. Обнаруженное ОВ, вероятно, является остатком живого вещества простейших синезеленых водорослей. Основная органическая масса синезеленых водорослей в процессе жизнедеятельности водорослей заместила карбонатом, извлеченным из морской воды.

Вторичные преобразования нередко приводят к интенсивной перекристаллизации карбонатных пород. В этих случаях небольшое количество ОВ, находившегося ранее в биогеогенных сгустках, фиксируется в перекристаллизованных участках в виде буроватой примеси.

Наряду с этим в биогеогенных и хемогенных породах с малым содержанием $C_{орг}$ ОВ присутствует в сорбированном глинистом веществе состоянии. Это органо-минеральное вещество фиксируется в породах между зернами карбоната, в сутурных линиях, стилолитовых швах, по тонким извилистым жилкам. Около органо-глинистого материала иногда отмечается слабое грязновато-зеленоватое свечение. В данных случаях источником ОВ послужили различные организмы (бактерии, планктон, некарбонатизированные, а отчасти и карбонатизированные водоросли). Органо-минеральное вещество нередко в различной степени пиритизировано. Вот это-то ОВ, по нашему мнению, и составляет основную часть РОВ. Этот органический материал значительно преобразован, в нем уже отсутствуют компоненты исходного ОВ, не затронутые процессами бактериального разложения и окисления.

В породах куонамской свиты, насыщенных остатками фауны, отмечаются темные и светлые разности. Последние по характеру ОВ мало чем отличаются от рассмотренных. В темных породах ОВ присутствует в виде неминерализованных органических фрагментов, а также примеси к глинистой составляющей. В породах ОВ располагается в виде вытянутых по наслоению слоев нитевидной формы, штриховатых скоплений, лентовидных и пленочных включений и обрывков неправильной формы, чаще всего красновато-коричневатого, реже коричневато-бурого и черного цвета. На отдельных участках в ультрафиолетовых лучах удается фиксировать изменение свечения ОВ от темно-коричневого в центре до желтого по периферии, что может указывать на присутствие сингенетичной битуминозности. Это ОВ имеет фито- и зоопланктонную природу.

Таким образом, несмотря на единство генезиса (единый сапропелитовый тип), ОВ карбонатных пород различно. Это обусловлено различиями исходного состава сапропелевого материала, формами его захоронения и последующими преобразованиями. ОВ пород куонамской свиты отличается незначительными следами катагенного преобразования, в то время как ОВ верхнепротерозойских и нижнекембрийских пород преобразовано гораздо интенсивнее.

Аналогичные петрографические исследования ОВ проводились и для мезозойских пород Шпицбергена. В разрезе мезозойских отложений Свальбарда выделено три основных типа РОВ и установлены закономерности распределения их в разрезе.

Первый тип РОВ образовался за счет микроорганизмов фитогеогенного и в меньшей степени зоогенного происхождения, значительная часть которых, а на отдельных участках и основная, принадлежит планктону. Количество ОВ, сохранившееся в результате захоронения этих организмов в осадке, зависит от степени минерализации их в процессе диагенетических преобразований. В ископаемом состоянии рассматриваемые организмы сохранились в виде полуразложившихся, минерализованных образований или в виде продуктов их разложения. Остатки организмов и продукты их разложения образуют скопления в породах, обогащенных

глинистыми и мелкими алевритовыми материалами. Это тип РОВ характерен для осадков нижнего, среднего триаса, верхней юры, образовавшихся в мелководном морском бассейне.

Источником второго типа РОВ служили карбонатсодержащие водоросли, которые использовали карбонаты в процессе жизнедеятельности. Эти водоросли, попадая в осадок, давали в преобладающей части небольшое количество ОВ. Последние фиксируются в биогенных образованиях в виде темно-бурой примеси. Второй тип РОВ характерен для алеврито-песчаных пород и особенно типичен для маломощных пластов и конкреций карбонатов верхнего триаса и нижнего мела. Эти породы сформировались в прибрежно-морских, лагунных и дельтовых условиях.

Основным исходным материалом РОВ третьего типа служил аллохтонный детрит высших растений, который встречается во всех разностях пород верхнего триаса и нижнего мела, в осадках различного фациального облика от морских до континентальных.

Изучение ОВ непосредственно в породах убеждает в необходимости широкого развития работ избранного направления. Несомненно также, что эти исследования должны сочетаться с химическими и петрографическими исследованиями нерастворимого ОВ. Проводимые в НИИГА исследования РОВ с помощью ИК-спектров показали, что молекулярный состав РОВ тесно связан с химическим характером исходного ОВ. Изучались хлороформенные экстракты, извлеченные из kernового материала, в основном меловых и юрских отложений Усть-Енисейского, Хатангского, Лено-Анабарского районов Сибири и некоторые образцы из других районов. Изученный материал соответствовал буроугольной и длиннопламенной стадиям углефикации.

На стадиях углефикации Б и Д битумоидная часть ОВ как гумусового, так и сапропелевого генезиса характеризуется высокой ароматизированностью состава, отличаясь при этом друг от друга только особым типом замещения ароматической молекулы либо присутствием гетероорганического соединения особого строения. Найдена прямая генетическая связь между молекулярным составом битумоида и вещественным составом материнского РОВ. Каждый генетический тип битумоида имеет характеристическое поглощение по области спектра $3000-3100\text{ см}^{-1}$, которое можно отнести за счет присутствия в битумоиде ароматических молекул особого строения либо гетероорганических молекул определенного строения. Выделено два типа гумусовых и три типа сапропелевых битумоидов. Для гумусовых битумоидов характерен один максимум около 3070 см^{-1} . Для сапропелевых битумоидов характерны: тип I с примесью водорослей *Pila* — на $3000-3100\text{ см}^{-1}$ нет максимумов; тип II обогащен зооэлементами — имеется три или более нечетных максимумов на $3000-3100\text{ см}^{-1}$ и двойной пик на $1610-1620\text{ см}^{-1}$. Возможная интерпретация отмеченных различий пока не однозначна. В области $3000-3100\text{ см}^{-1}$ могут поглощать, помимо ароматических, органические молекулы с гетероатомами N, O, S. Требуется специально поставленные исследования. Не вдаваясь в точную интерпретацию указанных различий, предлагается использовать их в настоящем виде как спектроскопический признак при генетической диагностике ОВ.

Наблюдается распространенность ОВ сапропелевого генезиса типа II на площадях реально нефтегазоносных. Это обстоятельство, по-видимому, позволяет считать, что битумоид ОВ других районов, с подобным сапропелевому типу II молекулярным составом, принадлежит ОВ, обладающему такими же потенциальными химическими возможностями в смысле образования нефтяных углеводородов (УВ). Таким образом ИК-спектр битумоида можно использовать при прогнозировании нефтегазоносности территории в качестве поискового критерия.

В комплексе факторов, обуславливающих или способствующих нефтеобразованию, существенная роль принадлежит характеру среды, в ко-

торой происходит накопление и захоронение ОВ. Общеизвестным является представление об обязательном субаквальном образовании нефтематеринских пород. В комплексе субаквальных осадков предпочтение отдается отложениям морских и солоноватоводных бассейнов, хотя возможность нефтеобразования в отложениях пресноводных водоемов последнее время не отрицается.

Солоноватоводная среда рассматривается как более благоприятная в связи с ее способностью предохранять ОВ осадков от окисления, а также задерживать образование гуминовых кислот в осадке.

Исходные органические осадки в опресненной среде обычно представлены высшими растениями, торфом и т. п. Если судить об обстановке формирования по составу поглощенного комплекса, то в этом случае в составе его будут преобладать щелочноземельные элементы.

В области морских отложений остатки формируются за счет водорослей и планктона, а в поглощенном комплексе преобладают натрий и калий. После отмирания под воздействием бактерий нестойкая часть ОВ разрушается, однако в устойчивой части сохраняется характерное различие. По В. А. Виноградову и Э. М. Галимову, стойкой частью является лигнин для высших растений и основные жирные кислоты для планктона и синезеленых водорослей. Следовательно, в составе битумоидов в опресненной среде будут преобладать непредельные, а в морской — предельные УВ. Для характеристики непредельности битумоидов были выбраны интенсивность люминесценции, определенной для хлороформенного раствора битумоида концентрации 0,005 г/л, и относительная электропроводность для тех же растворов концентрации 0,08 г/л. Увеличение степени непредельности углеводородных соединений битумоидов вызывает увеличение значений электропроводности и интенсивности люминесценции.

Исследование битумоидов отложений верхнего палеозоя (C_2 , C_3 , P_1 , P_1 и P_2) от устья Енисея до моря Лаптевых позволило разделить битумоиды на две группы. Разделение битумоидов выполнено с помощью математической обработки значений для отдельных свойств битумоидов (интенсивность люминесценции, электропроводность). Установлена связь между характеристиками битумоидов и составом поглощенного комплекса. Битумоидам I группы (с большим содержанием метаново-нафтеновых УВ) свойствен состав поглощенного комплекса с более высоким относительным содержанием натрия или калия или обоих ионов. Для битумоидов II группы (с большим содержанием ароматических УВ) характерно повышенное содержание в поглощенном комплексе ионов магния и кальция.

Выполненные исследования позволили выделить для этих отложений в основном два типа распределения битумоидов. Первый тип отвечает мощным однородным пачкам с незначительной миграцией. В этом случае характерно присутствие битумоидов I группы в морских и лагунных отложениях, а II группы в опресненных отложениях.

При переслаивании глинистых и песчаных отложений и возникновении миграции битумоидов в лагунных и континентальных песчаных отложениях накапливаются битумоиды I группы, а в глинистых — морских — битумы оказываются обогащенными ароматическими УВ (II группа).

Палеогидрохимические исследования свидетельствуют о преимущественно опресненном характере вод бассейнов, в которых формировалась основная масса верхнепалеозойских и мезозойских осадков севера Средней Сибири. Следы опреснения устанавливаются в осадках прибрежных мелководных зон морских бассейнов. Еще более резко они выступают у отложений морских заливов, лагун и приморских равнин.

Однако опресненный характер был свойствен седиментационным водам позднепалеозойских и мезозойских бассейнов лишь в период

осадконакопления и, возможно, в самом начале диагенеза. В дальнейшем диагенетические преобразования привели к значительным изменениям в составе и концентрации седиментационных вод.

Выполненные исследования показали, что существует два основных направления диагенетического преобразования поровых вод и поглощенного комплекса верхнепалеозойских и мезозойских отложений. Одно из них — концентрирование поровых вод и обогащение поглощенного комплекса щелочными элементами. Второе направление характеризуется заметным увеличением содержания щелочноземельных элементов в составе поровых вод и поглощенного комплекса глинистых пород за счет растворения карбонатных минералов в диагенезе осадка.

Анализ состава ОВ верхнепалеозойских и мезозойских отложений севера Средней Сибири приводит к заключению, что наиболее высокой битуминозностью отличаются верхнепалеозойские и мезозойские алеврито-глинистые отложения, поровые воды которых в процессе диагенеза испытывали концентрирование.

Пока еще трудно определить, какую именно роль играют процессы диагенетического концентрирования поровых вод в формировании толщ, характеризующихся повышенной битуминозностью, способствуют ли они образованию УВ или обеспечивают наиболее благоприятные условия для сохранения ОВ (в том числе и образующихся УВ). В настоящее время можно лишь с достаточной определенностью говорить о том, что диагенетическое концентрирование поровых вод выступает как фактор, благоприятствующий повышению битуминозности отложений.

Таким образом, выполненные исследования позволили получить необходимые сведения по исходному составу и некоторым химическим параметрам ОВ малоизученных территорий Советской Арктики.

...возникла ...
...химический состав ...
...концентрация ...
...битуминозность ...
...диагенез ...
...поровые воды ...
...осадконакопления ...
...преобразования ...
...значительным ...
...составе и концентрации ...
...исследования ...
...показали ...
...существует ...
...направления ...
...преобразования ...
...поровых вод ...
...поглощенного ...
...комплекса ...
...отложений ...
...одно из них ...
...концентрирование ...
...поровых вод ...
...обогащение ...
...поглощенного ...
...комплекса ...
...щелочными ...
...элементами ...
...второе ...
...направление ...
...характеризуется ...
...заметным ...
...увеличением ...
...содержания ...
...щелочноземельных ...
...элементов ...
...в составе ...
...поровых вод ...
...и поглощенного ...
...комплекса ...
...глинистых ...
...пород ...
...за счет ...
...растворения ...
...карбонатных ...
...минералов ...
...в диагенезе ...
...осадка ...
...анализ ...
...состава ...
...ОВ ...
...верхнепалеозойских ...
...и мезозойских ...
...отложений ...
...севера ...
...Средней Сибири ...
...приводит ...
...к заключению ...
...что наиболее ...
...высокой ...
...битуминозностью ...
...отличаются ...
...верхнепалеозойские ...
...и мезозойские ...
...алеврито-глинистые ...
...отложения ...
...поровые воды ...
...которых ...
...в процессе ...
...диагенеза ...
...испытывали ...
...концентрирование ...
...пока еще ...
...трудно ...
...определить ...
...какую именно ...
...роль ...
...играют ...
...процессы ...
...диагенетического ...
...концентрирования ...
...поровых вод ...
...в формировании ...
...толщ ...
...характеризующихся ...
...повышенной ...
...битуминозностью ...
...способствуют ...
...ли они ...
...образованию ...
...УВ ...
...или обеспечивают ...
...наиболее ...
...благоприятные ...
...условия ...
...для сохранения ...
...ОВ ...
...в том числе ...
...и образующихся ...
...УВ ...
...в настоящее ...
...время ...
...можно ...
...лишь ...
...с достаточной ...
...определенностью ...
...говорить ...
...о том ...
...что диагенетическое ...
...концентрирование ...
...поровых вод ...
...выступает ...
...как фактор ...
...благоприятствующий ...
...повышению ...
...битуминозности ...
...отложений ...
...таким образом ...
...выполненные ...
...исследования ...
...позволили ...
...получить ...
...необходимые ...
...сведения ...
...по исходному ...
...составу ...
...и некоторым ...
...химическим ...
...параметрам ...
...ОВ ...
...малоизученных ...
...территорий ...
...Советской ...
...Арктики ...

Ю. И. Корчагина, И. Ф. Юсупова

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Горючие сланцы широко распространены в осадочном комплексе Земли и различаются как по геохимическим условиям накопления, так и по исходному типу органического материала и степени его превращенности. При всей условности термина «горючие сланцы» последний определяет осадочные породы (глинистые, известковистые, реже кремнистые), содержащие органическое вещество (ОВ) — кероген (15—50%) преимущественно сапропелевого типа, формированию которого способствовали главным образом остатки фитопланктона и фитобентоса, а также зоопланктон и более высокоорганизованные животные организмы (Котлуков, 1968).

Изучению керогена сланцев посвящено достаточно много работ как у нас, так и за рубежом. Однако в большинстве из них охарактеризован химический состав смол, получаемых в результате термической перегонки сланцев (400—500°С). В этом случае объектом изучения является не ОВ сланцев в целом, а лишь продукты его деструкции, совершенно неизбежные при пиролизе.

Между тем, геохимическое изучение керогена сланцев, не затронутого деструкцией, представляется важным и интересным, так как данный природный объект по концентрации ОВ занимает промежуточное положение в генетическом ряду: угли — горючие сланцы — рассеянное органическое вещество (РОВ) осадочных пород. Учитывая принципиальное сходство в исходном ОВ рассеянных форм и горючих сланцев, представляется обоснованным интерес к изучению генетических типов ОВ, выделяемых из горючих сланцев, находящихся лишь на бурогольном этапе углефикации. В этом случае ОВ еще не затронуто катагенетическими процессами, сопровождающимися молекулярной перестройкой его структуры. Генетические особенности, обусловленные природой исходного органического материала, в этом случае не затушевываются более поздними процессами, а относительно повышенное содержание ОВ в горючих сланцах по сравнению с РОВ в осадочных породах, часто обеспечивает сохранность морфологических признаков, унаследованных от исходного материала.

Наиболее ранние исследования керогена сланцев были выполнены в 1933 г. в СССР В. А. Успенским. Как было установлено им и последующими работами, кероген, находящийся на невысоком уровне преобразования, обладает низкой способностью растворяться в мягких органических растворителях. Битумоиды его всегда сингенетичны вмещающей породе, а ОВ отвечает невысокой стадии превращенности. Большинство современных исследователей (Робинсон, 1969; и др.) считают, что кероген сланцев относится к веществам высокомолекулярной природы, в которых преобладают линейные полимеры, «сшитые» между собой

Состав ОВ горючих сланцев

№ п/п	Петрографический тип горючих сланцев	Сорг в породе, %	Содержание растворимых компонентов в ОВ, %			
			$\beta_{ХБ}$	$\beta_{ДСББ}$	$\beta_{ДСБС}$	γ
1	Диктионемовый, коллоальгинитовый	11,3—15,1	1,6—2,7	1,8—2,2	0,4—0,5	1,1—1,4
		13,3 (3)	2,0 (3)	2,0 (3)	0,5 (2)	1,2 (2)
2	Кукерситовый, талломоальгинитовый	26,4	0,7	0,1	1,5	0
3	Кашпирский, коллоальгинитовый	15,1—31,9	1,1—1,6	0,5—1,2	0,9	0,4—2,9
		23,2 (3)	1,3 (3)	1,0 (3)		1,4 (3)
4	Болтышский, талломоальгинитовый	40—47	1,7—2,5	1,1—1,8	1,6—2,0	0,5—0,6
		43,5 (2)	2,1 (2)	1,4 (2)	1,8 (2)	0,5 (2)

Примечание: 1. Эстонская ССР, обнажение Тюрисалу, О; 2. Ленинградская область, шахта 2. О; 3. Среднее Поволжье, пос. Кашпир, Шахта 3; 4. Кировоградская область, скв. 11559, Л. ХБ — хлороформный битумоид, ДСББ — дополнительно извлеченный спиртобензольный битумоид «А»; ДСБС — дополнительно

Таблица 2

Сравнительная характеристика петрографических типов керогенов горючих сланцев (средние данные)

Петрографический тип	$\beta_{ХБ}$, %	Элементный состав ХБ, %		Отношение С/Н
		С	Н	
Коллоальгинитовый	1,3—2,0	73,3—74,9	8,7—8,9	8,4—8,9
Талломоальгинитовый	0,7—2,1	78,3—79,2	10,9—12,5	6,2—7,2

мостиковыми связями. Последние обуславливают малую растворимость ОВ горючих сланцев в низкокипящих органических растворителях (хлороформ, бензол, спирт и т. д.).

В природе известны керогены сланцев различного строения, среди которых наиболее вероятны: полимеры непредельных кислот (ОВ куронгитов), липоуглеводы (ОВ кукерситов), керогены, структура которых обогащена гетероциклическими соединениями (ОВ сланцев Грин-Ривер), образования типа меланоидинов¹ — продукты распада углеводов и белков (ОВ диктионемовых сланцев).

В данном сообщении приводятся результаты комплексного изучения ОВ горючих сланцев двух типов — талломоальгинитового и коллоальгинитового, выделенных по петрографическому признаку.

Месторождения изученных нами горючих сланцев находятся в пределах Русской платформы и окраинных ее частей и приурочены к отложениям различного возраста: диктионемовые и кукерситовые — к ордовикским, кашпирские — к юрским; болтышские — к палеогеновым.

Накопление ОВ горючих сланцев возможно в самых различных палеогеографических условиях. Накопление прибалтийских (диктионемовые и кукерситы) и кашпирских сланцев проходило в условиях открытых морских бассейнов с нормальной соленостью вод, в местах, удаленных от источников сноса. Болтышские сланцы накапливались в опресненной лагуне, вблизи от источников сноса, о чем свидетельствуют более гру-

¹ По предложению Н. Б. Вассоевича — амикаины.

Элементный состав ХБ, %		Масла + петролейно-эфирные смолы в ХБ, %	Элементный состав нерастворимого-ОВ, %		Показатель преломления коллоальгинита	Концентрация парамагнитных центров в нерастворимом ОВ на 1 г вещества, $n \cdot 10^{17}$
С	Н		С	Н		
73,0—77,9	8,6—9,1	14,0—22	71,8—74,7	7,1—7,05	1,660 (3)	9,4
74,9 (3)	8,9 (3)	18,5 (3)	73,2 (2)	7,3 (2)		
78,8—78,7	10,6—11,3	21,9—24	79,7	9,6	1,530	4,4
79,2 (2)	10,9 (2)	23,0 (2)				
72,5—75,7	7,7—9,3	16,3	72,3	7,5	1,600	6,1
73,8 (3)	8,7 (3)					
76,9—79,7	12,5—12,6	18,2	76,3	10,8	1,560	5,6
78,3 (2)	12,5 (2)					

извлеченный спиртобензольный битумоид «С»; $\rho_{\text{ХБ}} = \frac{\text{ХБ}}{\text{С}_{\text{орг}}} \cdot 100, \%$. В числителе пределы содержаний, в знаменателе — среднearифметическое содержание, в скобках — число данных.

Масла в ХБ, %	Элементный состав НОВ, %		Отношение С/Н	Показатель преломления коллоальгинита	Концентрация парамагнитных центров в нерастворимом ОВ на 1 г вещества, $n \cdot 10^{17}$
	С	Н			
16,3—18,5	72,3—73,2	7,3—7,5	9,6—10,0	1,600—1,660	6,1—9,4
18,2—23,0	76,3—79,7	9,6—10,8	7,0—8,3	1,530—1,560	4,4—5,6

бый, существенно терригенный состав сланценосных отложений, угнетенная морская фауна, наличие остатков высшей растительности.

Последующая геологическая история сланценосных отложений указывает на то, что они не погружались более чем на 500—600 м, а следовательно, и не были подвержены воздействию высоких температур и давлений, что и предопределило их невысокую преобразованность в постдиагенетический период.

Петрографическое изучение ОВ горючих сланцев было выполнено по методике А. И. Гинзбург; химико-битуминологическое — методами, широко распространенными в битуминологии осадочных пород (Руководство..., 1966).

А. И. Гинзбург (1969) впервые сформулировала определение петрографического типа горючих сланцев. Каждый тип характеризуется определенными признаками, которые обусловлены количественным и вещественным составом ОВ и минеральной части. Название петрографического типа дается по преобладающему микрокомпоненту, составляющему кероген горючего сланца; при его содержании в ОВ не менее 75% его название дается типу, а при содержании менее 75% — в название типа входит керогенообразующий и второстепенный микрокомпонент.

По микроскопическому изучению ОВ горючих сланцев, можно разделить на два основных типа.

1. **Талломоальгинитовый тип** характеризуется преобладанием форменных остатков планктонных водорослей, сохранивших характерную структуру и очертания.

2. **Коллоальгинитовый тип**, наиболее распространенный тип ОВ в

осадочных отложениях. Коллоальгинит в горючих сланцах представляет собой продукт разложения планктонных водорослей с участием остатков фитобентоса и животных организмов.

Талломоальгинитовый тип ОВ установлен среди горючих сланцев Прибалтики (кукерситы) и Болтышского месторождения.

Талломоальгинит в ОВ болтышских сланцев этого типа составляет 65—90%, сорбомикстинит и коллоальгинит — около 20% и на группу микрокомпонентов витринита, фюзинита, лейптинита приходится до 1%. Керогенообразующим материалом служат остатки желто-зеленых водорослей, хорошо различимые в породе в виде желтых точек, которые равномерно распределяются между цементирующей их органико-минеральной массой (рис. 1). В составе керогена кукерситов преобладают остатки синезеленых водорослей.

В диктионемовых горючих сланцах Прибалтики и кашпирских сланцах Волжского бассейна установлен коллоальгинитовый петрографический тип ОВ. Данный петрографический тип представлен бесструктурной коллоальгинитовой массой (95—100%) и лишь изредка встречаются форменные микрокомпоненты как растительного (остатки планктонных водорослей), так и животного происхождения (фрагменты граптолитов) (рис. 2). Однако дать однозначный ответ на природу ОВ в диктионемовых горючих сланцах весьма затруднительно. Л. Наппа и А. С. Фомина (1960), считают, что в синтезе первичного ОВ можно предположить участие растительного и животного материала, а также бактерий, участвующих в процессе их переработки.

В образовании керогена кашпирских сланцев коллоальгинитового типа принимали участие переработанные остатки фито- и зоопланктона. По Н. М. Страхову, исходным веществом керогена волжских сланцев послужили продукты преобразования фитобентоса, в частности донные травы типа *Zostera*.

Таким образом, петрографическое изучение различных горючих сланцев позволило выделить среди них типы, характеризующиеся специфическим набором микрокомпонентов, отражающих исходные продукты накопления ОВ. Результаты физико-химического изучения керогена горючих сланцев разных петрографических типов приведены в табл. 1.

Общим для всех петрографических типов горючих сланцев является обогащение их ОВ ($C_{орг} = 11—47\%$), малая растворимость керогена в низкокипящих растворителях как неполярных (хлороформ, $\beta^{XB} = 0,7—2\%$), так и полярных (спиртобензол, $\beta^{ДСВВ} = 0,1—2,2\%$), смолисто-асфальтеновый тип ХБ, в котором масла составляют не более 24%; низкие значения парамагнитных центров в нерастворимом ОВ (НОВ); метаново-нафтеновый тип углеводородов (до трех колец в усредненной молекуле), свойственный сапропелевому ОВ невысокой стадии превращенности.

Отмеченное сходство в составе ОВ разных горючих сланцев обусловлено близким исходным (сапропелевым) типом органического материала и общим невысоким уровнем постдиагенетических преобразований, не превышающих бурогольный этап углефикации.

Однако различная сохранность ОВ уже в период осадконакопления, степень его «разложенности», несомненно, находят отражение и в физико-химическом составе органического материала горючих сланцев. Несколько иной состав исходного ОВ, формирующего бесструктурную органико-минеральную смесь коллоальгинитового типа, так широко представленного среди рассеянных форм ОВ в осадочных породах, обуславливает и более циклический характер керогена в горючих сланцах этого петрографического типа. Последнее находит отражение во всех фракциях ОВ как растворимых, так и нерастворимых (табл. 2). В элементном составе ХБ коллоальгинитового типа выше отношение C/H,

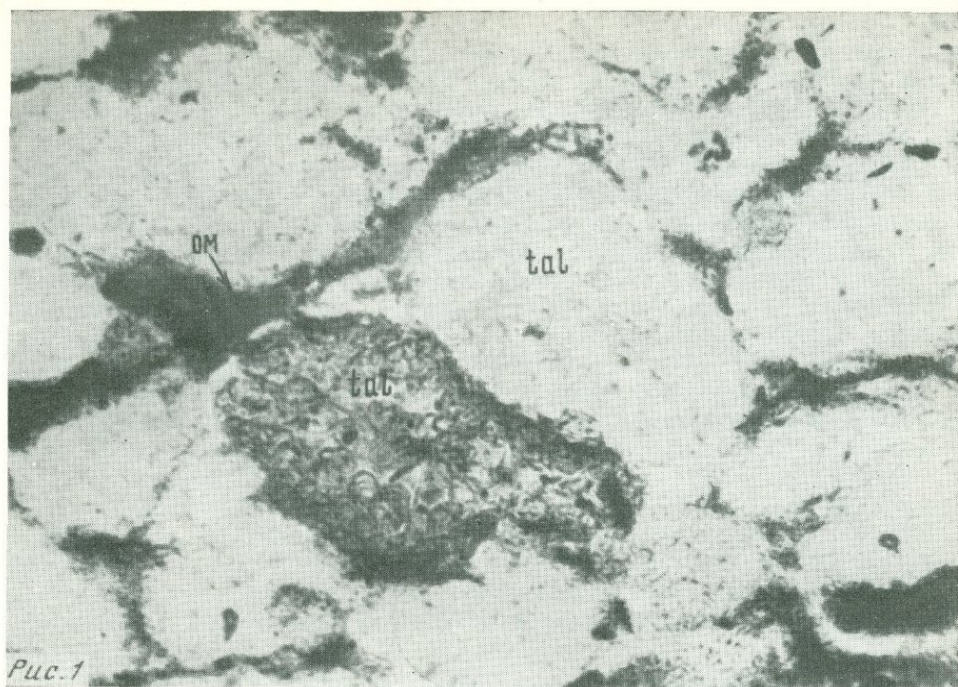


Рис. 1

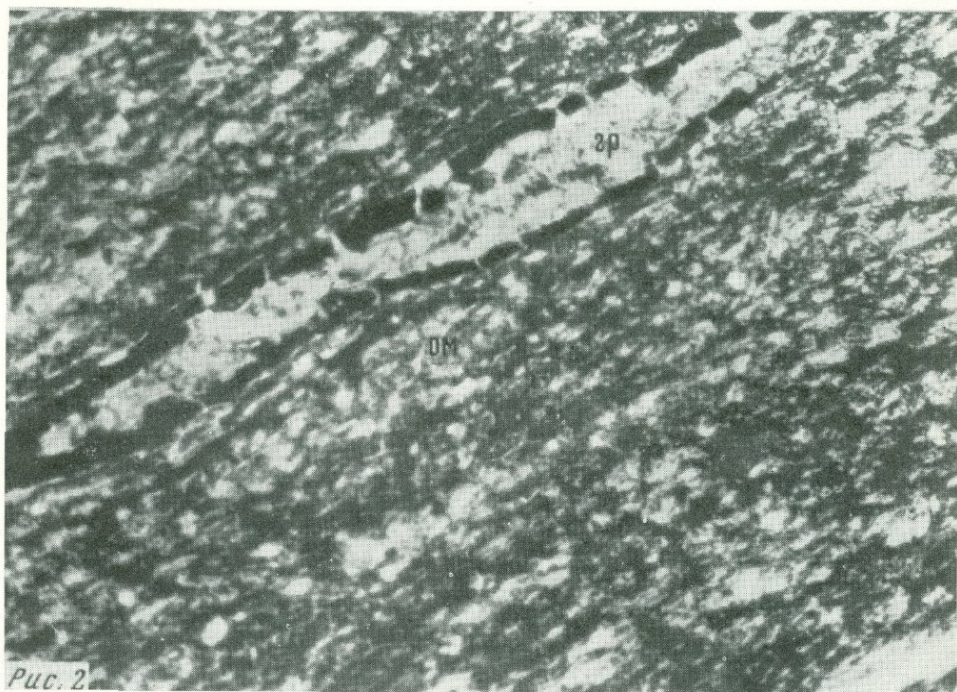


Рис. 2

Рис. 1. Болтышский горючий сланец; шлиф из породы; проходящий свет; $\times 720$
 ом — органо-минеральная основная масса; tal — таллоалгинит (остатки водорослей)

Рис. 2. Диктионемовый горючий сланец; шлиф из породы; проходящий свет; $\times 720$
 ом — органо-минеральная основная масса; гр — обломок граптолитовой колонии

чем в талломоальгинитовом (8,4—8,5 и 6,2—7,2 соответственно), ниже содержание масел (16,3—18,5 и 18,2—23 соответственно). Особенно заметны различия в составе НОВ: первые характеризуются более низкими значениями С и Н, и, наоборот, высоким отношением С/Н (9,6—10), что свойственно циклическим структурам, а вторые по этим же признакам, но с иными значениями раскрывают более алифатическую природу талломоальгинитового типа ОВ сланцев (см. табл. 2, С/Н = 7,0—8,3). Подтверждение данных элементного анализа НОВ находим в замерах электронно-парамагнитного резонанса — количество парамагнитных центров (КПЦ) для керогена коллоальгинитового типа ОВ горючих сланцев выше, чем для талломоальгинитового (6,1—9,4·10¹⁷ против 4,4·5,6·10¹⁷ на 1 г вещества), и замерах показателя преломления коллоальгинита ($n_k=1,600—1,660$ и $n_k=1,530—1,560$ соответственно для коллоальгинитового типа ОВ и талломоальгинитового).

Относительно повышенная циклическость коллоальгинита обусловлена, по-видимому, большим участием углеводно-белковых компонентов в формировании этого типа ОВ, подверженного меланоидиновому направлению реакций (Манская, Дроздова, 1962), приводящему в конечном счете к обогащению керогена циклическими структурами. Действительно, для коллоальгинитового типа ОВ обычно характерно пониженное содержание водорода, пониженный выход летучих веществ и повышенное содержание азота в НОВ по сравнению с талломоальгинитовым типом.

Роль углеводно-белковых компонентов и продуктов их превращения, по-видимому, увеличивается в направлении от талломоальгинита к коллоальгиниту, находящемуся в концентрированной форме (сланцы) и далее к таковому, но уже в рассеянной форме (РОВ). Отмеченные различия в замерах показателя преломления коллоальгинита в керогене, находящемся на одном этапе углефикации, свидетельствуют, при прочих равных условиях, не только о степени превращенности ОВ, но и отражают генетические особенности состава ОВ в породах.

Таким образом, повышенное содержание углеводно-белковых компонентов в исходном материале предопределяет формирование коллоальгинитового ОВ и более циклическую его структуру в конечных позднедиагенетических продуктах превращения ОВ горючих сланцев по сравнению с талломоальгинитовым типом, где преобладают алифатические структуры.

Литература

- Гинзбург А. И. Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев (на примере некоторых месторождений СССР).— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 4.
- Котлуков В. А. Прибалтийский бассейн. Стратиграфия, тектоника, качественная характеристика.— В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев в СССР, 11, М., «Недра», 1968.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Превращение органических соединений в осадочных породах и органическое вещество граптолитов диктионемовых сланцев.— «Геохимия», 1962, № 11.
- Нанна Л., Фомина А. С. К вопросу об азоте органических веществ диктионемового сланца.— Изв. АН ЭССР, серия физ.-мат. и техн. наук, 195, 1960, № 3.
- Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. М., «Недра», 1966.
- W. Robinson. Kerogen of Green River formation.— In: «Advances in Organic geochemistry. Methods and Results». Pergamon Press, 1969.

Ю. М. Шуменкова, Л. С. Беляева, Г. М. Парпарова,
В. А. Рудавская, Е. М. Файзуллина

О СОСТАВЕ РАССЕЯННОГО САПРОПЕЛЕВОГО ВЕЩЕСТВА (НА ПРИМЕРЕ ПОЗДНЕДОКЕМБРИЙСКИХ И НИЖНЕДОКЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЮГА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ)

Исследование природы рассеянного органического вещества (РОВ) позднедокембрийских и нижнекембрийских отложений юга Сибирской платформы, содержание углерода в которых не превышает 0,6%, проводилось во ВНИГРИ в связи с изучением нефтепроизводящих свойств этих отложений.

В настоящее время установлено, что вещественный состав РОВ определяется двумя основными факторами: исходным материалом и геохимической обстановкой в катагенезе. Вторичные изменения в катагенезе обычно проявляются в виде серии наложенных признаков на уже сформировавшееся в стадии седиментации РОВ.

По данным палеоальгологических исследований, исходным материалом РОВ изученных отложений послужили преимущественно остатки планктонных и донных синезеленых, зеленых и красных водорослей (Неручев и др., 1972). В отложениях нижнемотско-ушаковского терригенного комплекса растительные остатки бедны и однообразны. По искусственной морфологической классификации их относят к группе *Acrītarcha*, при этом предполагают, что это планктонные одноклеточные и колониальные водоросли типа *Gloecapsomorpha*. В данных отложениях присутствуют также нитчатые синезеленые водоросли.

Терригенно-карбонатные отложения верхне-среднемотских подсвит также бедны органическими остатками. Несколько больше их отмечается в верхней части мотской свиты, в которой появляются своеобразные водоросли типа *Renalcis*.

В усольской свите комплекс растительных остатков значительно богаче. В усинском горизонте этой свиты присутствуют многочисленные придонные стелющиеся водоросли. Из синезеленых это *Girvanella* и *Renalcis*, а из красных *Epiphiton* и *Chabakovia*. В отложениях бельской свиты большую роль приобретает фитопланктон. В осадках булайской и ангарской свит количество фитопланктонных и донных водорослей сокращается.

Зоопланктон не играл существенной роли в формировании РОВ позднедокембрийских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра. Однако остатки брахиопод и гастропод в верхней части мотской, археоциат и хиолитов в усольской и трилобитов в бельской свитах, все же свидетельствуют о некоторой роли зооматериала в составе РОВ этих отложений.

Сравнительно бедный в целом состав РОВ изученных отложений объясняется, по-видимому, их древним возрастом и повышенной соленостью вод, препятствовавшей обильному развитию зоопланктона и обусловившей достаточное однообразие растительных форм, приспособленных к столь специфическим условиям обитания.

Прежде чем перейти к характеристике микрокомпонентного состава РОВ необходимо было разобраться в природе многочисленных черных

включений, наблюдаемых в отложениях в виде тонких прослоек, тончайших линзовидных пропластков и очерченных поверхностей напластования пород. В случае их битумоидной природы диагностика РОВ была бы в значительной мере усложнена. В результате проведенных комплексных исследований на материале десятков образцов удалось выяснить преобладающе растительную природу этих включений, представляющих собой, по-видимому, сильно метаморфизованные остатки древних водорослей, произраставших в мелководных морских бассейнах.

По результатам углепетрографических исследований, РОВ довольно однообразно и почти полностью (на 90—100%) представлено бесструктурными однородными и комковатыми разностями. В шлифах из концентратов оно имеет такие оттенки: коричневато-желтый или желтовато-коричневый, буровато-коричневый, буровато-черный и черный. Светлые разновидности ОВ наиболее однородны и напоминают типичный коллоальгинит, но такого типа РОВ встречается сравнительно редко, в основном в наименее метаморфизованных отложениях ангарской и булайской свит. Наиболее темные разности ОВ встречаются в нижележащих более метаморфизованных отложениях. В ультрафиолетовом свете все описываемые разности не люминесцируют, в отраженном свете они серые и плохо дифференцируются. Кроме того, в составе РОВ встречаются единичные (до 10%) желтые, оранжевые и коричневато-красные пленки, представляющие собой остатки различных водорослей, большая часть которых относится к перечисленным видам.

Как уже отмечалось, в формировании состава РОВ очень важную роль играют диагенетические процессы, зависящие от окислительно-восстановительного потенциала среды, солености вод, степени их кислотности, щелочности и ряда других причин. Мы не располагали фактическим материалом, чтобы проанализировать влияние всех этих факторов на состав РОВ, поэтому ограничились выяснением связи диагенетического расхода ОВ с параметрами его элементного состава C^r , H^r , N^r и выходом летучих веществ V^r .

Как показали проведенные на статистической основе исследования, между диагенетическим расходом ОВ, содержанием в нем углерода, а также выходом летучих веществ наблюдается обратная корреляционная зависимость, наиболее сильная с H^r и V^r и менее сильная с C^r . При нулевых диагенетических потерях содержание водорода в ОВ около 7,5%, а выход летучих веществ около 50%, при возрастании диагенетических потерь до 50% содержание водорода в ОВ падает примерно до 3,5%, а выход летучих до 20%. Уменьшение содержания углерода и водорода в процессе диагенетического расхода ОВ является доказательством интенсивного расхода липидного материала при анаэробном окислении ОВ. Что касается содержания азота в ОВ, то наблюдается только слабая тенденция уменьшения его в ОВ с возрастанием диагенетического расхода. Это, вероятно, связано с более ранним расходом углеводно-белкового материала.

Содержание серы в ОВ непосредственно не связано с его диагенетическим расходом. Это наводит на мысль о каких-то особых условиях осернения ОВ, прямо не зависящих от процессов восстановления окислов железа и предположительно связанных с более поздним внедрением сероводорода.

Применение коэффициента диасульфогенеза, предложенного С. Г. Неручевым (Неручев, Парпарова, 1972а, б) и выражающего отношение $S_{орг\text{ и ск}}/Fe_{общ}$, позволило оценить осерненность ОВ примерно до 9% и по химическим параметрам выделить высокосернистые разности РОВ (S^r от 5 до 9%) и низкосернистые (S^r до 5%).

Что касается петрографических показателей, то с ростом диагенетического расхода ОВ наблюдается его потемнение в проходящем свете в углепетрографических препаратах и возрастание показателей прелом-

ления, хотя строгой корреляционной связи между диагенетическими потерями и показателями преломления ОВ не наблюдается. Это, вероятно, обусловлено одновременной зависимостью данных параметров от многих других факторов.

Таким образом, реконструкция исходного состава РОВ по параметрам его элементного анализа на момент начала диагенеза в разностях, испытавших наименьшее диагенетическое окисление, с очевидностью свидетельствует о его сапропелевой природе, ничем не отличающейся от некоторых разновидностей доманикоидных сапропелитов с высоким содержанием ОВ. О сапропелевой природе наименее окисленных в диагенезе разностей РОВ изученных отложений свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии. Для химической структуры нерастворимой части РОВ этих отложений отмечается высокое, характерное для сапропелевого ОВ содержание насыщенных структур с CH_2 -группами (полосы 2930, 2860 и 1465 см^{-1}) и небольшая доля длинных парафиновых цепей (Файзуллина, 1970). Все это вместе взятое позволяет нам впервые для РОВ позднедокембрийских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра выделить новую группу микрокомпонентов под названием окисорбоколлоальгинита, а ОВ в целом выделить в новый класс группы сапропланктонитов (окисорбосапропелиты — ОФ).

Стадии катагенеза РОВ устанавливались по чертам сходства в поведении химических и углепетрографических показателей микрокомпонентов РОВ и наиболее близких к ним по природе липоидных и semifюзеновых микрокомпонентов углей, поскольку по природе исходного материала окисорбоколлоальгинит наиболее близок к липоидным микрокомпонентам, а по степени диагенетической переработки к semifюзеновым (Неручев, Парпарова, 1972а, б).

Анализ конкретного материала по закономерностям катагенетических изменений дебитуминированного керогена РОВ на последовательных стадиях от буроголубной до тощей, что соответствует диапазону палеоглубин от 1,2 до 5 км, показал следующее: в зоне глубин 1,2—2,8 км (буроугольная, буроугольно-длиннопламенная и длиннопламенно-газовая стадии катагенеза) наблюдается обычный процесс обуглероживания органического материала, сопровождающийся потерей гетероэлементов, в основном кислорода и серы, в меньшей мере азота. Содержание водорода в РОВ на этом этапе погружения остается практически постоянным, около 3,5—4,5% для сильноокисленных разностей и 4,5—6% для слабоокисленных. Содержание углерода в дебитуминированном керогене возрастает от 72—82 до 77—86%, содержание серы снижается от 2,5—9 до 0,5—7%, а содержание азота уменьшается чуть заметно. На этом этапе катагенеза в РОВ происходят, по-видимому, процессы дегидратации и декарбоксилирования. Направленность в изменении химических и спектроскопических параметров дебитуминированного керогена в принципе такая же, что и в гумусовом веществе углей.

С увеличением палеоглубин от 2,8 до 3,8 км на газовой-жирной стадии катагенетического преобразования ОВ наступает переломный момент, выражающийся в деструкции полимерлипидных компонентов его с выделением значительного количества подвижных углеводородных продуктов. В результате в остаточном (после деструкции) РОВ резко снижается содержание углерода: в сильноокисленных разностях до 66—73%, а в слабоокисленных до 76—82%, содержание водорода снижается до 1,5% в первой разности и до 3—3,5% во второй.

По данным ИК-спектроскопии резко снижается доля насыщенных структур. При этом величина оптической плотности полосы метиленовых групп 2930 см^{-1} падает на этих стадиях катагенеза до значений, лежащих в ряде случаев за пределами чувствительности метода. Выход летучих веществ, составляющий на начальной стадии катагенеза 45—75%, к концу жирной стадии снижается до 20—40%. Потеря РОВ углеводо-

родных продуктов приводит к накоплению серы и кислорода, доходящих до 15—30%.

Прошедшее деструкцию РОВ при дальнейшем увеличении палеоглубин от 3,7 до 5 км, т. е. от жирной до тощей стадии, карбонизируется как обычный гумусовый материал. К концу тощей стадии содержание углерода возрастает до 80—87%, водорода падает до 0,8—3,5%, а азота до менее чем 2%; количество серы уменьшается даже для высокосернистых разностей до 4—5%. При карбонизации этого РОВ выделяются, видимо, лишь простейшие газообразные продукты, а генерации углеводов (УВ) не происходит. Возможно лишь незначительное образование метана.

Особенности вещественного состава оксисорбосапропланктонитового РОВ обуславливают специфические черты его сингенетичных битумоидных компонентов и характер их дальнейшего катагенетического преобразования. Основную долю в его балансе составляет нерастворимая в органических растворителях часть. Для битумоидных компонентов характерна повышенная алифатичность соединений, входящих в состав как хлороформенного (ХБ), так и спиртобензольного (ДСББ) битумоидов, на что указывает высокий процент водорода в их элементном составе (9,5—12,5% водорода при 77—85% углерода в ХБ и 9,8—11,5% водорода при 73,2—77,3% углерода в ДСББ). ДСББ, как правило, преобладает над нейтральным ХБ.

По мере погружения пород в РОВ происходит резкое уменьшение содержания ДСББ и увеличение содержания ХБ с 3—8 до 12,5%, в диапазоне палеоглубин 3,3—3,5 км, соответствующем концу газовой — середине жирной стадий катагенеза (рис. 1). В этом интервале палеоглубин погружения пород содержание ХБ в ОВ становится равным или лишь незначительно большим, чем содержание ДСББ. Дальнейшее погружение пород в зоне катагенеза вплоть до конца коксовой стадии сопровождается резким снижением доли ХБ до 6,5% и менее резким уменьшением доли ДСББ до 8,5% (максимальные значения). В связи с изменением количественного состава битумоидных компонентов меняется и их качественная характеристика. На начальном этапе катагенеза вплоть до середины газовой стадии прослеживается «облагораживание» ХБ. В его элементном составе увеличивается содержание углерода с 77—80,5 и водорода с 9,5—11,5% на буроугольной стадии соответственно до 85,4 и 13,2% к середине газовой стадии; соответственно уменьшается количество гетероэлементов с 4—13 до 1—9%.

В групповом составе битумоида на начальном этапе катагенеза (буроугольная стадия) содержание УВ еще невелико — 15—25%, а основную массу его составляют асфальтово-смолистые компоненты, причем среди смол кислые спиртобензольные преобладают над нейтральными бензольными. По мере катагенетического преобразования ОВ в ХБ происходит накопление УВ вначале медленное (до 24—33% к концу длиннопламенной стадии), затем более быстрое, достигающее 30—70% к середине жирной стадии. При этом резко уменьшается содержание асфальтенов и снижается доля спиртобензольных смол; количество бензольных смол меняется мало. Поставщиком дополнительного количества УВ особенно на начальных этапах катагенеза служат, вероятно, битуминозные компоненты, в частности ДСББ, содержание которого в ОВ резко снижается. Принципиальная возможность образования УВ из некоторых групп соединений, входящих в его состав, ранее была показана в работах Е. П. Шишениной (1959), Ю. Н. Петровой и В. И. Марковой (1971). Наиболее интенсивное новообразование УВ на более позднем этапе катагенеза (газовая и жирная стадии) обязана деструкции нерастворимой части ОВ, что подтверждается резким уменьшением содержания углерода и водорода в его элементном составе (соответственно 65—72 и 1,5—2% — минимальные значения).

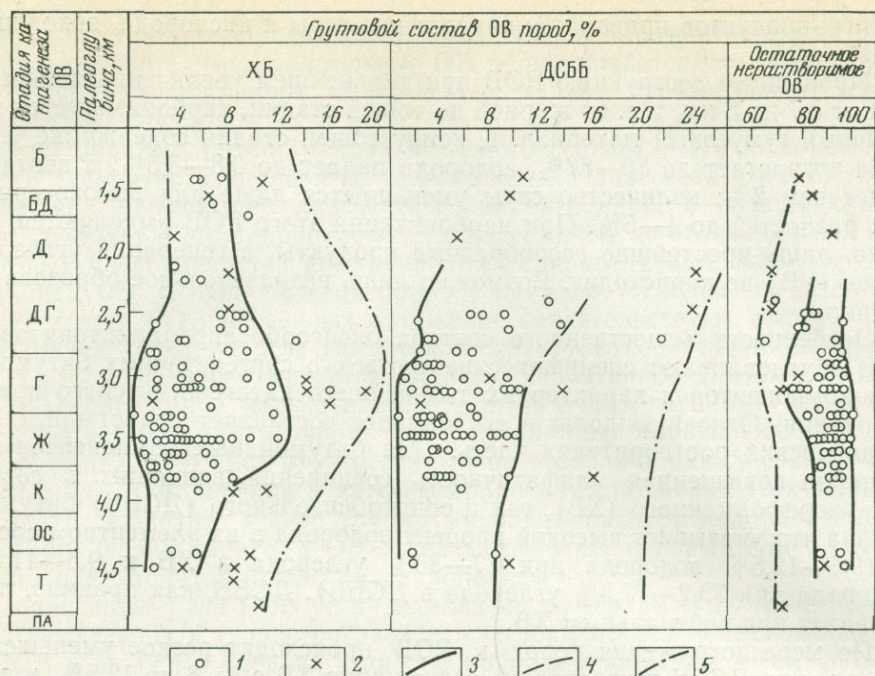


Рис. 1. Изменение группового состава ОВ в отложениях нижнего кембрия и докембрия Иркутского амфитеатра в зависимости от глубины погружения отложений

1 — сероцветные породы; 2 — красноцветные породы; 3 — линии предельных фактических значений компонентов группового состава ОВ, проведенные по массовым данным для большинства сероцветных пород; 4 — линии предельных возможных значений тех же компонентов ОВ, проведенные по отрывочным данным; 5 — линии предельных возможных значений тех же компонентов ОВ для красноцветных и сероцветных пород с очень низким содержанием углерода (0,03—0,04%)

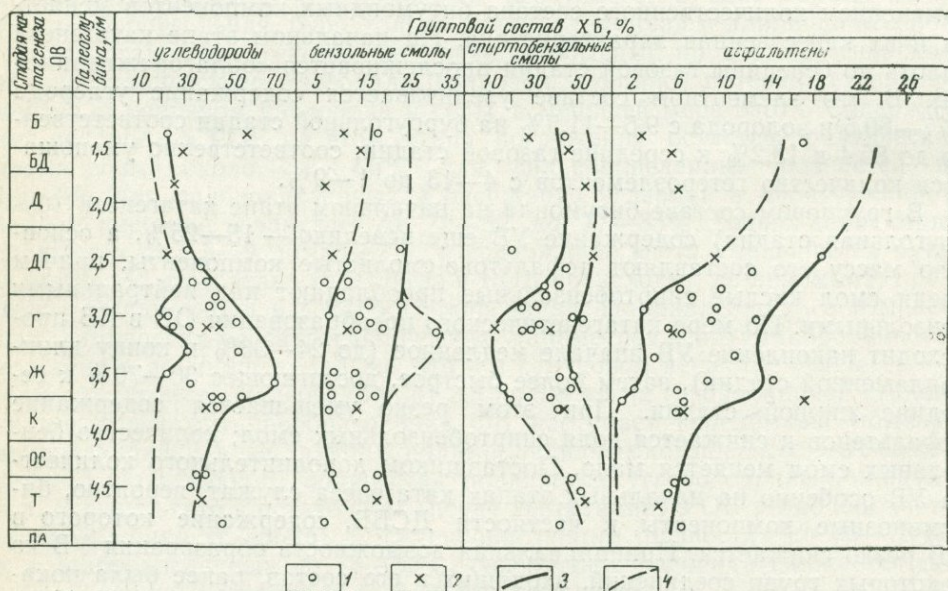


Рис. 2. Изменение группового состава ХБ в РОВ верхнедокембрийских и нижнекембрийских отложениях Иркутского амфитеатра в зависимости от глубины погружения вмещающих отложений

1 — сероцветные породы; 2 — красноцветные породы; 3 — линии предельных фактических значений для компонентов группового состава ХБ, проведенные по массовым данным; 4 — линии предельных возможных значений для тех же компонентов ХБ, проведенные по отрывочным данным

Содержание УВ в ОВ при катагенетическом преобразовании его с длиннопламенной стадии до середины жирной также возрастает от 0,5—1,5 до 1,25—3,5% (рис. 2). В групповом составе УВ даже на ранней стадии катагенеза (буроугольная) метаново-нафтенновые фракции преобладают над ароматическими, составляя 60—68%. При достижении ОВ конца длиннопламенной стадии в балансе УВ возрастает доля метаново-нафтенновых фракций до 69—75%, а к концу длиннопламенно-газовой стадии до 75—82%. Наблюдается и увеличение содержания моноциклических ароматических УВ при резком уменьшении количества сложных би- и полициклических ароматических УВ, что говорит, по-видимому, о преимущественном новообразовании метаново-нафтенновых и моноциклических ароматических УВ. На газовой-жирной стадии преобразования, в ОВ наблюдается максимальное содержание УВ; количество метаново-нафтенновых фракций в балансе последних достигает 87—92%.

Таким образом, критический момент деструкции керогена нижнекембрийских и позднекембрийских отложений юга Сибирской платформы, представленного особым оксисорбопланктонитовым ОВ, происходит не на длиннопламенно-газовой — газовой стадиях катагенеза, как это было установлено С. Г. Неручевым, А. Э. Контровичем и другими исследователями для иных классов сапропланктонитового вещества, а несколько позднее, только по достижении им газовой-жирной стадии. При этом жидкие продукты деструкции представлены преимущественно алифатическими соединениями, а среди них УВ — метаново-нафтенновыми фракциями. Наряду с интенсивным процессом образования УВ в ОВ на газовой-жирной стадии его катагенетического преобразования наблюдается и другой не менее интенсивный процесс — явление нефтеотдачи. Изменение ХВ, сопровождающееся уменьшением содержания углерода и увеличением содержания гетероэлементов в его элементном составе, уменьшением количества УВ, а в последних — доли метаново-нафтенновых фракций, заметно в части образцов пород при достижении ОВ длиннопламенно-газовой стадии катагенеза. Однако наиболее интенсивно этот процесс проявляется на газовой-жирной стадии, которая и выделяется нами для нижнекембрийских и позднекембрийских отложений юга Сибирской платформы (Иркутский амфитеатр) в качестве главной фазы нефтеобразования (ГФН). В этот период по массовым данным снижается содержание УВ в ОВ пород до 0,5—1,5%.

Особый состав низкоконцентрированных форм ОВ древних отложений и специфические условия его диагенетического преобразования наложили отпечаток и на продукты его катагенетического преобразования, способствуя формированию особого, преимущественно метанового типа нефтей.

Литература

- Неручев С. Г., Парпарова Г. М. О роли геологического времени в процессах метаморфизма углей и рассеянного органического вещества пород. — Геология и геофизика, 1972, № 10.
- Неручев С. Г., Парпарова Г. М. Глубинная зональность метаморфизма углей и органического вещества пород. — Геология и геофизика, 1972б, № 9.
- Неручев С. Г., Парпарова Г. М., Белыева Л. С., Шуменкова Ю. М., Рудавская В. А., Стахеева А. В. Вещественный состав, диагенетические и катагенные изменения рассеянного органического вещества пород вендских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра. — Труды ВНИГРИ, вып. 310, 1972.
- Петрова Ю. Н., Маркова В. И. Изучение некоторых углеводородных компонентов рассеянного органического вещества. — Труды ВНИГРИ, 1971, № 11.
- Файзуллина Е. М. Закономерности различных в структуре концентрированных и рассеянных форм органического вещества в зависимости от генетического типа и стадий метаморфизма (по данным инфракрасной спектроскопии). Автореф. канд. дисс. Л., 1970.
- Шишенина Е. П. Исследование спиртобензольного экстракта рассеянных битумов «А» и «С» Центрального и Северо-Восточного Предкавказья. — Труды ВНИГРИ, 1959, № 2.

Л. Ф. Колотова

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ БИТУМОИДОВ ГЕНЕТИЧЕСКИ РАЗНОТИПНОГО РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения являются одним из средств, которыми пользуется современная геохимия при исследовании органического вещества (ОВ) пород. ИК-спектр битумоида, извлеченного из породы хлороформом, позволяет судить о характерных особенностях химической структуры битумоида. Информация, полученная из спектра, очень сложна и разнообразна. Сам битумоид представляет собой сложную химическую систему, в которой не удастся наблюдать по спектру индивидуальные соединения. Выявляются лишь отдельные фрагменты молекул — отдельные связи, структурные химические группы: группы $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, карбонильная $\text{C}=\text{O}$ группа, OH группа, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ связи ароматического кольца, связи $\text{N}-\text{H}$, $\text{N}=\text{O}$, непредельная и др. На состав битумоида за всю историю его существования оказывает влияние целый ряд факторов: прежде всего химический состав и характер строения исходного ОВ, условия его захоронения и преобразования, отдача своих или приобретение других подвижных компонентов, метаморфизм, катагенез, возраст и другие факторы.

В настоящей работе рассматривается влияние на состав битумоидов (Бт) только одного фактора — генетического типа исходного материнского ОВ. Ставится вопрос: можно ли в ИК-спектре хлороформенного битумоида (ХБ) найти особые структурные химические элементы, которые были бы характерными только лишь для ОВ данного генезиса? Проведенное нами изучение большого числа ИК-спектров (более 300 образцов), показало, что такая связь между молекулярным составом ХБ и типом материнского ОВ по ИК-спектрам выявляется. Как указывалось некоторыми авторами в ранее опубликованных работах, по данным ИК-спектров можно охарактеризовать молекулярный состав битумоида, основываясь на измерении относительных интенсивностей поглощения характерных структурных элементов и на изучении общего вида спектрограммы (Сидоров, 1968; Глебовская, 1971).

С помощью ИК-спектров нами изучались ХБ мезозойских пород ряда арктических районов Сибири и некоторых других. Породы находились на буроугольной, длиннопламенной и длиннопламенно-газовой стадиях углефикации. Спектральная характеристика молекулярного состава битумоида проводилась по соотношениям интенсивностей поглощения отдельных структурных групп, выраженных через оптическую плотность (D), приведенную к полосе 1460 см^{-1} . Так, отношения $D_{1740 \text{ см}^{-1}}/D_{1610 \text{ см}^{-1}}$ и $D_{750 \text{ см}^{-1}}/D_{725 \text{ см}^{-1}}$ позволяют судить о соотношении между алифатическими и ароматическими структурами в битумоиде. По нашему мнению, целесообразно пользоваться именно отношением измеренных оптических плотностей, исключающим влияние погрешностей подсчета и делающим результаты различных авторов сопоставимыми.

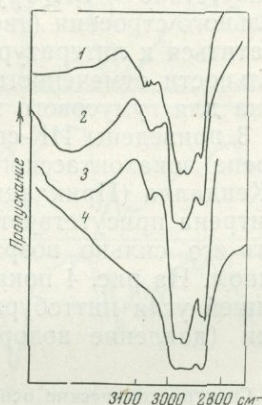
Как показали результаты наших работ, помимо упомянутых спектроскопических критериев, генетически разнотипное ОВ отличается главным образом по типу замещения ароматического кольца. Такое наблюдение по ИК-спектрам сделано впервые. Мы считаем целесообразным изучать область спектра $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ (призма LiF), в которой нами наблюдалось, в зависимости от вещественного состава исходного ОВ, наличие разного числа и формы полос поглощения. Использование поглощения около $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ позволяет давать более глубоко генетическую интерпретацию молекулярных особенностей битумоида, классифицировать смешанное ОВ гумусового или сапропелевого характера на более детальные генетические категории.

В результате изучения ИК-спектров битумоидов нами выделены типы битумоидов ОВ, имеющие определенные спектральные особенности. Выделены два типа гумусовых и три типа сапропелевых битумоидов. На рис. 1 показаны характерные типы замещения ароматических молекул. Приведена только одна область поглощения $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, где наблюдаются характерные различия между генетически разнотипными битумоидами.

Рис. 1. Характеристическое поглощение битумоидов (Бт) различного генезиса по области спектра $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$

Типы:

- 1 — сапропелевый III (обогащен зооэлементами);
- 2 — сапропелевый II (остаточный);
- 3 — гумусовый I и II (различия между типами I и II см. в таблице);
- 4 — сапропелевый I



Типы гумусовый I и гумусовый II имеют характеристическое поглощение около 3070 см^{-1} (один максимум). (Отличия между типами I и II см. в таблице).

Тип сапропелевый I: по области $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ наблюдается наклонное плечо без максимумов. Характерно только для ОВ, обогащенного водорослями типа *Pila*.

Тип сапропелевый II имеет два максимума рядом около $3025\text{—}3050\text{ см}^{-1}$. Характерно для «остаточной» немиграционной части сапропелевого битумоида.

Некоторые битумоиды в процессе съемки спектра самопроизвольно разделяются на две фазы: жидкую, подвижную и полутвердую, неподвижную, принятую нами как «остаточную», немиграционную (более высокомолекулярную). Этот тип спектра характерен также для разностей с сапропелевыми элементами смешанного генезиса с преобладанием молекулярно-дисперсных продуктов распада макрофитов и высших морских растений, в случае обогащенности минерализованными остатками синезеленых водорослей.

Тип сапропелевый III: в спектре по области $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ наблюдается три или более нечетких максимума, которые выявляются, если присутствуют зооэлементы. Таким образом, каждому генетическому типу битумоида соответствует определенное характеристическое поглощение по области спектра $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$.

На рис. 2 приведены ИК-спектры битумоидов гумусового типа, где спектрограммы 1, 2, 3 показывают тип гумусовый I, а спектрограммы

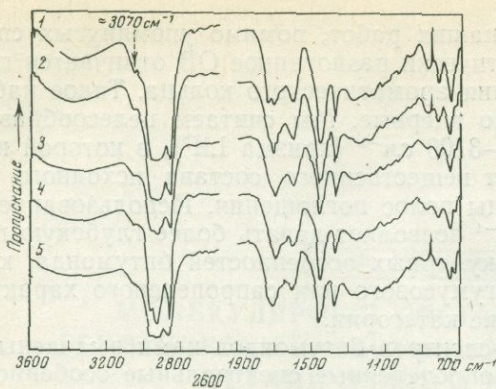


Рис. 2. ИК-спектры поглощения Бг из ОВ гумусового типа (типы I и II)

- 1 — Усть-Енисейский район, содержит витринит и лейптинит в значительном количестве (нижний мел);
 - 2 — Лено-Анабарский район;
 - 3 — Усть-Енисейский, Тундровая площадь, содержание витринита 32% (триас);
 - 4, 5 — Тундровая площадь (триас)
- Спектры сдвинуты по вертикали

4, 5 — гумусовый II. Спектроскопическая характеристика гумусовых типов I и II приведена в таблице. При общем гумусовом характере спектра для типа II присуще поглощение на 725 см^{-1} (двойной пик), что отражает присутствие $-\text{CH}_2-$ групп высокомолекулярных метановых цепочек нормального строения (твердых).

Если обратиться к литературным данным, то мы находим подтверждение правильности отмеченного нами спектроскопического молекулярного признака для гумусового материала (один пик около 3070 см^{-1}). Так, на рис. 3 приведены ИК-спектры восстановленного и невосстановленного витрена покхонтасского угля (90,5% углерода), заимствованные нами у Кендалла (Прикладная инфракрасная спектроскопия, 1970). В спектре витрена присутствует один максимум около $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, интенсивность его сильно возрастает после восстановления литием и этилендиамином. На рис. 4 показаны спектры асфальтенов, полученных гидрогенизацией угля питтсбургского пласта при 450°C и очень высоком давлении (давление водорода в несколько сот или даже тысяч

Спектроскопические особенности ОВ различного генезиса

Генетический тип ОВ	Характеристическое поглощение в области $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$	Поглощение на 1610 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ ароматическое)	Поглощение на 750 см^{-1} ($815\text{—}870\text{ см}^{-1}$ $\text{C}-\text{H}$ ароматическое)	Поглощение на 725 см^{-1} (CH_2 алифатическое)	Петрографическая характеристика
Гумусовый I	Один максимум 3070 см^{-1}	Интенсивное	Интенсивное	Слабое	Обогащено витринитовыми компонентами тканей высших растений
Гумусовый II	То же		Интенсивное	Имеется раздвоенный максимум твердых парафинов	По-видимому, образовано материалом высших растений, обогащенным липоидными элементами: кутикулой, пыльцой, спорами
Сапропелевый I	Нет максимумов, только наклонное плечо	Преобладают алифатические структуры на $2850\text{—}2950, 1460, 1378, 725\text{ см}^{-1}$		Сильное	Характерно только для сапропелевых водорослей типа <i>Pila</i>
Сапропелевый II	Два максимума рядом $3025\text{—}3050\text{ см}^{-1}$	Интенсивное	Очень интенсивное	Слабое	1. Этот тип спектра особенно характерен для «остаточной» немиграционной части битумоида. 2. ОВ обогащено сапропелевыми элементами смешанного генезиса с преобладанием молекулярно-дисперсных продуктов распада макрофитов и высших морских растений
Сапропелевый III	Три нечетких максимума	Значительное, двойной максимум на $1610\text{—}1620\text{ см}^{-1}$	Значительное	»	ОВ обогащено зооэлементами

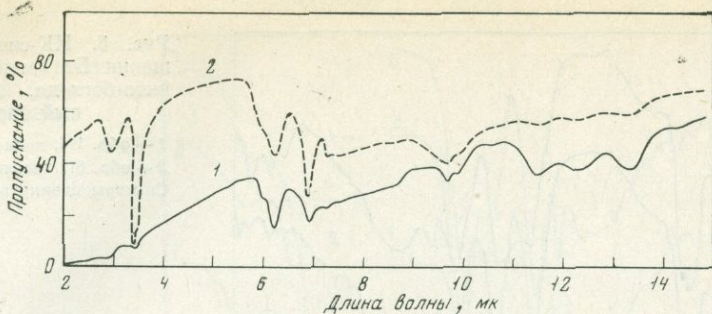
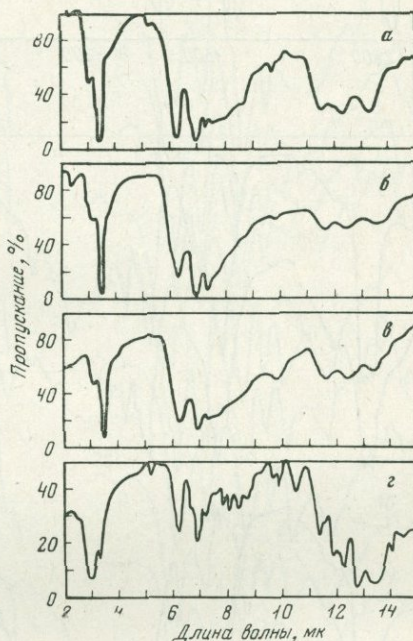


Рис. 3. ИК-спектры поглощения витрена покахонтасского угля и фракции, полученной восстановлением литием и этилендиамином (образец — таблетка с КВг, 103 части на 1 часть).

1 — покахонтасский витрен; 2 — восстановленный покахонтасский витрен

Рис. 4. Сравнение ИК-спектров поглощения асфальтенов, полученных гидрогенизацией угля при 450° С, со спектрами гильсонита, нефтяного битума и каменноугольного дегтя (образец — пленка толщиной 0,08 мм)

а — асфальтены, полученные гидрогенизацией угля питтсбургского пласта;
 б — гильсонит;
 в — нефтяной битум;
 г — деготь, полученный высокотемпературной сухой перегонкой угля



атмосфер), а также спектры гильсонита, нефтяного битума и дегтя, полученного высокотемпературной сухой перегонкой угля. Во всех спектрах присутствует четкий один максимум около 3000 см^{-1} , причем в спектре дегтя положение максимума наиболее близко к 3070 см^{-1} , хотя вопрос о точном положении максимума должен обсуждаться особо.

Рассматриваемая спектроскопическая особенность наблюдалась нами для битумоидов рассеянного ОВ, обогащенного витринитовыми компонентами. По-видимому, мы имеем основание считать, что эта особенность молекулярного состава унаследована от витрена. Так как мы не располагали эталонной коллекцией битумоидов углей и не изучали их спектры, то считаем уместным и целесообразным сопоставить наши данные с опубликованными Е. А. Глебовской (в качестве первой попытки), эталонными спектрами битумоидов углей.

На рис. 5 показаны спектрограммы битумоидов кеннеля (обр. 175, стадии углефикации Д) и касьянито-богхеда (образец 81, стадии Б). В первой из них содержится один максимум $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, который мы считаем характерным для гумусового материала. Это согласуется с микрокомпонентным составом данного образца, содержащего 83% витринита и, по-видимому, определяет молекулярный характер битумоида. Вторая спектрограмма содержит два максимума $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$. Обр. 81 характеризуется содержанием витринита 47%, теллоальгинита 49%, стадия углефикации Б.

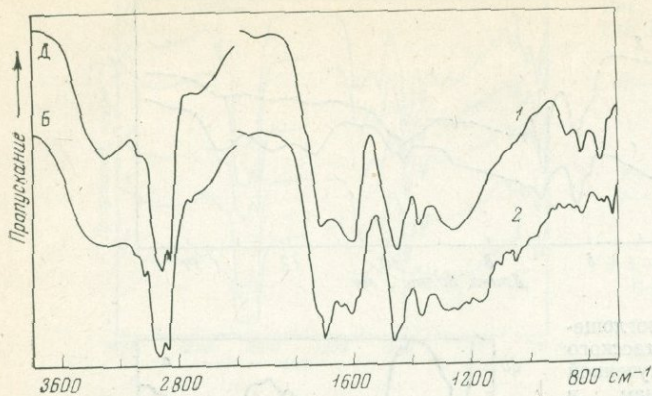


Рис. 5. ИК-спектры поглощения Бт кеннеля и касьянито-богхеда, Подмосковский бассейн

1 — обр. 175, кеннель, Донбасс;
2 — обр. 81, касьянито-богхед

Спектры сдвинуты по вертикали

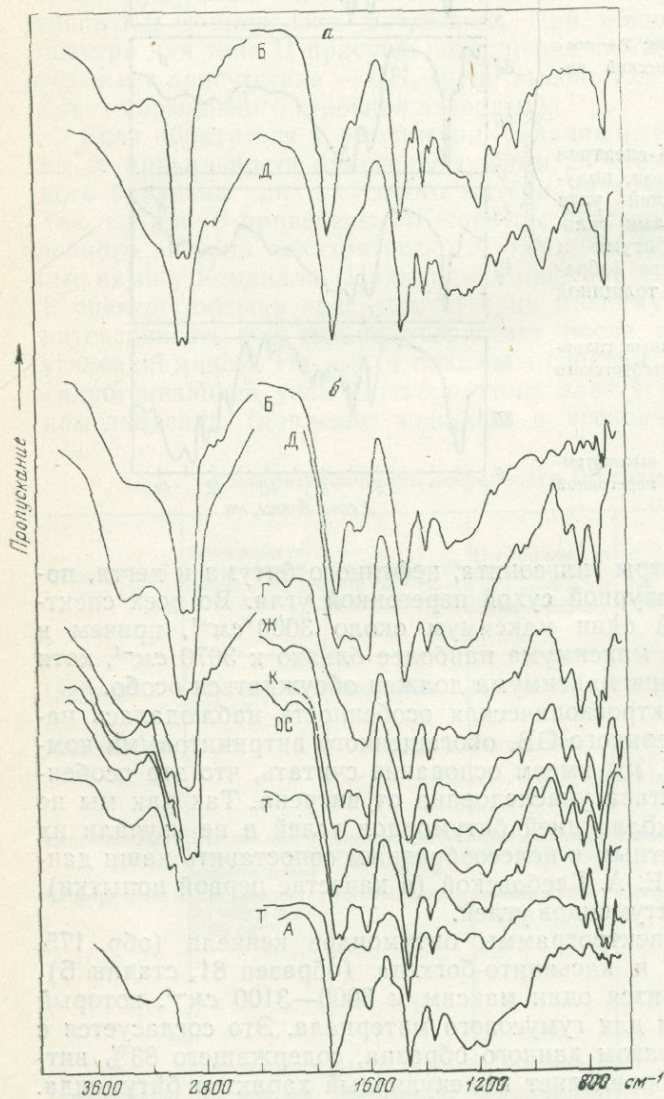


Рис. 6. Сводная схема ИК-спектров типичных Бт сапропелевых (а) и гумусовых (б) углей

Спектры сдвинуты по вертикали

Рис. 7. ИК-спектры поглощения бензольных смол Бт гумусовых углей

- 1 — бурый;
- 2 — длиннопламенный;
- 3, 4 — газовый;
- 5 — обр. 47;
- 6 — обр. 52;
- 7 — обр. 66;
- 8 — обр. 25;
- 9 — обр. 15;
- 10 — обр. 194;
- 11 — тощий

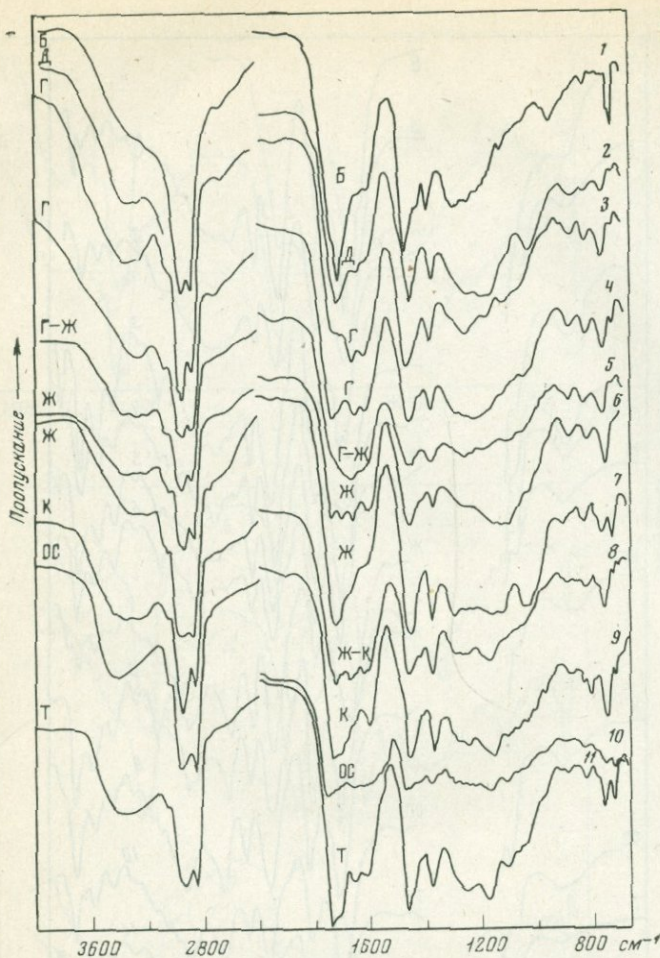
Спектры сдвинуты по вертикали



На рис. 6 приведена сводная схема ИК-спектров типичных битумоидов сапропелевых и гумусовых углей (рисунок Е. А. Глебовской). Здесь мы наблюдаем наш «гумусовый» максимум ($3000-3100\text{ см}^{-1}$) по ряду метаморфизма. Он отсутствует на буроугольной стадии, появляется на длиннопламенной и далее содержится на всех стадиях — Г, Ж, К, ОС до тощей включительно и лишь на антрацитовой, по-видимому, отсутствует. Причем в середине ряда метаморфизма, судя по приведенным рисункам, интенсивность максимума, очевидно, увеличивается. На рис. 7 приведены ИК-спектры поглощения бензольных смол битумоидов гумусовых углей, на рис. 8 — спектры спиртобензольных смол, а на рис. 9 — спектры асфальтенов также битумоидов гумусовых углей. Во всех спектрах фракций битумоида «гумусовый» пик неизменно присутствует по всему ряду метаморфизма за исключением буроугольной стадии. На буроугольной стадии он не наблюдается как в спектрах фракций битумоида, так и в спектре самого нефракционного битумоида гумусового угля.

Мы не располагали битумоидами РОВ в широком интервале степеней метаморфизма, а на имевшемся материале (от стадии Б до Д — Г, чаще Д) не отмечали какого-либо влияния метаморфизма на тип замещения ароматики, однако этого было недостаточно, чтобы утверждать что-либо. После рассмотрения эталонной шкалы битумоидов углей можно сде-

Рис. 8. ИК-спектры поглощения спиртобензольных смол Бт гумусовых углей. Объяснение кривых 1—11 см. на рис. 7. Спектры сдвинуты по вертикали.



лать вывод, что отмеченный нами генетический молекулярный признак для гумусового материала, очевидно, возникает после бурогоугольной стадии.

В описанных рисунках обращает на себя внимание обр. 47 (см. рис. 7, 5, рис. 9, 4, рис. 8, 5).

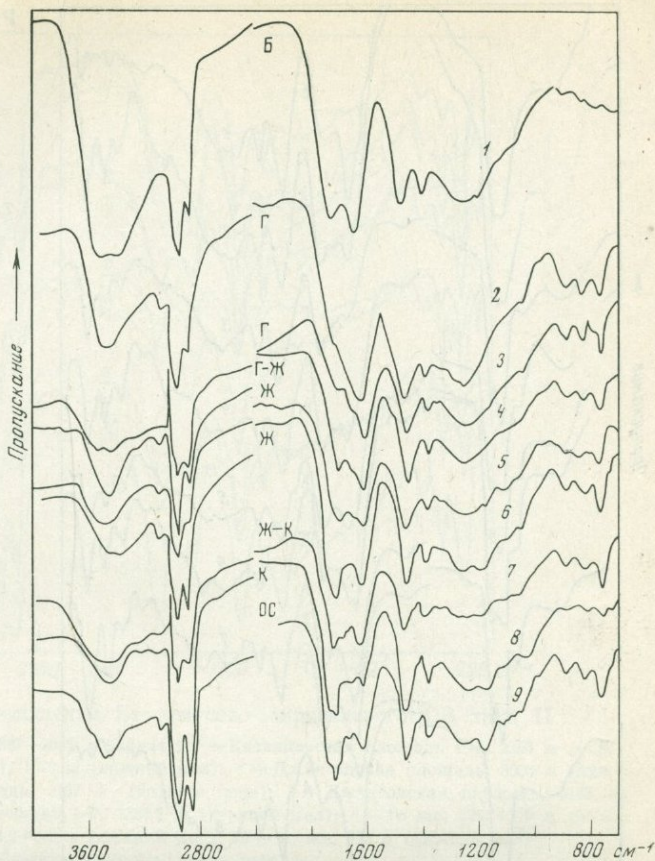
Спектрограммы обр. 47 спиртобензольных смол и асфальтенов показывают гумусовый генезис вещества (один пик), а спектрограмма бензольных смол содержит двойной максимум (в области $3000-3100\text{ см}^{-1}$), такой, как мы наблюдали для «остаточного» сапропелевого битумоида (тип сапропелевый II). Возможно, в битумоиде обр. 47 одновременно присутствовали два типа соединений различного генезиса и одно из них преимущественно отделилось во фракцию бензольных смол.

Нам кажется, что выявленный нами спектральный молекулярный признак битумоидов РОВ гумусового генезиса достаточно убедительно подтверждается приведенными примерами. Уместно отметить один случай расхождения наших данных с эталонными спектрами Е. А. Глебовской. На рис. 10 спектрограммы 5, 6, 7 углей Донбасса, по-нашему мнению, не показывают гумусовый генезис, так как у них иной тип ароматики. На основании только высокой ароматизации состава битумоида необязательно приписывать ему гумусовое происхождение, ибо, по нашим данным, битумоиды сапропелевого генезиса типа II также характеризуются высокой ароматичностью. Однако тип ароматики иной. В данном случае упомянутые спектры 5, 6, 7 на рис. 10 битумоидов уг-

Рис. 9. ИК-спектры поглощения асфальтенов Бг гумусовых углей

- 1 — бурый;
- 2, 3 — газовый;
- 4 — обр. 47;
- 5 — 52;
- 6 — обр. 66;
- 7 — обр. 25;
- 8 — обр. 15;
- 9 — обр. 194

Спектры сдвинуты по вертикали



лей Донбасса не могут служить эталоном гумусовых. В этих спектрах, как видно из рис. 10, содержатся отчетливо выраженные два максимума $3025\text{--}3050\text{ см}^{-1}$, что, по-нашему мнению, характерно для остаточного битумоида сапропелевого генезиса (см. тип. II). По-видимому, в указанных углях Донбасса имеется весьма значительная примесь сапропелевого материала.

Битумоиды гумусово-сапропелевого рассеянного органического вещества

Для гумусово-сапропелевого ОВ, как показано на рис. 1 и в таблице, установлено три типа битумоидов. Наибольший интерес представляет тип сапропелевый II как «остаточный». У него несколько неоднозначная генетическая принадлежность (см. таблицу). Уже упоминалось, что битумоиды часто самопроизвольно разделяются на две фазы; отдельно снимались спектры «остаточной» немиграционной части и маслоподобной, подвижной. В спектре подвижной части битумоида также наблюдается двойной максимум около $3025\text{--}3050\text{ см}^{-1}$, но он гораздо менее интенсивен, чем в спектре немиграционной части, следовательно, характерное поглощение $3025\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ в основном принадлежит асфальтоподобной части битумоида. Здесь не было проведено тщательное разделение фаз (например, фильтрация) и мелкие комочки твердой фазы могли попасть в маслоподобную. Дальнейшие исследования, возможно, выявят генетическую однозначность «остаточного» битумоида, либо, наоборот, расширят ассортимент разновидностей сапропелевого материала,

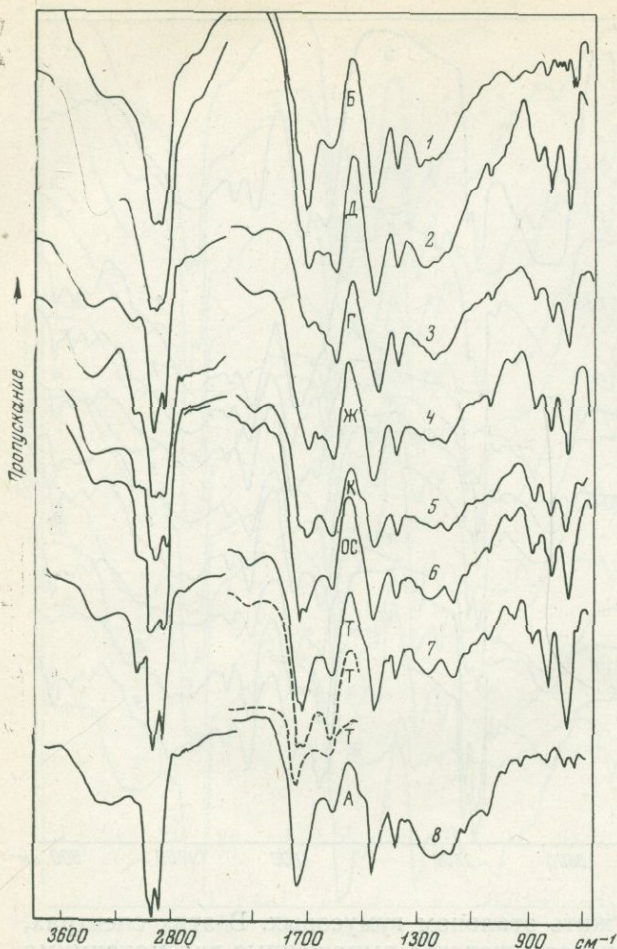


Рис. 10. ИК-спектры поглощения Бт гумусовых углей

- 1 — Днепровский район;
- 2 — Донбасс;
- 3 — Кузбасс;
- 4 — обр. 52, Донбасс;
- 5 — обр. 15; там же;
- 6 — обр. 194, там же;
- 7, 8 — Донбасс

Спектры сдвинуты по вертикали

дающего в результате преобразований подобный молекулярный тип битумоида.

Тип битумоидов сапропелевый II встречен в различных районах Советского Союза как в нефтеносных, так и в не нефтеносных, в различных формах проявления: в рассеянном состоянии, в виде конкреций и жильных битумов. На рис. 11, 12 и 13 приведены ИК-спектры битумоидов такого типа из различных районов. Учитывая сходство молекулярного состава битумоидной части ОВ, можно провести аналогию в смысле оценки нефтепроизводящих свойств ОВ из нефтеносных и не нефтеносных районов. Рассматриваемые генетические разновидности битумоидов выявляются независимо от региональной принадлежности материала.

На рис. 11 приведены ИК-спектры битумоидов гумусово-сапропелевого вещества типа II различных площадей Усть-Енисейского района¹.

Все описанные наблюдения по ИК-спектрам сделаны на смешанном материале (гумусовом и сапропелевом), однако разделение образцов по молекулярным спектроскопическим признакам на отдельные генетические категории всегда совпадало с петрографическими характеристиками (И. Н. Дроздовой, А. Т. Войцеховской, Т. М. Пчелиной). Мы не располагали углепетрографическим материалом и рассматривали битумоид только по его молекулярному составу (по спектру). Последующее

¹ ИК-спектры поглощения всех битумоидов снимались в разборных кюветках со слоем вещества 0,02 мм в интервалах волновых чисел 700—2100 $см^{-1}$ (призма NaCl) и 2300—3600 $см^{-1}$ (призма LiF), на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20.

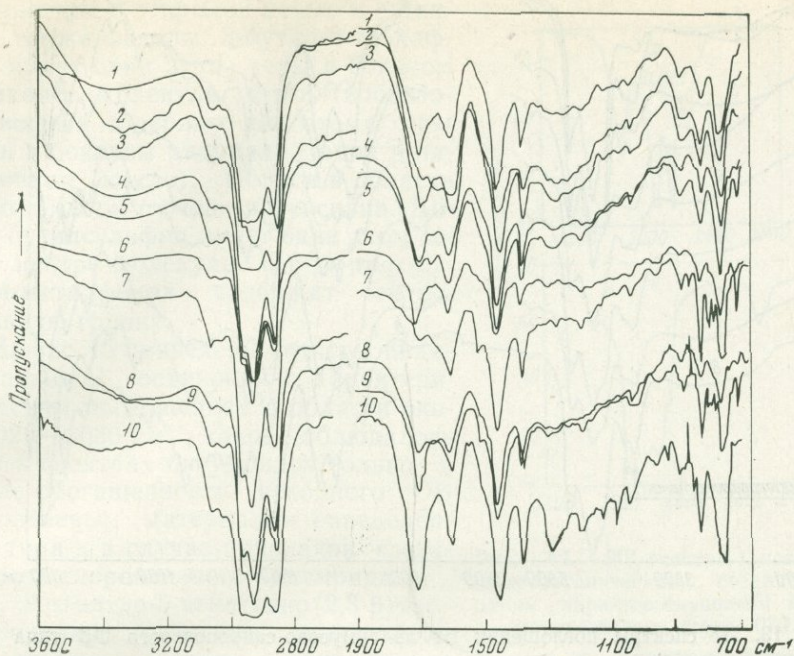


Рис. 11. ИК-спектры поглощения Бт гумусово-сапропелевого ОВ типа II

1 — Тундровая площадь, глубина 2887—2895 м (триас); 2 — Казанцевская площадь Р-5, 2260 м (нижний мел); 3 — Озерная площадь Р-1, 1673 м (нижний мел); 4 — Джангодская площадь, 3005 м (нижняя юра); 5 — Семеновская площадь 2167 м (нижняя юра); 6 — Джангодская площадь, 2143 м (нижняя юра); 7 — Мессояхская площадь 1-Р, 2383,9 м (верхний мел); 8 — то же, 2297+3,7 м (нижний мел); 9 — то же, 1703,2+3,2 м (нижний мел); 10 — то же, 822 м (нижний мел)
Спектры сдвинуты по вертикали

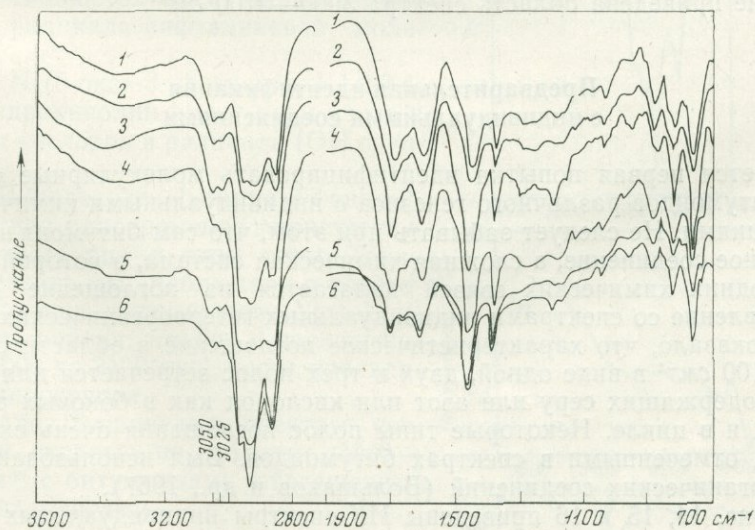


Рис. 12. ИК-спектры поглощения Бт гумусово-сапропелевого ОВ типа II

1, 2 — Западный Таймыр, Сырадасай (пермь, карбон); 3, 4 — Хатырский прогиб (миоцен); 3 — обр. 125 из кальцитовой конкреции, 4 — обр. 61-10 — битум в минерализованной древесине, ткань древесины замещена кальцитом; 5, 6 — образцы с о. Шпицберген: 5 — карбонат, 6 — алевролит
Спектры сдвинуты по вертикали

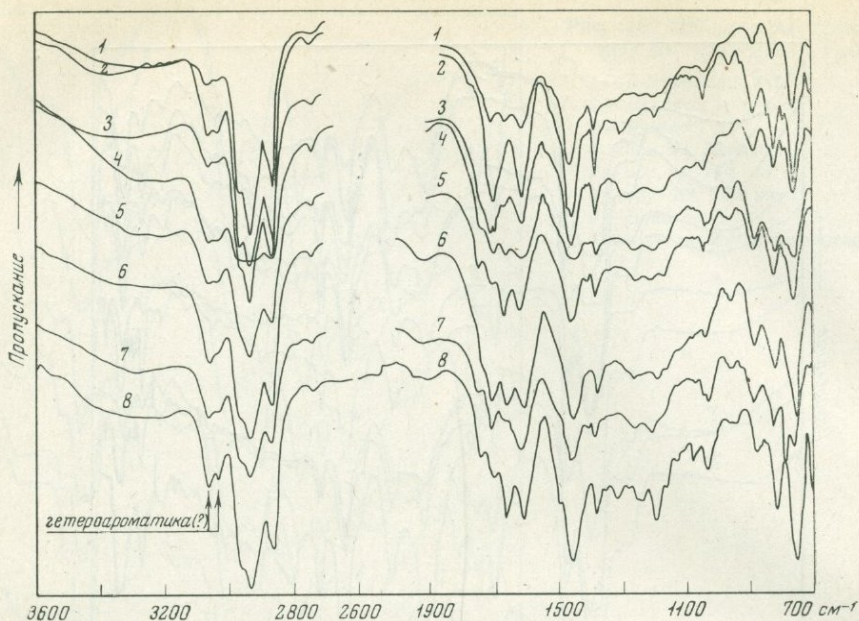


Рис. 13. ИК-спектры поглощения Бт из гумусово-сапропелевого ОВ типа II
 1—3 — Момо-Зырянская впадина (средний девон); 4—7 — Норильский район, Талнах, алевролит
 (средняя пермь); 8 — о. Шпицберген, карбонатная порода, карбон
 Спектры сдвинуты по вертикали

сопоставление с микрокомпонентным составом на основе углететрографической классификации ОВ объясняло причину наблюдавшихся различий и подтверждало правильность разделения битумоидов.

К сожалению, нельзя было провести аналогичное сопоставление с литературными данными по сапропелевому материалу, так как в публикациях не приведена область спектра $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$.

Предварительная идентификация с индивидуальными соединениями

Делается первая попытка идентифицировать молекулярные особенности битумоидов различного генезиса с индивидуальными химическими соединениями. Не следует забывать при этом, что сам битумоид не индивидуальное соединение, а сложная химическая система, в которой поглощение одних химических связей налагается на поглощение других. Сопоставление со спектрами индивидуальных гетероорганических соединений показало, что характеристическое поглощение в области спектра $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ в виде одной, двух и трех полос встречается для соединений, содержащих серу или азот или кислород как в боковых радикалах, так и в цикле. Некоторые типы полос поглощения очень сходны с нашими, отмеченными в спектрах битумоидов. Был использован атлас гетероорганических соединений (Большаков и др., 1967).

На рис. 14, 15 и 16 приведены ИК-спектры индивидуальных соединений, в которых имеется характеристическое поглощение по области спектра около $3000\text{—}3100\text{ см}^{-1}$, подобное наблюдавшемуся нами в спектрах битумоидов РОВ различного генезиса. На рис. 14 представлены спектры с одним пиком около 3070 см^{-1} ; подобное поглощение мы встречали только в битумоидах с преобладанием гумусового материала. Среди индивидуальных соединений такого рода имеются содержащие серу в

соединениях с открытой цепью и в цикле, а также фенолы: 3-бутил-2-тионафтол имеет один атом серы в боковом радикале; молекула 2-этилтиобензо-(β)тиофера содержит два атома серы (один в боковом радикале, один в пятичленном цикле). Полоса в области около 3070 см^{-1} очень интенсивна. Дитвор-бутилсульфид имеет один атом серы в центре молекулы. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол содержит гидроксильную группу.

На рис. 15 приведены спектры индивидуальных соединений с характерным поглощением в области около $3025\text{--}3050\text{ см}^{-1}$, какое наблюдалось нами в спектрах битумоидов только в случае обогащенности исходного ОБ сапропелевым материалом определенного типа и в случае признаков «остаточного» сапропелевого битумоида.

1. 2-этилтио-5-этилтиено (2,3-β) тиофен содержит три атома серы в молекуле, из них два атома в пятичленном цикле и один в боковом радикале.

2. Метил (5-метил-2-тиенил) сульфид содержит один атом серы в пятичленном цикле, один в радикале.

3. 2-метил-тиофенол имеет один атом серы в радикале.

4. 1-тиа-1,2,3,4-тетрагидронафталин содержит один атом серы в цикле.

5. 2-тионафтол имеет один гетероатом в радикале нафталиновой молекулы.

6. N-(5-окси-3-оксапентил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолин имеет атом азота в цикле и кислород в радикале (ОН группа).

7. В молекуле 1-амино-2-фенил-2-пентантиол одновременно присутствуют аминогруппа и атом серы. Точно такой спектр мы наблюдали в некоторых образцах битумоидов Усть-Енисейского района, именно с поглощением от 3000 до 3400 см^{-1} , когда проявляется аминогруппа.

На рис. 16 приведены спектры соединений, сходные по области $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ с битумоидами, обогащенными зооэлементами.

Рис. 15. ИК-спектры поглощения гетероорганических соединений с двумя максимумами в области около $3025\text{--}3050\text{ см}^{-1}$
а — метил (5-метил-2-тиенил) сульфид; *б* — 1-амино-2-фенил-2-пентантиол; *в* — N-(5-окси-3-оксапентил)-1,2,3,4-тетрагидрохиолин

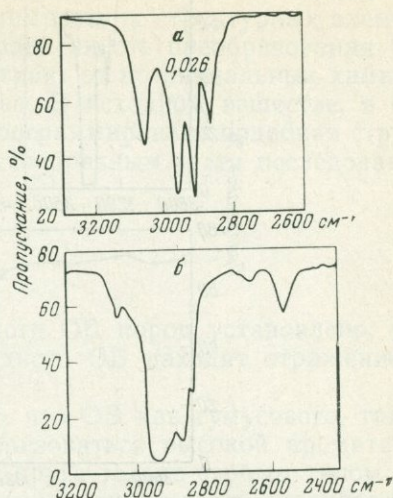
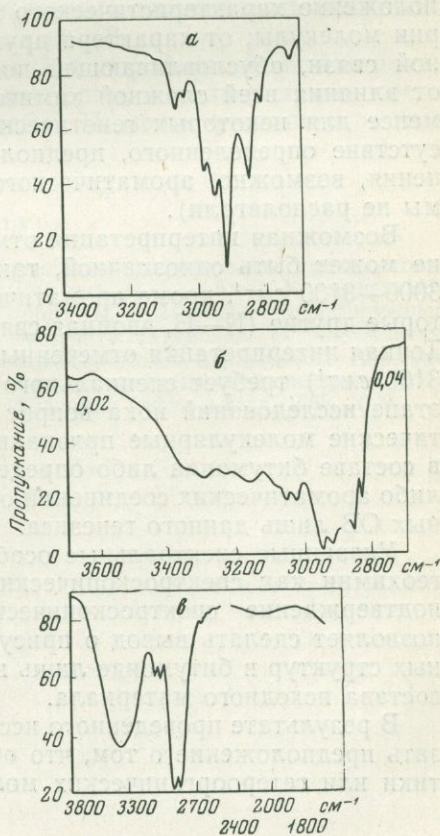


Рис. 14. ИК-спектры поглощения гетероорганических соединений с одним характеристическим максимумом в области около 3070 см^{-1}

а — 2-этилбензол (β)тиофен;
б — 3-бутил-2-тионафтол



углеводородов (УВ) находятся в прямой зависимости от наличия в исходном ОВ определенных «ключевых» химических структурных элементов. При прочих равных условиях направленность преобразования ОВ в сторону образования нефтяных УВ зависит от потенциальных химических возможностей исходного материала. В исходном веществе, в его химической структуре, должна быть запрограммирована подобная структурная возможность. Нам кажется целесообразным вести исследования в этом направлении.

Выводы

1. По ИК-спектрам битумоидной части ОВ пород установлено, что различия в вещественном составе исходного ОВ находят отражение в молекулярном составе битумоида.

2. На нашем материале установлено, что ОВ как гумусового, так и сапропелевого генезиса может характеризоваться высокой ароматизированностью состава, отличаясь друг от друга только особым типом замещения ароматической молекулы (возможно, типом гетероорганического соединения).

3. Выделено два типа битумоидов гумусового генезиса с характеричным поглощением в области около 3070 см^{-1} и три типа битумоидов сапропелевого генезиса, каждый из которых также характеризуется определенным типом замещения ароматических молекул (по области спектра $3000\text{—}3100 \text{ см}^{-1}$) или типом гетероорганического соединения.

4. Наблюдается распространенность ОВ сапропелевого генезиса типа сапропелевый II на реально нефтегазоносных площадях. Это обстоятельство, по-видимому, позволяет считать, что битумоид ОВ других районов с подобным этому типу молекулярным составом принадлежит ОВ, обладающему такими же потенциальными химическими возможностями в отношении образования нефтяных УВ.

5. Наличие в РОВ пород битумоида А (хлороформенный экстракт), самопроизвольно разделяющегося на две фазы, с молекулярным составом неподвижной части типа сапропелевый II, может указывать на возможность миграции жидкой части.

Литература

Большаков Г. Ф., Глебовская Е. А. и др. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений. Л., «Химия», 1967.
Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л., «Недра», 1971.

Прикладная инфракрасная спектроскопия. Под ред. Д. Кендалла. М., «Мир», 1970.
Сидоров И. Н. Изучение хлороформенного экстракта битумоида А карбонатных пород палеозоя Саратовского Поволжья методом инфракрасной спектроскопии.— Геохимия нефти и газа, 1968, № 9.

Н. И. Глушанкова, Я. М. Аммосова

К ПОЗНАНИЮ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОГРЕБЕННЫХ ПОЧВ

В настоящее время проблема изучения органического вещества (ОВ) погребенных почв привлекает внимание многих исследователей. Широко разрабатываемые методы седиментологических исследований, целью которых является реконструкция палеогеографических условий осадконакопления (Лонг и др., 1970), в первую очередь целесообразно апробировать и проверять на ОВ современных и погребенных почв. Так называемый почвенный гумус представляет собой гетерогенную систему высокомолекулярных природных соединений чрезвычайно сложной, своеобразной структуры, которые являются своего рода первичными «аккумуляторами» солнечной энергии в осадочной толще Земли в общем круговороте углерода в биосфере (Ковда, Якушевская, 1971; Кононова, 1972; Болин, 1972).

Состав и свойства ОВ современных почв изменяются, как показали многочисленные исследования советских почвоведов, в зависимости от физико-географических условий. Это позволяет использовать данные о составе и свойствах ОВ погребенных почв и новейших отложений как один из методов палеогеографических реконструкций.

Многочисленные исследования, проведенные по изучению количества и группового состава гумуса погребенных почв (Ильин, 1916; Седлецкий, 1936; Тюрин, Тюрина, 1940; Кухаренко, 1953; Глазовская, 1956; Герасимов, 1961; Чичагова, 1960; Морозова, Чичагова, 1968; Добродеев, Глушанкова, 1968) показали, что в гумусе погребенных почв сохраняются все группы ОВ, свойственные современным почвам, и, что очень важно, в тех же соотношениях: в гумусе погребенных подзолистых почв преобладают фульвокислоты, в гумусе погребенных степных почв — гуминовые кислоты.

Применение к изучению гумуса погребенных почв всего комплекса методов исследования ОВ, применяемых к современным почвам (Орлов и др., 1969), позволяет выявить более тонкие различия в составе гумуса различных погребенных почв и более точно определить их принадлежность к тому или иному типу почвообразования.

По сравнению с другими палеогеографическими методами (в частности, с палинологическим и палеофаунистическим) изучение гумуса погребенных почв имеет ряд преимуществ: 1) ОВ постоянно присутствует в плейстоценовых отложениях как в гумусовых горизонтах погребенных почв, так и во вмещающих почвы толщах, что позволяет реконструировать условия образования осадков и почв в немых, лишенных пылицы и фаунистических остатков отложениях; 2) ОВ в профилях хорошо сохранившихся погребенных почв, представленных совокупностью генетических горизонтов, наверняка образовалось *in situ*, оно не переотложено и индицирует, таким образом, условия образования почв не только опре-

деленного стратиграфического горизонта, но и определенного элемента древнего рельефа.

Интерпретация результатов анализа ОВ может быть успешной лишь при учете всех остальных свойств погребенных почв и вмещающих их толщ: общего строения профиля почв, состава и характера распределения минеральных и органо-минеральных новообразований, наличия или отсутствия признаков оглеения и т. п.

Изучение ОВ погребенных почв приобретает особенно большое значение в сочетании с другими палеогеографическими методами, в частности, с определениями возраста погребенных почв по радиоуглероду. Лишь применение всего комплекса палеогеографических методов позволяет восстановить историю осадконакопления и палеогеографического развития территории для продолжительного времени и дает основу для стратиграфического расчленения разрезов и определения геологического возраста их основных горизонтов.

При изучении ОВ мы исходили из положений В. В. Докучаева, К. Д. Глинки, В. Р. Вильямса, И. В. Тюрина о том, что почвы, различные по условиям образования и генезису, должны отличаться друг от друга как содержанием, так и качественным составом гумуса.

Применяемая нами впервые комплексная методика изучения ОВ погребенных почв сводится к извлечению максимальной информации об особенностях состава и природы гумусовых веществ (Глушанкова, Аммосова, 1973). Исследование ОВ по всему профилю погребенных почв, в значительной степени подвергшегося вторичным преобразованиям, проводилось по следующим направлениям: были изучены образцы погребенных почв путем применения фракционирования гумуса по методу И. В. Тюрина, В. В. Пономаревой, М. М. Кононовой и Н. П. Бельчиковой. Полученные фракции гумусовых кислот с определением в них содержания углерода, по И. В. Тюрину, были подвергнуты спектральному анализу, включавшему получение спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Успех изучения ОВ погребенных почв как палеогеографического индикатора в значительной степени зависит от выбора наиболее древней и менее преобразованной части гумуса, отражающей условия почвообразования прошлых эпох. При фракционировании ОВ погребенных почв выделяется лишь часть содержащихся в них гумусовых веществ. В связи с этим возникает необходимость использования методов, позволяющих определить не только количество, но и особенности природы и строения гумусовых веществ, в частности гуминовых кислот как диагностического показателя почв. Из наиболее обогащенных ОВ горизонтов погребенных почв были выделены препараты гуминовых кислот по методу Д. С. Орлова и др. (1969), в которых определяли элементный состав (С, Н, О, N).

Установлено, что в современных почвах смена условий почвообразования вызывает изменение не только состава, но и природы гуминовых кислот, в частности их оптических свойств. Для сравнительной характеристики гумусовых веществ в различных автоморфных и гидроморфных погребенных почвах и для изучения состава и свойств гуминовых и фульвокислот в различных генетических горизонтах по профилям погребенных почв были изучены оптические свойства различных фракций гуминовых и фульвокислот в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Спектры поглощения гумусовых веществ в видимой части спектра были получены с помощью регистрирующего спектрофотометра СФ-10 в диапазоне длин волн 400—760 мкм, а в ультрафиолетовой области спектра — с помощью спектрофотометра «Спектромом-203» в диапазоне длин волн 220—400 мкм. Наряду с изучением состава и свойств

гумусовых веществ названными методами была применена инфракрасная спектрометрия, позволившая установить в погребенных почвах наличие атомных групп и типов связей гумусовых веществ и минеральных компонентов с помощью инфракрасного спектрофотометра ИКС-14.

Помимо этого проводилось изучение спектрального состава отраженных излучений погребенных почв с применением спектрофотометрических коэффициентов: цветности, спектрального отражения, относительно поглощения света, относительной чистоты цвета, яркости, тональности и коэффициента дифференциации профиля. Определение спектрофотометрических свойств погребенных почв проводилось с помощью спектрофотометра СФ-10 (для образцов, растертых и пропущенных через сито с диаметром отверстий 0,25 мм).

Особое внимание при характеристике спектральной отражательной способности погребенных почв было обращено на отражательную способность гумусово-аккумулятивных горизонтов и связи ее с общим содержанием и групповым составом гумуса. Для выявления особенностей микроморфологии погребенных почв были проведены описания шлифов из образцов почв с ненарушенной структурой. При описании последних особое внимание обращалось на характер распределения гумуса, его окраску и связь с минеральной частью почвы.

Нами изучены шестнадцать горизонтов погребенных почв из двух разрезов плейстоценовых отложений территориально удаленных районов Приобского степного плато (разрез Белово) и Русской равнины (Лихвинский разрез). Выбор разрезов определялся необходимостью апробирования предлагаемой впервые комплексной методики изучения ОВ и спектрофотометрирования погребенных почв на достаточно обширном и на возможно более контрастном материале как погребенных почв, так и современных физико-географических условий и соответственно почв.

Особенности органического вещества погребенных почв Приобского степного плато (на примере разреза Белово)

Изучению стратиграфии плейстоценовых отложений Приобского степного плато посвящено достаточно большое количество работ. Первую схему расчленения плейстоценовых отложений дал П. А. Православлен (1933). Схема П. А. Православлева в той или иной степени положена в основу стратиграфических представлений последующих исследователей: М. П. Нагорского, В. А. Мартынова, А. И. Москвитина (1960), Е. Н. Шукиной (1960), В. Е. Рясиной (1962, 1963); А. М. Малолетко (1963); О. М. Адаменко (1964); С. А. Архипова (1965; Архипов и др., 1968); Г. А. Поспеловой; А. Н. Зудина (Зудин, Паньчев, 1968); и др.

Основное внимание в данной работе уделяется характеристике разреза Белово — главному объекту наших исследований. В этом разрезе наиболее полно представлен комплекс нескольких разновозрастных стратиграфических горизонтов плейстоценовых отложений с серией погребенных почв. Погребенные почвы Приобского степного плато, в том числе разреза Белово, слабо изучены. В работах некоторых исследователей фиксируются горизонты погребенных почв и делаются выводы относительно их генезиса по морфологическим особенностям без достаточно надежного аналитического обоснования (Селяков, Зальцман, 1959; Рясина, 1963; Малолетко, 1963; Зудин, Паньчев, 1968; Архипов и др., 1968).

В разрезе Белово вскрывается мощная (120 м) толща, слагающая четвертую надпойменную террасу р. Оби (рис. 1). Литологически и палеонтологически наиболее полно исследована нижняя половина разреза.

Залегающие в основании разреза сизые различного генезиса песчано-глинистые отложения, относимые рядом исследователей к ерестинской пачке кочковской свиты, датируются верхним плиоценом (В. А. Мартынов, О. М. Адаменко). Выше по разрезу отложения кочковой свиты перекрываются осадками красnodубровской свиты, датируемой рядом исследователей ранним и средним плейстоценом (Архипов и др., 1968; Адаменко, 1964). Нижняя часть этой свиты, относимая к раннему плейстоцену, представлена толщей аллювиальных отложений — песков и суглинков с серией горизонтов погребенных почв. Средний горизонт, относимый к эпохе максимального оледенения, сложен слоистой толщей песчано-пылеватых и иловатых супесей, лёссовидных суглинков, тонкозернистых песков. Верхний горизонт представлен толщей палево-бурых лёссовидных суглинков, венчающих разрез Приобского степного плато и датируемый поздним плейстоценом. К этой толще отложений приурочено несколько горизонтов погребенных почв.

В разрезе Белово нами были изучены девять разновозрастных и различных по генезису погребенных почв, отличающихся степенью сохранности, мощностью профиля и выраженностью генетических горизонтов. Они залегают на глубинах: 10, 13, 24, 31, 66, 74, 80, 85 и 90 м от дневной поверхности. Погребенные почвы объединяются нами в два почвенных комплекса: верхний, состоящий из четырех погребенных почв и нижний — из пяти погребенных почв. Современные почвы Приобского степного плато представлены: обыкновенными черноземами — на водораздельных пространствах, черноземами карбонатными смытыми — на их склонах, лугово-черноземными почвами — по пониженным формам рельефа и на аллювиальных террасах, перегнойно-торфяно-глеевыми почвами — в микрозападинах. Все погребенные почвы разреза Белово в отличие от современных почв Приобского степного плато содержат гораздо меньше гумуса (в гумусовом горизонте погребенных почв 2,26—0,74%, в современном обыкновенном черноземе 6,36—2,96%), что в большинстве случаев не соответствует интенсивно темной окраске их гумусово-аккумулятивных горизонтов. Несмотря на низкое содержание гумуса (Глушанкова, 1971), обнаруживаются закономерные изменения его валового содержания по профилю погребенных почв подобно современным почвам.

В генетическом профиле погребенных почв как верхнего, так и нижнего комплексов изменения содержания ОВ и его группового состава соответствуют основным направлениям древнего почвообразования, устанавливаемого по морфологическим признакам: 1) в погребенных черноземовидных почвах (почвы первая, третья, нижняя часть профиля четвертой, пятая, седьмая, восьмая) содержание гумуса постепенно убывает с глубиной, групповой состав однороден в пределах почти всего профиля почвы; 2) в погребенных подзолистых почвах (почвы первая с индексом «а», вторая, верхняя часть профиля четвертой) фиксируется резкое уменьшение содержания гумуса вниз по профилю и достаточно контрастное различие группового состава ОВ между верхними (гумусовыми) и нижними горизонтами.

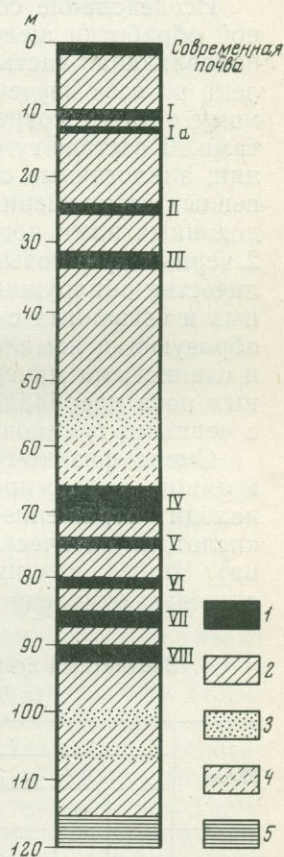


Рис. 1. Схема строения разреза Белово

1 — современные и погребенные почвы

(I—VIII);

2 — суглинок;

3 — песок;

4 — супесь;

5 — глина.

Несмотря на значительную минерализацию ОВ погребенных почв разреза Белово, соотношение основных групп гумусовых веществ — гуминовых кислот, фульвокислот, негидролизующего остатка, а также формы связи гуминовых кислот с минеральной частью почвы позволяют говорить об аналогии погребенных и современных почв: 1) если в составе ОВ погребенных почв степного облика преобладают связанные с кальцием гуминовые кислоты над фульвокислотами (отношение углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот больше единицы), то их можно отнести к ряду степных, черноземовидных; 2) если же ОВ погребенных почв содержит больше фульвокислот по сравнению с гуминовыми кислотами, связанными преимущественно с полуторными окислами (отношение углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот меньше единицы), то их можно отнести к ряду лесных почв. Отмечается высокий процент углерода негидролизующего остатка. Особенно высок он в ряду почв с морфологически выраженными признаками гидроморфизма (75,6—87,1%), что связано, по-видимому, с переходом части подвижных гуминовых кислот после захоронения в устойчивые комплексы с минеральной частью почв.

Исследование состава негидролизующего остатка путем многократной обработки щелочами и кислотами позволило выявить следующее: подавляющая часть входящих в его состав гумусовых веществ представлена во всех изученных погребенных почвах, аналогично негидролизующему остатку современных почв, преимущественно гуминовыми кислотами. В составе гумусовых кислот погребенных почв обнаружены фракции, аналогичные современным почвам, но в несколько иных количественных соотношениях: в составе гуминовых кислот большинства исследованных нами погребенных почв преобладающей является фракция 2 черных гуминовых кислот, связанных с кальцием. В подчиненном количестве обнаруживается фракция 1 бурых гуминовых кислот, свободных и связанных с подвижными полуторными окислами, и фракция 3, образующая комплексы с устойчивыми гидратами полуторных окислов и глинистыми минералами. В группе фульвокислот изученных погребенных почв преобладает фракция 2, образующая полимерные комплексы с черными гуминовыми кислотами.

Смена физико-географических и геоморфологических условий, приводящих к формированию генетически различных погребенных почв, находит отражение в закономерных изменениях природы гуминовых кислот, их оптической плотности (рис. 2) и элементного состава (таблица). Более низким содержанием углерода (45,3—47,6%), меньшей степенью окисленности, меньшей оптической плотностью ($E_4 = 1,05—1,97$)

Элементный состав гуминовых кислот погребенных почв разреза Белово
(в % к абсолютно сухому беззольному веществу)

Почва	Способ выражения															
	Вес. %				Атомные %				Вес. %				Атомные %			
	С	Н	О	N	С	Н	О	N	С/Н	С/О	С/Н	Н/С	С/Н	С/О	С/Н	Н/С
I	52,25	3,92	41,31	2,52	39	35	23	2	13,32	1,26	20,73	0,07	1,11	1,69	19,5	0,89
Ia	45,35	3,85	48,7	2,09	35	35	28	1	11,77	0,93	21,69	0,08	1,00	1,25	17,5	1,00
II	47,46	5,44	44,67	2,43	32	49	17	2	8,72	1,06	19,53	0,11	0,65	1,88	16,0	1,53
III	52,37	3,79	40,84	3,00	40	34	23	2	13,81	1,28	17,45	0,07	1,17	1,73	20,0	0,85
IV(1,5 м)	53,88	3,39	39,28	3,45	43	32	23	2	15,89	1,37	15,61	0,06	1,34	1,86	21,2	0,74
IV(1 м)	54,28	3,79	38,82	3,11	44	36	17	2	14,32	1,39	17,45	0,07	1,22	2,58	22,0	0,82
V	51,43	4,02	41,82	2,73	39	36	23	2	12,79	1,22	18,83	0,08	1,08	1,69	19,5	0,92
VI	46,28	4,12	46,28	3,32	35	36	26	2	11,23	1,00	13,93	0,09	0,97	1,34	17,5	1,00
VII	53,07	3,28	40,67	2,98	42	31	25	2	16,17	1,30	17,80	0,06	1,35	1,68	21,0	0,73
VIII	52,09	4,31	41,28	2,32	39	37	22	1	12,08	1,26	22,45	0,08	1,05	1,77	39,0	0,94

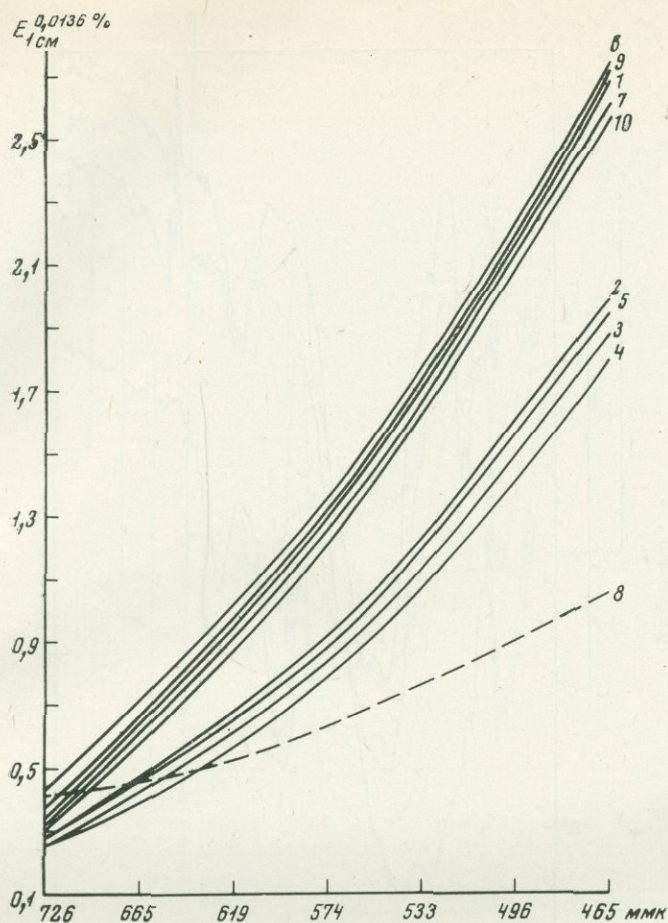


Рис. 2. Оптическая плотность гуминовых кислот погребенных почв разреза Белово
 Погребенные почвы: 1 — первая; 2 — первая «а»; 3 — вторая; 4 — третья; 5 — четвертая (1,5 м);
 6 — четвертая (1 м); 7 — пятая; 8 — шестая; 9 — седьмая; 10 — восьмая

отличаются гуминовые кислоты погребенных почв с фульватным типом гумуса (почвы первая с индексом «а», вторая, шестая, верхняя часть профиля четвертой). Повышенное содержание углерода (51,4—50,0%), бóльшая степень окисленности и бóльшая оптическая плотность ($E_1 = 1,79—2,72$) обнаруживаются в гуминовых кислотах погребенных почв с гуматным типом гумуса (почвы первая, третья, пятая, седьмая, восьмая, нижняя часть профиля четвертой). Наблюдаются также отличия оптических свойств гуминовых кислот в различных генетических горизонтах внутри одного погребенного почвенного профиля. В ряде случаев обнаруживается, что коэффициенты поглощения света уменьшаются вниз по профилю, что связано с ослаблением оптической плотности гуминовых кислот с глубиной.

Подобно современным в погребенных почвах разреза Белово в одних и тех же образцах почв в различных фракциях гуминовых кислот отмечаются некоторые различия оптических плотностей. Во всех исследованных погребенных почвах фракция 2 черных гуминовых кислот, связанных с кальцием, имеет наибольшую оптическую плотность; фракция 1 бурых гуминовых кислот, свободных и связанных с подвижными полоторными окислами, оптически менее плотная.

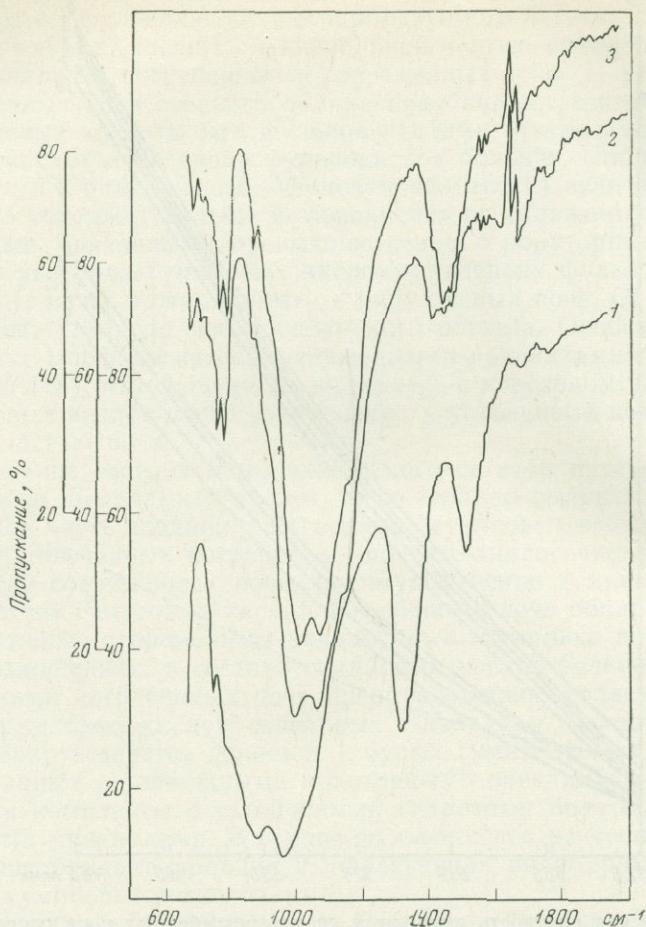


Рис. 3. ИК-спектры первой погребенной почвы
1 — 0,3 м; 2 — 0,9 м; 3 — 1,2 м

Применение ИК-спектрометрии позволило установить наличие важнейших атомных групп и типов связей в гумусовых веществах и минеральных компонентах погребенных почв. В области характеристических частот от 4000 до 400 $см^{-1}$ ИК-спектры поглощения различных погребенных почв имеют наряду с общими полосами поглощения для всех погребенных почв также полосы поглощения, характерные для отдельных почвенных типов: в гидроморфных почвах (почвы третья, шестая, седьмая, восьмая) повышена интенсивность полос поглощения при 910 $см^{-1}$, а также в области 1330 — 1450 $см^{-1}$, возможно, связанная с минералами полуторных окислов. В карбонатных почвах (почвы первая, пятая, нижняя часть профиля четвертой) четко выделяются полосы CO_3' в областях 870 — 875 $см^{-1}$ и 1430 — 1450 $см^{-1}$. Анализ ИК-спектров погребенных почв разреза Белово и сравнение их со спектрами поглощения современных почв показали наличие глубоких преобразований органо-минеральной почвенной массы, что проявляется в преобладании аморфной структуры, являющейся следствием, вероятно, как возраста почв, так и длительного периода нахождения их в ископаемом состоянии. Особенно ярко это проявляется при сопоставлении ИК-спектров первой и восьмой погребенных почв (рис. 3, 4).

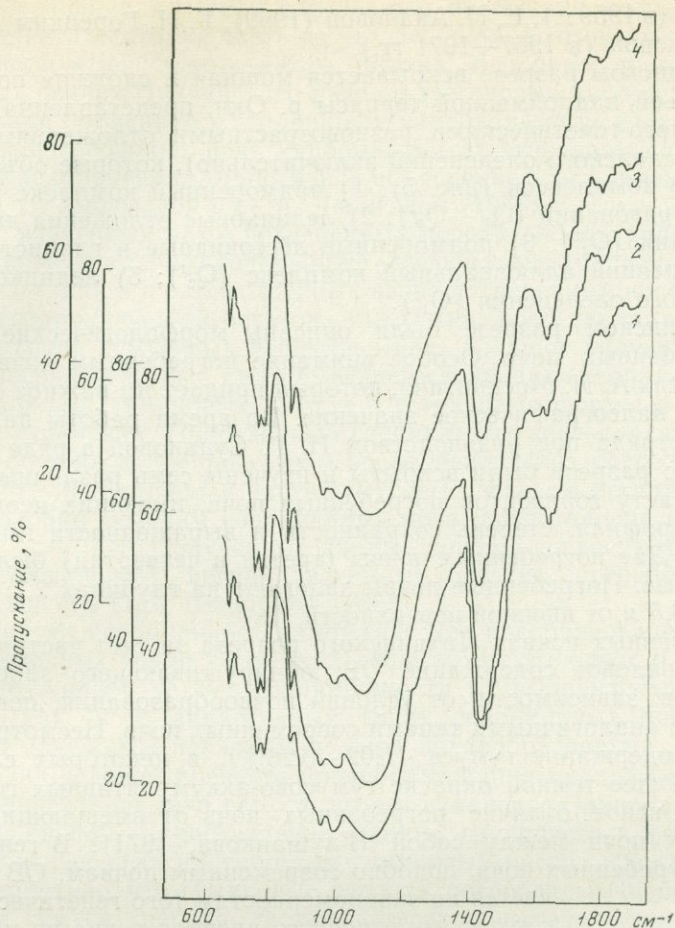


Рис. 4. ИК-спектры восьмой погребенной почвы
1 — 0,5 м; 2 — 1 м; 3 — 1,95 м; 4 — 2 м

Закономерности, установленные на основе изучения спектрофотометрических свойств погребенных почв, являются объективными диагностическими признаками при определении морфологических особенностей, наличия и степени выраженности тех или иных почвообразовательных процессов прошлых эпох плейстоцена. На основании изучения спектров отражения с применением спектрофотометрических коэффициентов удалось установить, что погребенные почвы, имеющие близкие показатели спектрофотометрических коэффициентов цветности, относительного поглощения света и т. п., формировались, вероятно, в сходных условиях.

Особенности органического вещества погребенных почв Лихвинского разреза

Лихвинский опорный разрез, расположенный на левом берегу р. Оки у г. Чекалина, изучался многими исследователями — Н. Н. Боголюбовым (в 1904 г.), В. Н. Сукачевым (1938 и др.), К. И. Лисицыным (в 1912—1913 гг.), Г. Ф. Мирчинком (в 1928 г.), В. С. Доктуровским (в 1930 г.), П. А. Никитиным (в 1931 г.), А. И. Москвитиным (в 1931—1970 гг.), К. К. Марковым (в 1939 г.), В. П. Гичуком (в 1946 и 1950 гг.),

К. А. Ушко (в 1959 г.), Е. Н. Анановой (1959), Г. Н. Горецким (в 1966 г.), Н. Г. Судаковой (в 1967—1971 гг.).

В Лихвинском разрезе вскрывается мощная и сложная по строению толща третьей надпойменной террасы р. Оки, представленная несколькими литолого-генетическими разновозрастными отложениями (от окского до валдайского оледенений включительно), которые объединяются в несколько комплексов (рис. 5): 1) надморенный комплекс разногенетических образований ($Q_2^3-Q_3^3$); 2) ледниковые отложения днепровского оледенения (Q_2^2); 3) подморенные лёссовидные и глинистые осадки (Q_2^2); 4) древний аллювиальный комплекс (Q_2^1); 5) ледниковые отложения окского оледенения (Q_1^2).

В Лихвинском разрезе были описаны морфологические признаки ряда погребенных почв. Особое внимание погребенным почвам уделяется в работах А. И. Москвитина, который придает им важное стратиграфическое и палеографическое значение. Во время работы палеогеографического отряда под руководством Н. Г. Судаковой в ряде расчисток Лихвинского разреза были вскрыты и изучены семь различных по генезису и возрасту горизонтов погребенных почв, имеющих неодинаковые мощности профиля, степень сохранности и выраженности генетических горизонтов. Две погребенные почвы (третья и четвертая) были обнаружены впервые. Погребенные почвы залегают на глубинах 2,7; 3,3; 6; 15; 16,5; 17 и 18,5 м от дневной поверхности.

В погребенных почвах Лихвинского разреза за счет частичной минерализации валовое содержание ОВ, обнаруживающего закономерные изменения в зависимости от условий почвообразования, понижено по сравнению с аналогичными типами современных почв. Несмотря на весьма малое содержание гумуса (1,02—0,26%), в некоторых случаях не соответствующее темной окраске гумусово-аккумулятивных горизонтов, намечается ясное отличие погребенных почв от вмещающих пород и погребенных почв между собой (Глушанкова, 1971). В генетическом профиле погребенных почв, подобно современным почвам, ОВ распределяется по закономерностям того генетического типа, к которому относится древняя почва по морфологическим признакам. Качественные изменения ОВ погребенных почв, обусловленные как вторичными явлениями, так и консервацией гумуса в процессе захоронения, проявляются в увеличении содержания группы гуминовых кислот за счет увеличения количества гуматов кальция и содержания углерода негидролизуемого остатка.

В составе гуминовых кислот исследованных погребенных почв преобладает фракция 2 черных гуминовых кислот в форме гуматов кальция. В значительно меньшем количестве обнаруживаются фракция 1 бурых гуминовых кислот, свободных и связанных с подвижными полуторными окислами, и фракция гуминовых кислот, образующих комплексы с устойчивыми гидратами полуторных окислов и глинистыми минералами. Меньшее содержание этих фракций в составе гуминовых кислот погребенных почв можно объяснить, по-видимому, переходом их в более устойчивое состояние, связанное с вторич-

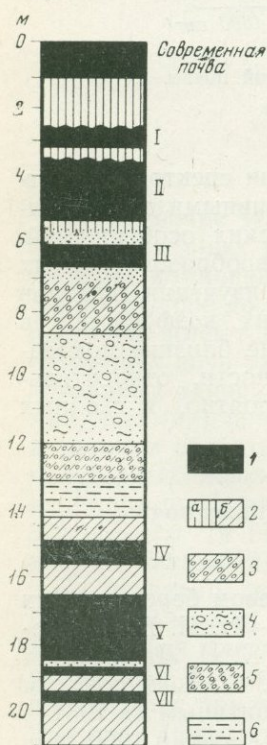


Рис. 5. Схема строения Лихвинского разреза

1 — современные и погребенные почвы (I—VII); 2 — суглинок: а — неслоистый, б — слоистый; 3 — суглинок валунный красный; 4 — песок; 5 — супесь валунная бурая; 6 — суглинок, супесь, песок, слоистые подморенные отложения

ными преобразованиями ОВ и длительным пребыванием его в ископаемом состоянии. Некоторая часть из них перешла, возможно, в состав гуматов кальция и негидролизуемого остатка. Вероятно, преобладание в погребенных почвах Лихвинского разреза гуминовых кислот в форме гуматов кальция объясняется вторичными изменениями за счет некоторого обогащения погребенных почв карбонатами из вышележащих лёссовых толщ после захоронения. Аналогичное объяснение этого явления имеется в работе Т. Д. Морозовой и О. А. Чичаговой (1968).

Во всех изученных нами погребенных почвах рассматриваемого разреза наблюдается высокое содержание углерода негидролизуемого остатка (60—85%), как и в рассмотренных выше погребенных почвах разреза Белово. Негидролизуемый остаток, или гумин, представляя одну из характерных групп гумусовых веществ, имеет большое значение при изучении погребенных почв в силу имеющегося предположения о переходе части подвижных гуминовых кислот в устойчивые формы в результате вторичных изменений. Проведенные специальные исследования негидролизуемого остатка доднепровских и последнепровских погребенных почв показали, что подавляющая часть гумусовых веществ негидролизуемого остатка, подобно гуминам современных почв, представлена гуминовыми кислотами (>70%). Полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований негидролизуемого остатка погребенных почв Т. Д. Морозовой и О. А. Чичаговой (1968).

Несмотря на несомненное диагенетическое преобразование ОВ, соотношение основных групп гумусовых веществ — гуминовых и фульвокислот — обнаруживает те же закономерности (с незначительными отклонениями), как и в аналогичных типах современных почв, являясь достаточно надежным показателем типа почвообразования.

Изменение условий древнего почвообразования проявляется не только в особенностях состава гумуса, но и в изменениях природы и свойств гуминовых кислот. Сопоставление данных группового и фракционного состава с оптическими плотностями гуминовых кислот и их элементным составом показало, что гуминовые кислоты погребенных почв с фульватым типом гумуса (первая, третья, четвертая, пятая, нижняя часть гумуса второй погребенной почвы) характеризуются меньшей оптической плотностью (коэффициенты поглощения света при длине волны 465 мкм колеблются в пределах 1,15—1,68), более низким содержанием углерода (44,7—45,3%), меньшей степенью окисленности по сравнению с гуминовыми кислотами, выделенными из второй погребенной почвы с гуматым типом гумуса (рис. 6). Для последних отмечаются более высокое содержание углерода (54,1%), значительная степень окисленности и высокая оптическая плотность (коэффициент поглощения света при длине волны 465 мкм равен 2,62); у аналогичного типа современных почв — чернозема коэффициент поглощения света равен 2,55 мкм. Фиксируются различия оптических свойств гуминовых кислот разных генетических горизонтов в пределах одних и тех же погребенных почвенных профилей: гумусовые горизонты, как правило, имеют наиболее сложно построенные молекулы гуминовых кислот, в нижних горизонтах отмечается упрощенное их строение. Аналогичная картина отмечалась нами и в погребенных почвах разреза Белово. Это объясняется, вероятно, уменьшением числа хромофорных групп с глубиной и переходом части их в состав гуминов. Подобно современным почвам в погребенных почвах Лихвинского разреза различные фракции гуминовых кислот отличаются оптическими плотностями: во всех исследованных погребенных почвах фракция черных гуминовых кислот, связанных с кальцием, оказывается более оптически плотной, чем фракция бурых гуминовых кислот, свободных и связанных с подвижными полуторными окислами. Подобно современным в погребенных почвах черные гуминовые кислоты имеют более сложное строение, чем бурые гуминовые кислоты.

Изучение спектрофотометрических свойств погребенных почв Лихвинского разреза показало, что спектральный состав излучений, отражаемых почвами, является одной из важнейших объективных характеристик, позволяющих судить о вещественном составе поверхности почвенных частиц, степени выраженности генетических горизонтов и основных процессов почвообразования, протекавших в этих почвах. Морфологически выраженная оглеенность четвертой (доднепровской) и

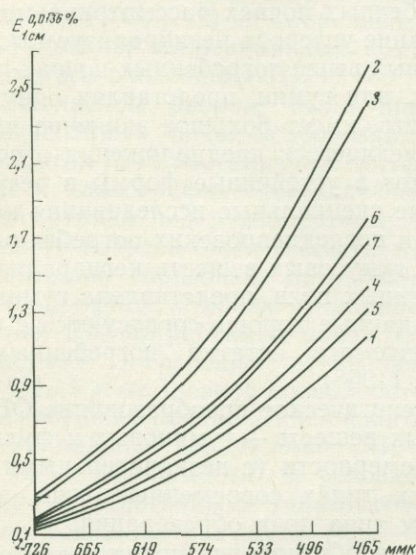


Рис. 6. Оптическая плотность гуминовых кислот погребенных почв Лихвинского разреза

Погребенные почвы:

- 1 — первая;
- 2 — вторая (0,2 м);
- 3 — вторая (0,4 м);
- 4 — вторая (0,7 м);
- 5 — третья;
- 6 — пятая (0,15 м);
- 7 — пятая (0,5 м)

третьей (последнепровской) погребенных почв, являющаяся следствием гидроморфных условий их образования, приводит к снижению спектрофотометрических коэффициентов цветности и тональности при росте коэффициента яркости.

Изучение особенностей гумусовых веществ различных погребенных почв Лихвинского разреза подтвердило и уточнило их диагностику по морфологическим признакам: наиболее древняя пятая погребенная почва обнаруживает черты сходства с современными почвами лесного типа почвообразования; четвертую погребенную почву, характеризующуюся наличием оглеения, можно отнести к ряду болотных почв; третья погребенная почва обнаруживает черты сходства с современной подзолистой почвой с признаками заболачивания и оглеения; сложный полигенетический профиль второй погребенной почвы образовался, вероятно, в две стадии — более раннюю подзолистую и более позднюю черноземовидную; первая погребенная почва по ряду признаков приближается к современной длительно-мерзлотно-таежной почве Средней Сибири.

Таким образом, исследование особенностей ОВ погребенных почв Лихвинского разреза является важным дополнительным методом по выявлению своеобразия палеогеографических обстановок прошлого. Эти данные вместе с геолого-геоморфологическими и палеонтологическими материалами, несомненно, играют существенную роль в определении геологического возраста, физико-географических условий времени аккумуляции разных литолого-генетических типов отложений этого поистине уникального разреза.

Палеогеографическое значение органического вещества погребенных почв

Изучение погребенных почв и их гумусовой составляющей представляет несомненный палеогеографический интерес. Являясь характерными памятниками прошлых эпох и представляя собой конечный результат длительного этапа почвообразования, погребенные почвы несут в себе признаки воздействия всего комплекса природных условий периода их формирования. Своеобразие физико-географической обстановки, определяющей общее направление процессов древнего почвообразования, в значительной степени находит отражение в характере гумусонакопления. Поэтому изучение особенностей ОВ играет существенную роль при выяснении многих вопросов генезиса погребенных почв.

На основании проанализированного и обобщенного фактического материала по изучению ОВ погребенных почв и вмещающих их отложений разрезов Белово и Лихвинского проследим условия образования погребенных почв, смену ландшафтной обстановки.

Палеогеографические условия времени формирования погребенных почв Приобского степного плато. В плейстоценовой истории Приобского степного плато отмечаются неодинаковые по продолжительности и различные по физико-географическим условиям перерывы в осадконакоплении, нашедшие отражение в серии горизонтов погребенных почв. На основании морфологических особенностей, состава и свойств ОВ, изученные погребенные почвы разреза Белово, в зависимости от ландшафтной ситуации времени их формирования, можно разделить на три генетические группы (снизу вверх): первая группа включает серию восьмой — пятой погребенных почв, формирование которых происходило в луговых ландшафтах поймы; вторая группа объединяет четвертую, третью, первую погребенные почвы, формировавшиеся в сухих и луговых степных ландшафтах водораздельных пространств: третья группа объединяет четвертую (верхнюю часть профиля), вторую, первую с индексом «а» погребенные почвы, образование которых происходило в лесостепных ландшафтах водораздельных равнин.

Формирование погребенных почв первой группы (восьмая — пятая) происходило, по-видимому, в условиях довольно ровной поверхности с обильной лугово-степной растительностью, периодического затопления поймы и близкого залегания уровня грунтовых вод. Ведущим процессом почвообразования этой группы был, вероятно, процесс гумусонакопления, результатом которого явился хорошо морфологически выраженный, мощный, интенсивно окрашенный (почти черный) гумусовый горизонт, по четкой и ровной границе переходящий в нижележащие горизонты с высоким содержанием ОВ (2,26—0,94%) гуматного состава ($C_{гум} : C_{ф} = 1,13—3,27$), более «химически зрелыми» молекулами гуминовых кислот (Бельчикова, Кононова, 1972), отличающихся значительной степенью обуглероженности и окисленности.

На заболоченных пониженных участках поймы формировались погребенные почвы болотного ряда (шестая погребенная почва), для которых характерны фульватный состав гумуса ($C_{гум} : C_{ф} = 0,17—0,41$), «менее зрелое» строение молекул гуминовых кислот. Погребенные почвы первой группы в силу особенностей природных условий их формирования и в результате, вероятно, вторичного преобразования характеризуются высоким содержанием углерода негидролизуемого остатка (75,5—87,1%), что фиксируется также обилием углистых остатков при микроморфологических исследованиях в шлифах.

Вторая группа погребенных почв (почвы четвертая, третья, первая) формировалась в условиях сухих и луговых степных ландшафтов водораздельных пространств. Почвы второй группы по ряду морфологических признаков отличаются от погребенных почв первой группы. Для них

характерны меньшая интенсивность окраски гумусового горизонта и переход его в нижележащие горизонты затеками. Наиболее длительный перерыв в осадконакоплении, о чем свидетельствует 5-метровая мощность профиля, связанный, по-видимому, с изменением общей климатической обстановки, способствовал образованию полигенетического профиля, с формированием мощного гумусового горизонта четвертой погребенной почвы. Неодинаковые условия почвообразования нашли отражение в своеобразии ОВ (его количества, состава, различной природы гуминовых кислот). Первый этап (нижняя и средняя части гумусового горизонта), характеризующийся благоприятными биоклиматическими условиями, выразился в интенсивном гумусонакоплении (1,64—0,82%) с ОВ гуматного состава ($C_{гум} : C_{ф} = 1,2—2,94$). Смена климатических условий в сторону некоторого похолодания и увлажнения, повлекшая за собой, вероятно, изменение растительного покрова, вызвала ослабление процесса гумусонакопления (0,71%) и способствовала образованию гумусовых веществ типа фульвокислот ($C_{гум} : C_{ф} = 0,58$).

Своеобразие ОВ четвертой погребенной почвы указывает на существование по крайней мере двух стадий почвообразования: более ранней черноземовидной и более поздней подзолистой. Третья погребенная почва, по всей вероятности, прошла длительный и сложный путь развития. В формировании ее отмечается луговая стадия, проявляющаяся в ряде морфологических признаков и спектрофотометрических свойств, наличии своеобразных характеристик ОВ (дисперсное ОВ в комплексе с полуторными окислами, при значительном участии гуминовых кислот, образующих комплексы с устойчивыми полуторными окислами и глинистыми минералами). На последующих этапах, возможно, при понижении уровня грунтовых вод и смене луговой растительности на степную почвообразование третьей погребенной почвы шло уже по степному типу. В условиях автоморфного ландшафта третья погребенная почва приобретает признаки сходства с современным обыкновенным черноземом: в составе ОВ фиксируется преобладание молекул гуминовых кислот, связанных с кальцием ($C_{гум} : C_{ф} = 1,47—2,78$).

Формирование первой погребенной почвы происходило, возможно, в условиях, близких к современным и приводящих к образованию «химически зрелых» гуминовых кислот ($C_{гум} : C_{ф} = 2,88$), в значительной степени обуглероженных и окисленных. По абсолютным значениям коэффициента поглощения света при длине волны 465 мкм первая погребенная почва ($E_4 = 2,63$) сходна с современным обыкновенным черноземом ($E_4 = 2,52$), что свидетельствует, вероятно, о подобии условий их образования.

Третья группа погребенных почв (почвы вторая, первая с индексом «а»), формирование которых происходило, по-видимому, в условиях лесостепного ландшафта, как по морфологическим особенностям, так и по своеобразию ОВ отличается от погребенных почв второй группы. Вторая погребенная почва с хорошо выраженным морфологическим профилем характеризуется наличием невысокого содержания гумуса (1,06—0,32%) фульватного состава ($C_{гум} : C_{ф} = 0,29—0,79$), менее «организованным» строением молекул гуминовых кислот. Отмеченные особенности ОВ второй погребенной почвы в сочетании со следами аллювиально-иллювиальных процессов позволяют предположить иной ее генезис по сравнению с погребенными почвами указанных групп. Слабая обуглероженность молекул гуминовых кислот и малая степень окисленности в сочетании с отмеченными особенностями ОВ позволяют провести аналогию с современной дерново-подзолистой почвой.

Формирование первой погребенной почвы с индексом «а» происходило, вероятно, в сходных условиях со второй погребенной почвой, т. е. в условиях лесостепи, о чем свидетельствуют основные характеристики ОВ (содержание, состав гумуса, природа и строение гуминовых кислот).

Эта почва от второй погребенной почвы отличается лишь меньшей мощностью и худшей морфологической выраженностью генетического профиля. Это объясняется либо менее длительным перерывом в осадконакоплении, либо наличием каких-то местных причин, ослабивших интенсивность почвообразования.

Подводя итог палеогеографическому анализу погребенных почв разреза Белово, необходимо сказать, что многократное образование почв, чередовавшееся с эпохами осадконакопления, с несомненностью свидетельствует о сложности и динамичности палеогеографического развития Приобского плато. Условия почвообразования не отличались постоянством. Изменения их были обусловлены главным образом климатическими условиями. Наряду с ними немаловажное значение имели и геолого-геоморфологические условия. Направления почвообразовательных процессов неоднократно менялись, что сказывалось на особенностях ОВ и, конечно, самих погребенных почв. В настоящее время далеко не все особенности древнего почвообразования расшифрованы, однако дальнейшее совершенствование методики и изучение новых разрезов с погребенными почвами позволило глубже осветить ряд палеогеографических и палеопедологических вопросов.

Палеогеографические условия времени формирования погребенных почв Лихвинского разреза. Особенности природной обстановки в среднем и верхнем плейстоцене на основании полученных нами материалов и учета данных других исследователей (Е. Н. Ананова, В. П. Гричук, А. И. Москвитин, К. А. Ушко, Н. Г. Судакова) представляются следующим образом. Климатические условия времени окского оледенения почти неизвестны. По мнению Е. Н. Анановой (1959), климат этой эпохи был холодным и сухим, не благоприятствовавшим как произрастанию лесов, так и развитию степной растительности. Аккумуляция древнеозерных отложений происходила в неодинаковых природных условиях. И. П. Герасимов и К. К. Марков (1939) предполагали несколько этапов смены климатических условий, выделяя холодную, теплую и повторную холодную фазы. В. П. Гричук (1950) отмечает для этой эпохи господство лесной растительности, характер которой не оставался неизменным.

На протяжении среднего и верхнего плейстоцена была неоднократная смена физико-географических и геоморфологических условий, приводивших к формированию различных погребенных почв, вскрытых в Лихвинском разрезе. Малое содержание ОВ в нижних погребенных почвах и, по-видимому, глубокая степень его минерализации не позволяют получить достоверные сведения об условиях образования почв, относимых А. И. Москвитиным к лихвинскому и борисовскому межледниковьям и рассматриваемых им в качестве свидетелей изменений климатической и вообще палеогеографической обстановки.

Формирование наиболее древней пятой погребенной почвы, вскрытой в верхней части суглинков древнеаллювиального комплекса и относимой А. И. Москвитиным к ивановскому межледниковью, происходило в условиях, вероятно, приводящих к образованию гумусовых веществ типа фульвокислот ($C_{гум} : C_{ф} = 0,44 - 0,71$), менее «химически зрелых» гуминовых кислот. Однако природные условия благоприятствовали достаточно сильному выветриванию почвенной массы и освобождению гидроокислов железа. Условия почвообразования пятой погребенной почвы обнаруживают черты сходства с условиями почвообразования современных почв лесного типа.

Четвертая погребенная почва, обнаруженная в толще подморенных суглинков, отличается маломощным оглеенным профилем и наличием фрагментов гумусового горизонта. Она имеет повышенное количество гумуса (0,6%) по сравнению с нижележащей пятой погребенной почвой (0,25%), но имеет сходный с ней фульфатный состав гумуса ($C_{гум} : C_{ф} = 0,78$) и низкую оптическую плотность гуминовых кислот. Эта почва

характеризуется наличием оглеения, что в сочетании с особенностями ОВ позволяет, по-видимому, отнести ее к ряду болотных почв, формирование которых происходило в условиях, близких к современным.

Третья погребенная почва характеризуется преобладанием низкомолекулярных соединений типа фульвокислот ($C_{гум} : C_{ф} = 0,33—0,71$) и «химически незрелых» молекул гуминовых кислот, что в сочетании с морфологическими особенностями позволяет сравнивать ее с современной подзолистой почвой с признаками заболачивания и оглеения. Обнаруженный в суглинках надморенного комплекса сложный полигенетический профиль второй погребенной почвы микулинского межледниковья отражает климатические колебания на протяжении длительного перерыва в осадконакоплении. Образование погребенной почвы происходило, по-видимому, в две стадии, отражающие смену биоклиматической обстановки в период межледниковья. Смена этих обстановок отразилась на морфологии и на характере ОВ — его содержании, качественном составе и природе гуминовых кислот.

Первая стадия почвообразования этой эпохи происходила, вероятно, под лесной растительностью. По данным А. А. Величко и Т. Д. Морозовой (1969), к этому времени относится формирование мощного почвенного покрова центральных районов Русской равнины в условиях умеренно теплого и менее континентального по сравнению с современным климата. Гумусовый горизонт этой стадии почвообразования, вероятно, не сохранился. Формирование почвы в микулинское межледниковье в начальные этапы протекало при развитии подзолистого процесса, что морфологически нашло отражение в ярко выраженном горизонте оподзоливания, сильно измененного мерзлотными процессами. Здесь наблюдаются фульватный состав гумуса ($C_{гум} : C_{ф} = 0,49—0,62$) и низкая оптическая плотность гуминовых кислот ($E_4 = 1,3$) в сочетании с их слабой обуглероженностью (45,3%) и окисленностью.

Более поздняя стадия формирования данной почвы характеризуется интенсивным гумусонакоплением, что обнаруживается по повышенному содержанию гумуса в верхней части профиля, его гуматному составу ($C_{гум} : C_{ф} = 1,4—2,87$) и наличию «химически зрелых» высокомолекулярных гуминовых кислот. Эти особенности позволяют отнести позднюю стадию формирования второй погребенной почвы к типу черноземных почв. Природные условия времени этой стадии развития хорошо согласуются с представлениями А. А. Величко и Т. Д. Морозовой (1969), характеризующих вторую стадию интенсивного почвообразования широким распространением в средней части Русской равнины мощных, сильно гумусированных, образовавшихся под травянистыми формациями черноземных или лугово-черноземных почв. В целом наши данные подтверждают ранее высказанное мнение Т. Д. Морозовой (1968) о стадийном развитии погребенных почв микулинского межледниковья.

Эпоха формирования более молодой первой погребенной почвы брянского времени отличалась, по-видимому, большим палеогеографическим своеобразием по сравнению с условиями образования как второй погребенной, так и современных почв. Особенности природных условий эпохи формирования первой погребенной почвы нашли отражение в своеобразных морфологических признаках, сильно измененных вторичными (возможно, мерзлотными) процессами, и в особенностях ОВ. По фульватному составу гумуса ($C_{гум} : C_{ф} = 0,19—0,5$) и наличию высокодисперсных гуминовых кислот при значительной величине негидролизуемого остатка она приближается к современной длительно-мерзлотно-таежной почве Средней Сибири (Морозова, Чичагова, 1968), особенности ОВ которой изучались Н. П. Бельчиковой (1966).

Приведенные материалы по разновозрастным погребенным почвам Лихвинского разреза, так же как и по разрезу Белово, выразительно свидетельствуют о неоднократных и существенных сменах условий поч-

вообразования, т. е. для разных эпох были характерны неодинаковые типы почв. Они служат важным дополнительным критерием как при стратиграфическом расчленении Лихвинского разреза и определении геологического возраста его горизонтов, так и при восстановлении физико-географических условий прошлых эпох.

Изучение погребенных почв, в том числе и их ОВ, уже сейчас позволяет говорить о том, что они способствовали выявлению неизвестных до сих пор особенностей палеогеографического развития района, прилегающего к Лихвинскому разрезу и даже всей Центральной части Русской равнины.

Выводы

Методические разработки, полевое и лабораторное изучение, а также обобщение всех полученных материалов позволяют сделать следующие выводы.

1. При изучении характера диагенетического преобразования ОВ погребенных почв и их исследования рекомендуется наряду с детальным макроморфологическим описанием погребенных почв и вмещающих их толщ следующий комплекс анализов:

а) определение общего содержания гумуса, его группового и фракционного состава, позволяющих установить характер распределения гумуса по профилю, соотношение углерода гуминовых кислот к углероду фульвокислот, а также формы связи с минеральной частью почвы;

б) определение оптической плотности гуминовых кислот в видимой и ультрафиолетовой частях спектра;

в) определение элементного состава гуминовых кислот и вычисление атомных отношений элементов;

г) определение молекулярных или ИК-спектров поглощения погребенных почв для выяснения атомных групп и типов связи гумусовых веществ и минеральных компонентов почвы;

д) определение спектрального состава отраженных излучений погребенных почв с последующим вычислением спектрофотометрических коэффициентов;

е) микроморфологическое описание погребенных почв для установления характера распределения гумуса и его связей с минеральной частью почв.

2. Выделение главных особенностей ОВ погребенных почв при обработке массового материала для сравнения их между собой и с современными почвами возможно на основе определения не всего комплекса анализов, а лишь некоторых наиболее важных показателей:

а) общего содержания гумуса и его группового состава;

б) оптической плотности гуминовых кислот в видимой и ультрафиолетовой областях спектра;

в) определение спектрофотометрических свойств погребенных почв.

3. Наиболее перспективным в методическом отношении для палеогеографических целей является изучение природы и свойств гуминовых кислот, которые, несмотря на значительное их диагенетическое преобразование, сохраняют основные особенности и разнообразие свойств, присущих различным типам современных почв. Это позволяет использовать их для определения основных направлений древнего почвообразования. Фульвокислоты, выделенные из различных погребенных почв, слабо отличаются по свойствам. Поэтому определение их элементного состава и оптических плотностей для диагностики погребенных почв нерационально. Необходимо лишь определение их общего содержания и соотношения с гуминовыми кислотами.

4. Особенности ОВ погребенных почв, проявляющиеся в различиях группового состава гумуса, элементного состава гуминовых кислот, оптических плотностей гуминовых кислот и в их определенных сочетаниях, в сопоставлении с макроморфологическими описаниями являются основой для выводов об условиях почвообразования прошлых эпох.

В результате исследования погребенных почв разрезов Белово и Лихвинского нами впервые были установлены черты сходства и различия ОВ погребенных и современных почв в этих разрезах.

1. Сходство и аналогичные закономерности проявляются в характере распределения гумуса по почвенному профилю, в соотношении групп гумусовых веществ и формах связи с минеральной частью почвы, природе и строении гуминовых кислот в сходных по морфологическому строению почвах.

2. Отличия находят отражение в пониженном валовом содержании гумуса и углерода в элементном составе гуминовых кислот, в повышенном содержании углерода негидролизуемого остатка, в преобладании в составе гуминовых кислот фракции 2 черных гуминовых кислот в форме гуматов кальция. Эти отличия связаны с вторичными преобразованиями ОВ.

3. Указанные различия и сходство ОВ погребенных почв с современными в изученных разрезах плейстоценовых отложений проявляются однотипно, т. е. сходные по морфологии погребенные почвы имеют близкое содержание и характер распределения гумуса по профилю, сходные групповой и фракционный состав, природу и строение гуминовых кислот. Это важное обстоятельство, на наш взгляд, является хорошим показателем пригодности применяемой методики в целях реконструкции палеогеографических условий и сравнения районов, расположенных в различных естественно-исторических обстановках.

4. Наибольшую ценность в этом отношении представляют сведения, полученные нами для «немых» в палеонтологическом отношении толщ и горизонтов погребенных почв разрезов Белово и Лихвинского, при выяснении плохо сохранившихся и слабо выраженных погребенных почвенных горизонтов (Лихвинский разрез) и при установлении отличий погребенных почв от вмещающих их рыхлых отложений.

В палеогеографическом аспекте мы считаем необходимым подчеркнуть следующее.

1. При изучении отложений разреза Белово выявлено, что условия почвообразования на Приобском степном плато в течение плейстоцена не отличались постоянством. Изменения их были обусловлены главным образом сменой общей климатической обстановки. Наряду с ними немаловажное значение имели и геолого-геоморфологические особенности. Формирование восьмой, седьмой, пятой погребенных почв происходило в условиях лугово-степного ландшафта с периодическим затоплением поймы и близкого залегания уровня грунтовых вод. На заболоченных пониженных участках поймы формировались погребенные почвы болотного ряда. Формирование мощного полигенетического профиля четвертой погребенной почвы происходило в условиях длительного перерыва в осадконакоплении, связанного с изменением общей климатической обстановки. Образование четвертой погребенной почвы происходило в две стадии: в первую — в условиях степного режима, во вторую — в лесных условиях. Третья погребенная почва прошла длительный и сложный путь развития, в формировании ее отмечается луговая стадия. Формирование второй и первой с индексом «а» погребенных почв происходило, по-видимому, в условиях лесостепного ландшафта. Формирование первой погребенной почвы происходило, возможно, в условиях, близких к современным.

2. В Лихвинском разрезе также отмечаются разнообразие природных условий и неоднократная смена особенностей формирования погреб-

бенных почв. Условия почвообразования пятой погребенной почвы обнаруживают, возможно, некоторые черты сходства с современными почвами лесного типа почвообразования. Четвертая погребенная почва развивалась, возможно, в условиях избыточного увлажнения и может быть отнесена к ряду болотных почв, формировавшихся в условиях, близких к современным. Третья погребенная почва по ряду признаков относится нами к подзолистым почвам со следами оглеения. Образование второй погребенной почвы происходило, вероятно, в две стадии, отражающие смену палеогеографической обстановки: более раннюю — лесную и более позднюю — степную. Первая погребенная почва по условиям почвообразования отличается большим своеобразием и формировалась при значительном участии криогенных процессов, приближаясь к современной длительно-мерзлотно-таежной почве Средней Сибири.

Использование на основе изучения ОВ погребенных почв и новейших отложений установленных закономерностей с данными других палеогеографических методов дает возможность восстанавливать общую направленность палеогеографических условий для значительного периода плейстоцена, что в конечном итоге послужит основой для стратиграфического расчленения изученных опорных разрезов.

Литература

- Адаменко О. М. Эоплейстоцен и нижний плейстоцен Южной Кулунды.— Тезисы докл. к Всесоюзному совещ. по изучен. четвертич. периода. Новосибирск, 1964.
- Ананова Е. Н. Флора типа «перигляциальной» из древнечетвертичных отложений Камы.— Проблемы ботаники, вып. 4, 1959.
- Ананова Е. Н. Новые данные о флоре Лихвинского межледниковья.— Бюлл. МОИП, отд. биол., т. XIX (6), 1964.
- Архипов С. А. Палеогеография Западно-Сибирской низменности в антропогенном периоде. Опыт составления палеогеографических карт.— В кн. «Основные проблемы изучения четвертичного периода». М., «Наука», 1965.
- Архипов С. А., Вотах М. Р., Казьмина Т. А. К стратиграфии четвертичных отложений Приобского плато.— В сб. «Неогеновые и четвертичные отложения Западной Сибири». М., «Наука», 1968.
- Бельчикова Н. П. Особенности природы гумусовых веществ таежных почв Средней Сибири, развивающихся на основных породах.— Почвоведение, 1966, № 10.
- Бельчикова Н. П., Кононова М. М. Электронные спектры поглощения гумусовых веществ почвы.— В сб. «Органическое вещество целинных и освоенных почв». М., «Наука», 1972.
- Болин Б. Круговорот углерода.— В сб. «Биосфера». М., «Мир», 1972.
- Величко А. А., Морозова Т. Д. Строение лесового толща Русской равнины.— Изв. АН СССР, серия геогр., 1969, № 4.
- Герасимов И. П., Марков К. К. Ледниковый период на территории СССР.— Труды Ин-та географии, вып. 33, 1939.
- Герасимов И. П. Погребенные почвы и их палеогеографическое значение.— Материалы совещ. по изучен. четвертич. периода, т. I. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Глазовская М. А. Погребенные почвы, методы их изучения, их палеогеографическое значение. Вопросы географии.— Сб. статей для XVIII Междунар. географ. конгр. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Глинка К. Д. Глубокопочвенные гумусовые образования и их генезис.— Почвоведение, 1916, № 1.
- Глушанкова Н. И. О составе гумуса погребенных почв Приобского степного плато в разрезе Белово.— Вестн. МГУ, серия геогр., 1971, № 3.
- Глушанкова Н. И. Особенности группового состава гумуса погребенных почв Лихвинского разреза.— Вестн. МГУ, серия геогр., 1971, № 5.
- Глушанкова Н. И., Аммосова Я. М. К методике изучения органического вещества погребенных почв.— Сб. Трудов молодых ученых геогр. ф-та МГУ. М., Изд-во МГУ, 1973.
- Гричук В. П. Растительность Русской равнины в нижне- и среднечетвертичное время.— Труды Ин-та географии, 46, 1950.
- Добродеев О. П., Глушанкова Н. И. Палеогеографическое значение состава гумуса погребенных почв и новейших отложений.— Вестн. МГУ, серия геогр., 1968, № 1.
- Зудин А. Н., Панычев В. А. Особенности разреза Приобского степного плато у с. Калистратиха.— В сб. «Неогеновые и четвертичные отложения Западной Сибири». М., «Наука», 1968.
- Ильин Р. С. К вопросу о генезисе гумусовых горизонтов южно-русского лёсса.— Русский почвовед, 1916, № 5—6.
- Ковда В. А., Якушевская И. В. Биомасса и гумусовая оболочка суши.— В сб. «Биосфера и ее ресурсы». М., «Наука», 1971.
- Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М., «Наука», 1963.

- Кононова М. М.* Проблемы органического вещества почвы на современном этапе.— В сб. «Органическое вещество целинных и освоённых почв». М., «Наука», 1972.
- Кухаренко Т. А.* Некоторые оптические свойства гуминовых кислот ископаемых углей.— Докл. АН СССР, 89, 1953, № 1.
- Лонг Г., Нелья С., Фавретто Л.* Значение геохимических исследований для реконструкции палеогеографии седиментационного бассейна.— В сб. «Органическая геохимия». М., «Недра», 1970.
- Малолетко А. М.* Палеогеография Предальтайской равнины в четвертичном периоде.— Труды комис. по изучен. четвертич. периода, 22, 1963.
- Мартынов В. А.* Верхнеплейстоценовые и четвертичные отложения южной части Западно-Сибирской низменности.— В кн. «Четвертичный период в Сибири». М., «Наука», 1966.
- Морозова Т. Д., Чичагова О. А.* Исследование гумуса ископаемых почв и их значение для палеогеографии.— Почвоведение, 1968, № 6.
- Москвитин А. И.* Опыт применения единой стратиграфической схемы к четвертичным отложениям Западной Сибири.— Труды ГИН, вып. 26, 1960.
- Москвитин А. И.* Стратиграфия плейстоцена европейской части СССР.— Труды ГИН, вып. 156, 1967.
- Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л.* Практикум по биохимии гумуса. М., изд-во МГУ, 1969.
- Пономарева В. В.* К методике изучения состава гумуса по схеме И. В. Тюрина.— Почвоведение, 1957, № 8.
- Православлев П. А.* Приобье Кулундинской степи.— В сб. «Материалы по геол. Зап.-Сиб. края, вып. 6». Томск, 1933.
- Ряпина В. Е.* О генезисе и стратиграфии четвертичных толщ степного плато Верхнего Приобья.— Бюлл. Комис. по изучен. четвертич. периода, 1962, № 6.
- Ряпина В. Е.* О погребенных почвах Верхнего Приобья.— Труды Комис. по изучен. четвертич. периода, 22, 1963.
- Седлецкий И. Д.* Почвообразование и углеобразование.— Проблемы советского почвоведения, 1936, № 1.
- Селяков С. Н., Зальцман И. Г.* Четвертичные погребенные почвы Приобского плато.— Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1959, № 1.
- Сукачев В. Н.* История растительности СССР во время плейстоцена.— В кн. «Растительность СССР», т. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1938.
- Тюрин И. В., Тюрина Е. И.* О составе гумуса в ископаемых почвах.— Почвоведение, 1940, № 2.
- Ушко К. А.* Лихвинский (Чекалинский) разрез межледниковых озерных отложений.— В кн. «Ледниковый период на территории европейской части СССР и Сибири». М., Изд-во МГУ, 1959.
- Чичагова О. А.* О составе гумуса погребенных почв разных типов почвообразования.— Географические сообщения, вып. 2, 1960.
- Шукина Е. Н.* Закономерности размещения четвертичных отложений и стратиграфия их на территории Алтая.— Труды ГИН, вып. 26, 1960.

М. И. Суббота, Я. А. Ходжакулиев, А. Ф. Романюк

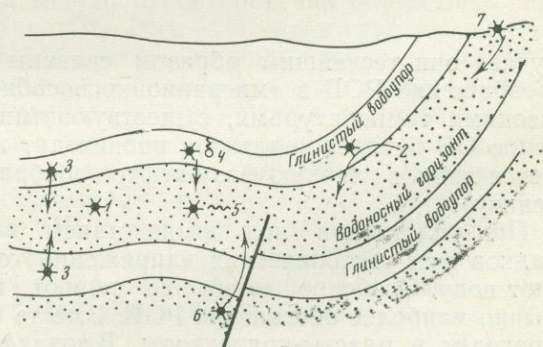
СВЯЗЬ РАСТВОРЕННОГО В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ И РАССЕЯННОГО В ПОРОДАХ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Растворенное органическое вещество (ОВ), обнаруживаемое в пластовых водах вокруг нефтяных и газовых залежей, месторождений углей и битуминозных сланцев, поступает в основном из этих залежей. Многочисленные исследования показали, что ореол рассеяния ОВ обычно не распространяется более 2—3 км по пласту и редко фиксируется на расстоянии до 5 км от контура залежей.

Растворенное ОВ, содержащееся в водах за пределами ореола рассеяния залежи, имеет более низкие концентрации и создает так называемый «фон». Рассеянное в водах ОВ может поступать из разных источников (рис. 1). Некоторое количество ОВ при благоприятных условиях может сохраниться в водоносном горизонте с иловыми водами (см. рис. 1, 1). В водах пласта-коллектора может раствориться «собственное» (седиментогенное) рассеянное в отложениях ОВ. Часть ОВ может быть выщелочена из водоупорных покрышек (см. рис. 1, 2).

Рис. 1. Источники поступления ОВ в пластовые воды

Звездочкой отмечены места образования миграционноспособного ОВ. Пояснения см. в тексте



Значительное количество ОВ поступает в пласт-коллектор из водоупорных толщ при их сжатии с «горными растворами» (см. рис. 1, 3) или выносятся из них с сжатыми газами (см. рис. 1, 4). Небольшое количество ОВ в водах непрерывно возобновляется в результате жизнедеятельности микроорганизмов (см. рис. 1, 5).

При межпластовых перетоках вод из нижележащих водоносных горизонтов в верхние переносится и растворенное ОВ (см. рис. 1, 6). Инфильтрационные воды (см. рис. 1, 7) приносят ОВ с поверхности в пласт.

В некоторых районах имеет значение принос ОВ с водами из глубоких зон земной коры и верхней мантии, осуществляемый в основном в периоды активных тектонических движений.

В зависимости от геологических условий в балансе растворенного ОВ преобладают компоненты разного происхождения. В большинстве

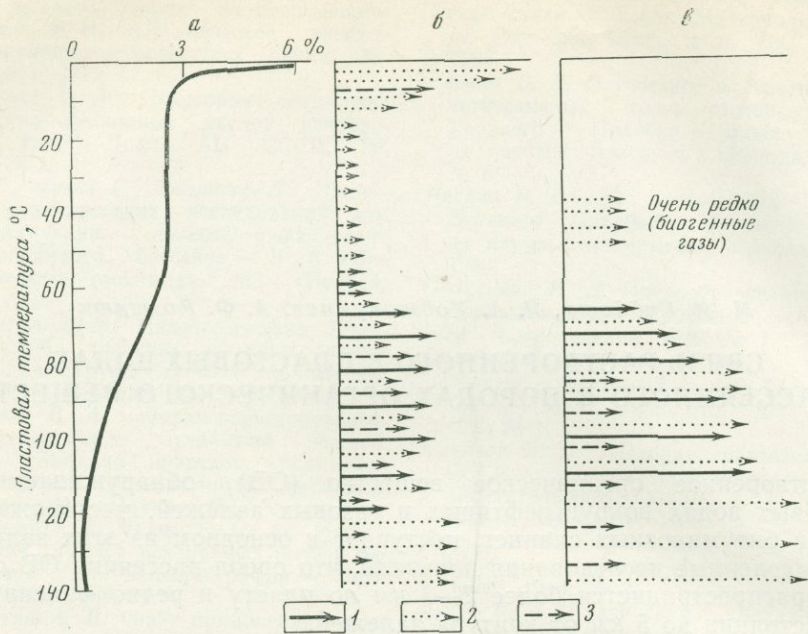


Рис. 2. Процесс образования миграционноспособных органических кислот и других органических соединений (УВ и углеводородных газов) из РОВ при погружении осадков в зону высоких температур

а — теоретическая кривая уменьшения количества РОВ в процессе диагенеза и катагенеза; *б* — образование миграционноспособных УВ, органических кислот и других ОВ и газов за счет переработки РОВ; *в* — возможности накопления миграционноспособных ОВ, нефти и газа в водоносных горизонтах (и в залежах) при перекрытии осадка новыми толщами пород

1 — УВ нефти; 2 — углеводородные газы; 3 — органические кислоты и другие растворимые в водах ОВ

случаев они теснейшим образом связаны с рассеянным ОВ (РОВ). Превращение РОВ в «миграционноспособное» состояние стимулируется высокими температурами, существующими на глубинах 1500—3000 м. Вынос ОВ в пласт-коллектор происходит неравномерно и резко усиливается лишь в главную фазу нефтегазообразования (ГФН, по Н. Б. Вассовичу).

При уплотнении под воздействием веса накапливающихся выше осадков или тектонических напряжений горные породы постепенно теряют воду. Особенно много ее теряют глинистые породы, которые обычно наиболее обогащены РОВ. Вместе с водой и газами ОВ из глин переходит в пласты-коллекторы. В водах водоносных пластов растворены разные компоненты ОВ, среди которых преобладают органические кислоты. Углеводороды (УВ) занимают подчиненное место. Известно, что органические кислоты являются менее стойкими соединениями, чем УВ. Органические кислоты (особенно жирные) относительно легко преобразуются в УВ. Имеется многочисленная литература, доказывающая данное положение. Исходя из этого можно предположить, что наличие в пластовых водах повышенного количества жирных кислот должно свидетельствовать о продолжающемся в настоящее время процесс выноса ОВ из уплотняющихся глинистых и других пород в пористые коллекторы.

На рис. 2 приведена схема образования миграционноспособных ОВ из РОВ пород в процессе постепенного погружения осадков в зону высоких температур. Показаны теоретическая кривая уменьшения количества РОВ в процессе диагенеза и катагенеза в результате миграции,

время эмиграции подвижных (растворимых в воде и газах) ОВ в коллекторы и их накопления в залежи.

По данным В. М. Швеца (1971а, б), в ряде районов распределение $C_{\text{орг. нелет}}$ характеризуется уменьшением количества $C_{\text{орг}}$ в водах от молодых осадков к древним. Например, в палеозое в пластовых водах содержится в среднем 2,6 мг/л $C_{\text{орг. нелет}}$, в мелу — 4,2, в палеогене — 8,3 и в неогене 14,4 мг/л. Это объясняется тем, что в исследуемом В. М. Швецом районе в палеозойских отложениях процесс преобразования и выноса в коллекторы ОВ в основном затух из-за стабильного положения платформы длительное геологическое время.

Это положение подтверждается на примере молодой Туранской платформы, занятой Каракумским гидрогеологическим бассейном. Здесь в водах юрских отложений, наиболее глубоко погруженных, отмечаются максимальные концентрации органического углерода (хлороформенного — $C_{\text{орг. хл}}$), равного в среднем 3—5 мг/л. В водах более молодых нижнемеловых отложений концентрация $C_{\text{орг. хл}}$ уменьшается до 2—4 мг/л, а в верхнемеловых составляет 1,5—3 мг/л. Объясняется это тем, что юрские и отчасти нижнемеловые отложения погружены в зону наиболее благоприятных температур для преобразования ранее инертного ОВ в его миграционноспособные формы.

Исследования, выполненные авторами (совместно с О. П. Абрамовой) в Каракумском гидрогеологическом бассейне, позволили выявить относительно высокий «органический фон» растворенных компонентов в юрских и отчасти в неокон-аптских водоносных комплексах, подтверждающих широко идущие процессы современного преобразования РОВ пород.

Таким образом, ОВ («фоновые» концентрации), обнаруживаемое в пластовых водах, во многих случаях является индикатором идущих процессов преобразования ОВ в исследуемых пластах.

Известно, что в истории Земли состав ОВ значительно менялся, а условия его преобразования претерпели еще большие изменения.

Однако, несмотря на это, можно ориентировочно определить современную степень преобразования ОВ. Известно, что в глубоко погруженных осадочных породах преобразование ОВ идет под воздействием высокой температуры и каталитических свойств пород (если не считать воздействия радиоактивного распада и др.). Если подвергнуть керн породы с ОВ воздействию более высоких температур при соответствующих давлениях, равных пластовым, можно получить дополнительное количество миграционноспособных ОВ и газов. Эти дополнительные новообразованные подвижные ОВ будут мерой, дающей представление о степени термокаталитического преобразования ОВ, о количестве ОВ и других ОВ, мигрировавших в пласты-коллекторы. Чем меньше миграционноспособного вещества будет выделено, тем выше степень его каталитического преобразования.

ОВ, растворенное в пластовых водах нефтегазоносных бассейнов, находится в тесном «динамико-геохимическом равновесии», с одной стороны, с РОВ пород, с другой — с залежами УВ. Растворенное в водах ОВ и растворенные газы являются индикаторами процессов концентрирования ОВ в недрах или его рассеивания.

Пласты-коллекторы, заполненные движущимися водами, являются главными артериями переноса ОВ и его полями концентрации. В одних случаях воды выносят растворенное ОВ на дневную поверхность и оно вновь возвращается в повседневный круговорот вещества. Если концентрации ОВ в пластовых водах достигают величин, близких к пределу их растворимости в воде, что происходит при понижении температуры и давления, ОВ в виде УВ будет выделяться в свободную фазу.

На величину фона ОВ в пластовых водах сильно влияют структурные особенности района. Концентрация ОВ в пластовых водах умень-

шается при внедрении вглубь инфильтрационных вод с поверхности. Все это свидетельствует о том, что органическую гидрогеохимию (по А. А. Карцеву и В. М. Швецу) необходимо изучать в комплексе с геологическими науками.

Изучение водорастворенного ОВ представляет не меньший научный и практический интерес, чем изучение рассеянного в породах ОВ. В настоящее время необходимо в первую очередь: 1) изучить растворимость разных компонентов ОВ в водах с разной минерализацией при температурах от 20 до 200°С при различных давлениях; 2) изучить летучие с паром органические (жирные) кислоты, часто составляющие преобладающую массу ОВ в водах; 3) изучить состав индивидуальных компонентов ОВ; 4) подвести баланс компонентов ОВ в водах и породах; 5) экспериментально показать условия, благоприятствующие выделению ОВ из водяного раствора в свободную фазу; 6) изучить процессы взаимопревращения разных компонентов растворенного ОВ, в первую очередь углеводородных и близких к ним соединений.

Литература

- Барс Е. А., Коган С. С.* Органическое вещество подземных вод нефтегазоносных областей (методика анализа и интерпретации). М., «Недра», 1965.
- Карцев А. А.* Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969.
- Романюк А. Ф., Ярош Е. Н., Суббота М. И., Третяк О. В.* Закономерности распределения нафтеновых кислот в подземных водах третичных отложений Предкарпатского прогиба.— Тезисы докл. семинара «Методы и направления исследования органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей». М., изд. Центр. и Моск. правлен. НТО нефт. и газ. пром., 1972.
- Суббота М. И., Ходжакулиев Я. А., Абрамова О. П.* О происхождении органического вещества пластовых вод.— Тезисы докл. семинара «Методы и направления исследования органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей». М., Изд. Центр. и Моск. правлен. НТО нефт. и газ. пром., 1972.
- Швец В. М.* Содержание и распределение органических веществ в подземных водах.— Докл. АН СССР, 201, 1971а, № 2.
- Швец В. М.* К геохимии органических веществ подземных вод.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 1971б, № 5.
- Швец В. М.* Об органическом веществе в подземных водах месторождений нефти и газа.— Геология нефти и газа, 1972а, № 4.
- Швец В. М.* Органические вещества подземных вод. Автореф. докт. дисс. М., 1972б.
- Ходжакулиев Я. А., Суббота М. И., Абрамова О. П.* Водорастворенное органическое вещество и его нефтегазопоисковое значение. Ашхабад, «Статистика», 1972.
- Ходжакулиев Я. А., Абрамова О. П., Суббота М. И.* Главнейшие закономерности распределения $S_{орг-хл}$ в водах мезозойских отложений Каракумского гидрогеологического бассейна.— Тезисы докл. семинара «Методы и направления исследования органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей». М., изд. Центр. и Моск. правлен. НТО нефт. и газ. пром., 1972.

Н. Б. Вассоевич, Ю. И. Корчагина, О. В. Барташевич

РАССЕЯННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ГЛАВНОЙ ЗОНЕ НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ

Многолетние исследования состава рассеянного органического вещества (РОВ) третичных отложений в Западно-Кубанском прогибе, проводимые на кафедре горючих ископаемых МГУ, позволили уточнить условия образования углеводородов (УВ) в момент катагенетического преобразования органического вещества (ОВ) в осадочных породах (Вассоевич и др., 1971, 1973; Корчагина, 1973).

На тщательно подобранном каменном материале, отвечающем принципу «*ceteris paribus*» было показано, что в процессе погружения пород в область повышенных температур в недрах на этапе, соответствующем началу среднего катагенеза, ОВ претерпевает качественный скачок — усиливается его бутиминизация и генерация газообразных и жидких (низко- и высококипящих) УВ. Этот важный этап в развитии длительного процесса нефтеобразования получил название главной фазы нефтеобразования (ГФН). Начало фазы фиксируется в породах, погружившихся до 1,5—2 км или несколько больше, где температура достигает 60° С и более (Вассоевич и др., 1969). Работы, осуществляемые на других природных объектах (Западно-Сибирская низменность, Волго-Уральская область, Парижский бассейн и др.), приводили исследователей к выводу, что именно в таких или близких условиях сапропелевое ОВ начинает генерировать УВ, в том числе те, которые типичны для бензиновой части нефти.

Современные физические и химические методы исследования позволяют заметить коренную перестройку молекулярной структуры ОВ пород, начинающуюся при вступлении их в главную зону нефтеобразования (ГЗН). Характерными показателями превращений ОВ служат битумоидные коэффициенты β^{XB} и $\beta^{ДСББ}$, параметр χ , равный отношению ХБ/ДСББ, содержание в породе и элементный состав хлороформенного битумоида (ХБ), дополнительно извлеченного спиртобензольного битумоида (ДСББ) и нерастворимой части ОВ, групповой состав УВ и др.

Активное внедрение физических методов исследования в практику работ по изучению состава рассеянного ОВ пород расширяет наши возможности в познании его природы. Весьма ценную информацию дает изучение индивидуального состава УВ методами газовой хроматографии и масс-спектрометрии. В настоящее время (Былина и др., 1969) успешно применяется, для установления структурных различий сложных органических соединений (исследование которых химическими методами чрезвычайно трудоемко), метод электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР). Сущность метода заключается в том, что анализируемый образец весом не менее 10 мг помещается в сильное магнитное поле, где находится под воздействием сверхвысокочастотной энергии генератора. Парамагнитные центры (неспаренные электроны), находящиеся

в структуре вещества, поглощают сверхчастотную энергию, количество которой находится в прямой зависимости от количества парамагнитных центров (КПЦ). Спектр ЭПР имеет вид одиночного сигнала, характеризующегося амплитудой и шириной. По эталону, в котором заведомо известно КПЦ, определяется величина ПЦ на 1 г анализируемого вещества. Концентрация ПЦ в веществе зависит от его состава и возрастает по мере его усложнения. В ряду: битуминозные компоненты — гуминовые кислоты — нерастворимое ОВ максимальным содержанием ПЦ обладают последние; в групповом составе ХБ аналогичная закономерность прослеживается от масляной фракции к смолам и асфальтенам; в экстрактах битумоида — от ХБ (А) к дополнительно извлеченному и более кислому по составу спиртобензольному «А».

В данной работе использованы значения КПЦ, полученные из фракций рассеянного органического вещества (РОВ) осадочных пород: нерастворимого ОВ, спиртобензольного битумоида «А», спиртобензольных смол в ХБ (А), т. е. тех веществ, которые обладают наибольшим сигналом ЭПР.

Объектом исследования послужили породы кумской (верхний эоцен) и майкопской (миоцен-олигоцен) свит, развитые в южной части Западно-Кубанского прогиба. Полученный экспериментальный материал и соответствующие пересчетные коэффициенты приведены на рис. 1 и 2.

Для выяснения генетического типа исходного ОВ в породах и степени его превращенности в процессе катагенеза Н. П. Фадеева исследовала методами углепетрографии нерастворимую часть ОВ. Выяснилось, что основная масса ОВ в породах майкопских отложений представлена двумя типами: сапропелевым (чистым коллоальгинитом) и смешанным — гумусово-сапропелевым. В кумских породах гумусовый материал практически не играл никакой роли и основная масса представлена коллоальгинитом. Под микроскопом последний выглядит как бесструктурное однородное вещество с зернистой поверхностью желтого цвета, с коричневым оттенком в проходящем свете, серым — в отраженном.

Органическое вещество кумских и майкопских пород характеризуется следующим элементным составом: С=60—73,8%, Н=6,1—7,3%. В отдельных прослоях майкопских пород присутствует ОВ класса гумито-сапропелитов С=61—74,7% и Н=4,1—5,9%.

Качественные изменения ОВ (увеличение доли восстановленных и сокращение доли кислых компонентов) в ГФН сопряжены с внутренней перестройкой структуры РОВ, что подтверждается химическими и физическими исследованиями отдельных групп ОВ.

По данным показателя преломления коллоальгинита, изменяющегося с глубиной погружения пород от 1,648 до 1,802, изученные отложения достигли на глубине около 2 км бурогоугольного этапа, а на глубине 4—5 км — подэтапа жирных углей (Ж). Количество ОВ в исследованных породах в 2 раза превышает кларковое и несколько снижается с глубиной: в интервале 1,9—3 км оно изменяется от 0,6 до 6,4% (в среднем 2,4% для 27 образцов), а в интервале 3—5 км колеблется от 0,5 до 3,3% (в среднем 1,5% для 17 образцов).

Битуминозные компоненты, растворимые в нейтральных и полярных растворителях (хлороформ и спиртобензол), находятся в обратной зависимости по отношению друг к другу (см. рис. 1, 2). Если роль ХБ в балансе ОВ с глубиной увеличивается, то роль ДСББ, наоборот, уменьшается. На бурогоугольной стадии углефикации доля ХБ в ОВ составляет около 3%, а ДСББ — 5,5—7%. В ГЗН, т. е. в зоне, где ОВ находится на этапах Д—Г и Ж, битуминозные коэффициенты соответственно меняются: $\beta^{ХБ}$ до 18%, $\beta^{ДСББ}=1,2-2\%$. То же можно сказать и о смолах: содержание более нейтральных бензольных смол относительно повышается, а кислых спиртобензольных — уменьшается, в итоге их отношение увеличивается от 0,4 до 1,2 (см. рис. 2).

Рис. 1. Эволюция РОВ
в процессе катагенеза

- 1 — майкопские отложения;
- 2 — кумские отложения;
- 3 — экстремальные значения;
- 4 — средняя показателей, проведенная по методу наименьших квадратов;
- 5 — начало главной фазы нефтеобразования

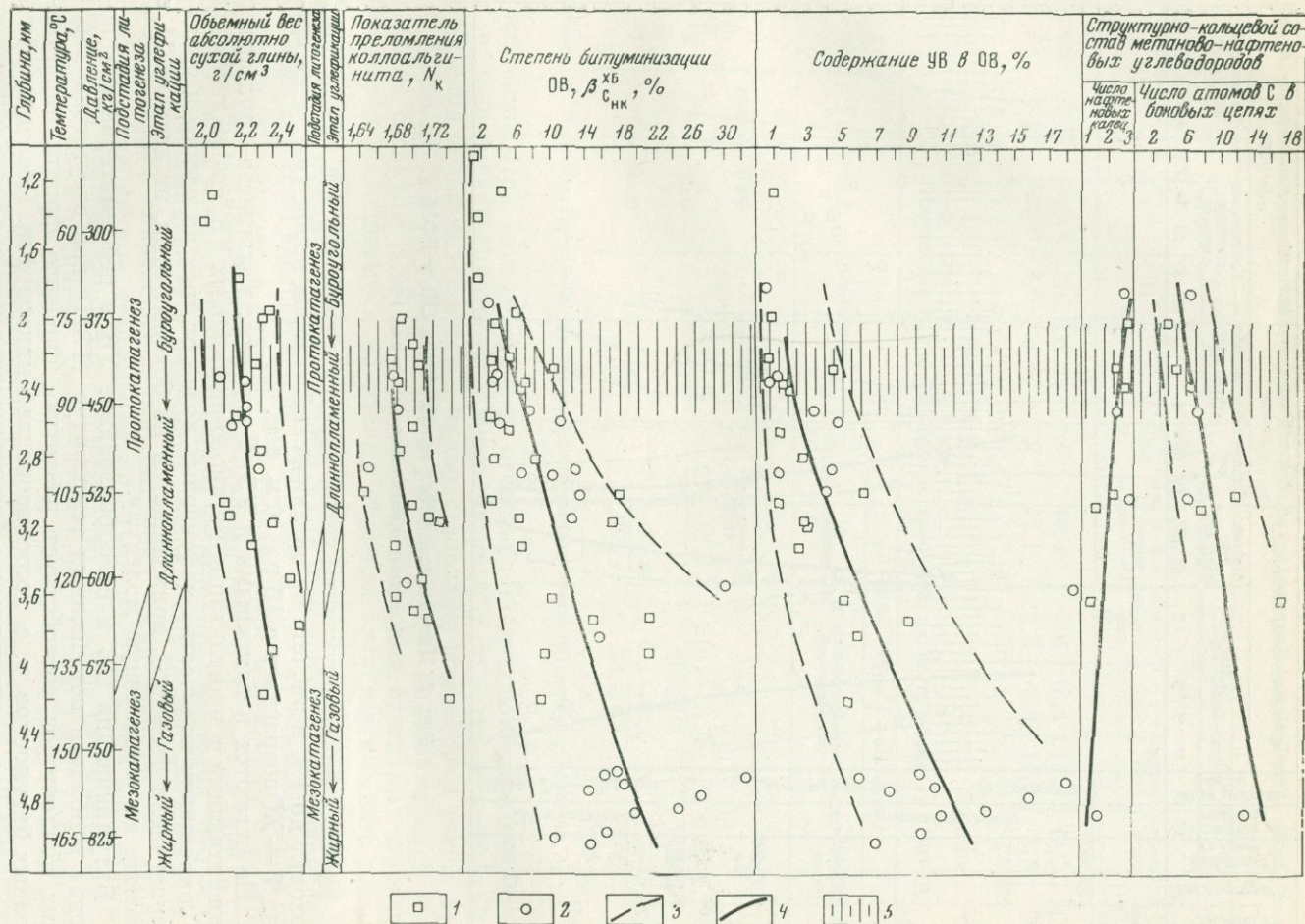


Таблица 1

Состав спиртобензольного битумоида «С» в породах кумской свиты Западно-Кубанского прогиба

Глубина отбора образцов, м	Элементный состав, %			Отношение С/Н	Групповой состав, %					
	С	Н	О+N+S		Нерастворимые в хлороформе компоненты	Смолы			Асфальтены	Асфальтогенные кислоты
						петролейно-эфирные	бензольные	спиртобензольные		
1907—2300	61,14	7,63	31,23	8,0	19,4	3,4	16,1	12,5	12,3	36,4
2359—3590	52,38	6,03	41,59	8,7	68,1	1,3	2,2	11,2	8,6	8,7

Таблица 2

Изменение ПЦ в ОВ пород с глубиной их погружения

Зона	Глубина, м	Температура, °С	КПЦ, 10 ¹⁷ на 1 г вещества		
			Нерастворимое ОВ	Спиртобензольный битумоид «А»	Спиртобензольные смолы
1	1300—2000	45—90	4,3—7,7	—	—
			6,0(2)		
2	2000—3100	105—110	9,6—38,3	0,8—31,0	0,6—1,2
			16,1(11)		
3	3100—5000	110—165	13,3—64,7	6,4—46,8	1,5—5,5
			31,9(8)		

Примечание. В знаменателе указаны средние значения; в скобках—число объединенных образцов.

катагенеза. При этом совершенно отчетливо наблюдаются «покисление», т. е. обогащение спиртобензольного битумоида «С» гетероэлементами, и переход большей его части в малорастворимые компоненты (табл. 1).

Перестройка структуры РОВ в ГЗН наглядно подтверждается различным сигналом ЭПР. Замеры, выполненные для отдельных фракций ОВ пород, находящегося на разных ступенях катагенетического преобразования, показали увеличение конденсированности ОВ в породах по мере их погружения. Максимальное КПЦ отмечается во всех фракциях ОВ для наиболее прогретой зоны (см. табл. 2, рис. 2). Это тем более интересно, что именно в данной зоне присутствует в основном паравтохтонный битумоид. Резкий количественный скачок в содержании КПЦ совпадает с качественным изменением исследуемого вещества. Эти изменения прослеживаются в различных группах ОВ пород: нерастворимая часть, кислый спиртобензольный битумоид, спиртобензольные смолы. Растворимые кислые компоненты ОВ уплотняются и перестраиваются несколько раньше, чем нерастворимые, что позволяет рассматривать их как один из источников новообразующихся УВ в ГЗН (Корчагина, 1973).

Таким образом, проведенное исследование показало, что под влиянием температуры недр в период ГФН происходит коренная перестройка структуры РОВ, диспропорционирование в нем водорода, приводящее к количественным и качественным изменениям его основных групп в балансе.

1. Повышается содержание восстановленного битумоида ($\beta^{XB}_{СНК}$), масел (η_1), УВ ($\mu_{2,3}$) и сокращается количество кислого битумоида ($\beta^{ДСВБ}_{СНК}$), кислых смол.

2. Максимальная битуминизация ОВ (и образование УВ) происходит на стадии среднего катагенеза (угли марок Г, Ж), когда образуются

низкокипящие УВ, а среди высококипящих — преимущественно метано-нафтеновые УВ с наименьшим числом нафтенных колец в молекуле, а в структурах sobretudo сингенетичных метано-нафтенных УВ — их дециклизация и алифатизация.

3. В начале ГЗН (глубины 1500—2000 м) в процессах образования УВ активно участвуют сингенетичные кислые битуминозные компоненты (спиртобензольный битумоид «А», «С» и пр.). Нерастворимая часть ОВ пород вступает в фазу нефтеобразования несколько позже и требует более жестких термобарических условий (угли марок Г, Ж).

4. Образование УВ из РОВ пород в ГЗН сопряжено с перестройкой молекул, входящих в смолы, битумоид, нерастворимую часть РОВ, вследствие чего повышается их конденсированность, что фиксируется по изменению количества ПЦ в веществе.

Литература

- Былина Э. А., Родионова К. Ф., Чуткерашвили С. Е., Четверикова О. П., Пентина Т. Ю. Электронный парамагнитный резонанс в узких фракциях органического вещества осадочных пород.— Труды ВНИГНИ, вып. 68, 1969.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Чернышев В. В. Главная фаза нефтеобразования.— Вестн. МГУ, серия геол., 1969, № 6.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Гладкова Е. Г., Дымова Н. Л., Аль-Шайбани Х., Чернышов В. В., Фадеева Н. П. Проявление главной фазы нефтеобразования в майкопских отложениях Западно-Кубанского прогиба.— «Нефтегазовая геология и геофизика», 1971, № 2.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Гербер М. И., Митюшин Н. В., Орлова В. С., Фадеева Н. П. Особенности состава рассеянного органического вещества и его углеводородных компонентов в глинистых толщах, бедных коллекторами.— Изв. АН СССР, серия геол., 1973, № 4.
- Корчагина Ю. И. Органическое вещество осадочных пород в процессе катагенеза.— В сб. «Современные проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых». М., «Наука», 1973.

Н. В. Лопатин, С. Л. Зубайраев

ПЛАСТЫ УГЛЯ И РАССЕЯННЫЕ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ УГОЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ — ВЕРОЯТНЫЙ ИСТОЧНИК НЕКОТОРЫХ ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Результаты недавних газонефтепоисковых работ в пермских отложениях акватории Северного моря и в угленосных породах мела и юры Западно-Сибирского мегабассейна привлекли внимание многих исследователей. Ряд ученых высказывает предположение, что обнаруженные здесь месторождения газа в значительной мере своим происхождением обязаны каменным углям и угольному детриту. Но единства в этом мнении нет, так как до сих пор не дан удовлетворительный, аргументированный на строгой количественной основе ответ на два принципиальных вопроса: каковы, во-первых, масштабы газообразования в процессе углефикации и, во-вторых, как объяснить предполагаемую весомость газоматеринского вклада углей?

В связи с этим мы только прикоснемся к указанным аспектам, попытавшись в какой-то степени их проанализировать. Кратко будут рассмотрены следующие вопросы:

- 1) молекулярная структура и реакции газоотделения;
- 2) эксперименты по искусственной углефикации;
- 3) газообразование в процессе естественной углефикации в Мюнстере и других районах;
- 4) субкларки углей и рассеянного органического вещества (РОВ);
- 5) соотношения между угленосностью и газоносностью в различных осадочных бассейнах.

Элементарная структурная единица угля построена из ароматического ядра, валентно связанного с окружающими его гидрoarоматическими, гетероциклическими и алифатическими группами атомов, рассматриваемыми в качестве боковых радикалов. С ядром и боковыми радикалами связаны функциональные группы $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OCH}_3$.

Согласно М. и Р. Тайхмюллер (1971), ароматические группировки в каменных углях низких марок еще невелики. К ним присоединены длинные цепи и мостиковые группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_3$, обогащенные кислородом и водородом. С повышением температуры эти группы постепенно отщепляются: сначала выделяются преимущественно CO_2 и H_2O , а затем все большее количество CH_4 . Одновременно увеличиваются размеры ароматических группировок (около 35% V^r). В конце газового этапа углефикации ($V^r=30\%$) интенсивно выделяется водород в виде CH_4 и резко уменьшается процент водородных связей. На коксовой стадии ($V^r=22\%$) межмолекулярные расстояния особенно малы, поскольку громоздкие мостиковые группы и цепи в значительной степени деградированы и разорваны.

Макромолекулы антрацита состоят из ароматических слоев, соединенных короткими жесткими молекулярными связями, ориентированы

вдоль плоскости напластования и потому дают дифракционную картину, сходную с таковой графита.

Преобразование угольного вещества можно уподобить гомогенным химическим реакциям первого порядка, а ничтожно малая скорость реакций углефикации определяет их термодинамически равновесный характер (Касаточкин, 1969). Внешне эти реакции проявляются в эмиграции реакционноспособных веществ из угольного пласта в виде газов (метан, тяжелые УВ, CO_2 , H_2S , N_2) и воды.

Обычно в газообразных продуктах реакций углефикации преобладает метан. Тяжелые УВ в большинстве случаев наблюдаются в малых концентрациях, менее 1%.

Каменный уголь мы, вслед за Юнтгеном и Карвайлем (Jüntgen, Karweil, 1966), рассматриваем как смесь *инертных* в химическом отношении, богатых углеродом, и *активных*, богатых водородом, составных частей. Инертные части образовались преимущественно за счет лигнина и целлюлозы растений, это витринитовая группа мацералов. Образованию активной экзинитовой части, богатой смолами, жирами и восками, способствовали спориниты, кутиниты и альгиниты.

Химические изменения в каменных углях почти полностью остаются скрытыми из-за большого содержания инертного материала. Существующие методы исследования углей являются односторонними, давая мгновенную картину физического и химического состояния, и потому не могут быть репрезентативными для решения проблемы образования и накопления газов в пластах углей.

Весьма интересны результаты опытов по искусственной углефикации, осуществленных в 1969 г. Ханбабой и Юнтгеном (Hanbaba, Jüntgen, 1969). Авторам удалось показать, что в условиях принятой ими методики эксперимента получены количественные результаты, которые соответствуют ходу газообразования естественной углефикации. Отметим, что максимум генерации тяжелых УВ приходится на этап жирных углей. Так, на рис. 1 приведено количество метана, которое отщепляется на отдельных стадиях углефикации каменных углей и антрацитов. Достоин внимания факт, что на стадии антрацитов высвобождаются особенно большие количества метана.

Очень важно отметить, согласно расчетам Юнтгена и Карвайля (Jüntgen, Karweil, 1966), количество метана, улетающего из угля, в пересчете на количество метана, образующегося в процессе углефикации: каменные угли с более чем 32% летучих компонентов еще могут почти полностью аккумулировать образованный ими метан, угли с 30% летучих компонентов в состоянии накапливать только половину образованного метана, а антрациты с 5% летучих только 5% (см. рис. 1).

Видимо, этот механизм изменения сорбционной способности углей и объясняет пик метанообразования в зоне антрацитов.

Так как отдельные мацеральные группы имеют существенно различающиеся элементные составы, то рассматриваемые в отдельности они должны приводить к различному по величине выделению газов. Юнтген и Карвайль (Jüntgen, Karweil, 1966) показали, что из экзинита уже при малой степени углефикации могут образовываться значительные количества метана. Витринитовая группа мацералов генерирует метан в заметных количествах лишь начиная с жирного этапа углефикации.

Шестикилометровая скважина Мюнстерланд I (ФРГ) благодаря положению залегающим ее 100 угольных пластов и полному спектру углефикации в интервале: газовые угли — антрациты является лучшим, имеющимся в нашем распоряжении примером.

Геденк (Gedenk, 1963), изучив 300 образцов угленосной толщи (1840—3700 м), обнаружил, что с увеличением углефикации происходит обеднение газов высшими парафиновыми гомологами: в зоне газовых углей

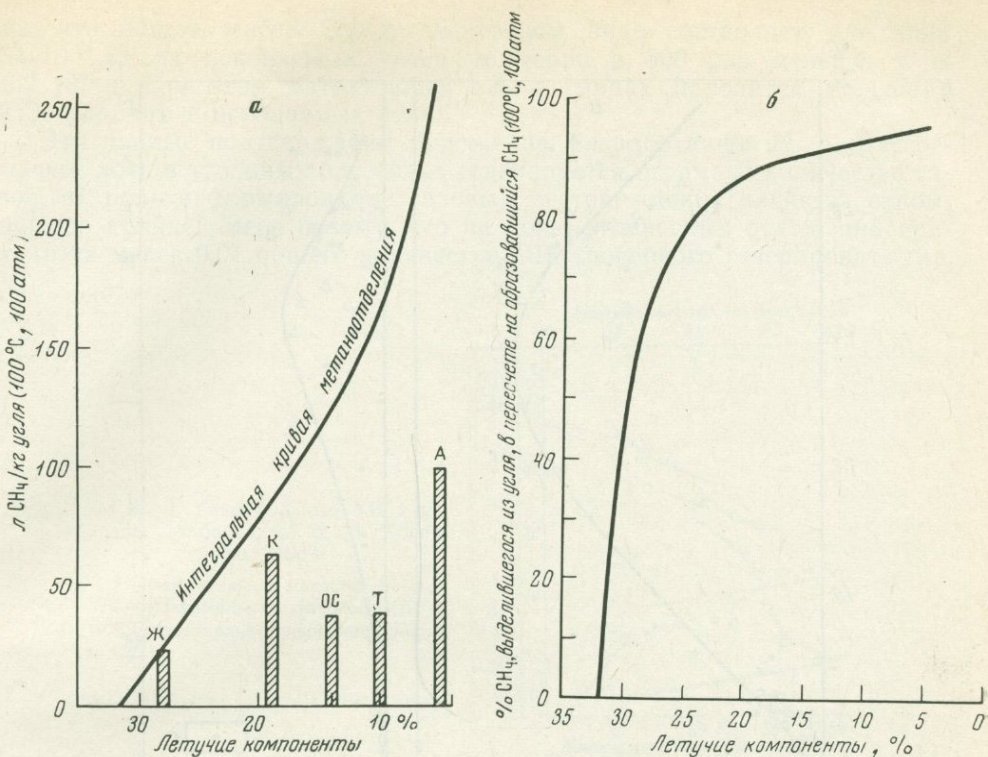


Рис. 1. Метаноотделение в процессе экспериментов с углями (Jüntgen, Karweil, 1966).
 а — метаноотделение во время углефикации от каменного угля до антрацита; б — свободная отдача метана, поставленная в связь с количеством метана, образующегося на разных стадиях углефикации

представлены все УВ до гексана, в зоне жирных углей отсутствует только гексан, в зоне антрацитов есть только метан, немного этана и иногда следы пропана. Примечательно, что сумма тяжелых УВ ($C_2 + C_6$) для реконструированного угольного газа пластовых условий, как правило, не превышает 1% на протяжении всего углефикационного ряда.

Замечен любопытный факт: содержание углеводородных газов с увеличением числа атомов углерода возрастает примерно на порядок. Эта закономерность нарушается лишь для соотношения: метан — этан. С учетом данного обстоятельства нами был предложен суммирующий информативный показатель газового состава углей. Вначале каждое содержание УВ умножается на присущий ему нормирующий множитель: CH_4 на 1, C_2H_6 на 10, C_3H_8 на 100 и т. д., а затем берется их сумма. Нормированный газовый показатель (НГП), вычислялся, согласно рекомендации сотрудников ВНИИЯГГ В. С. Антоненко и А. В. Петухова, по близкой схеме:

$$НГП = \sum \frac{CH_4, \%}{90} + \frac{C_2H_6, \%}{9} + \frac{C_3H_8, \%}{0,9} + \dots + \frac{C_6H_{14}, \%}{0,0009}.$$

Данный показатель хорошо отражает динамику изменения газового состава углефикационных газов, его информативность значительно выше таковой отдельных УВ. Так, для газов скважины Мюнстерланд I парные коэффициенты корреляции между НГП, с одной стороны, и показателем степени углефикации и термобарической обстановки пласта — с другой, оказались существенно выше, чем для отдельных УВ.

О многом говорит распределение тяжелых УВ на различных этапах углефикации. Так, для сверхглубоких скважин Мюнстерланд I, Хойя

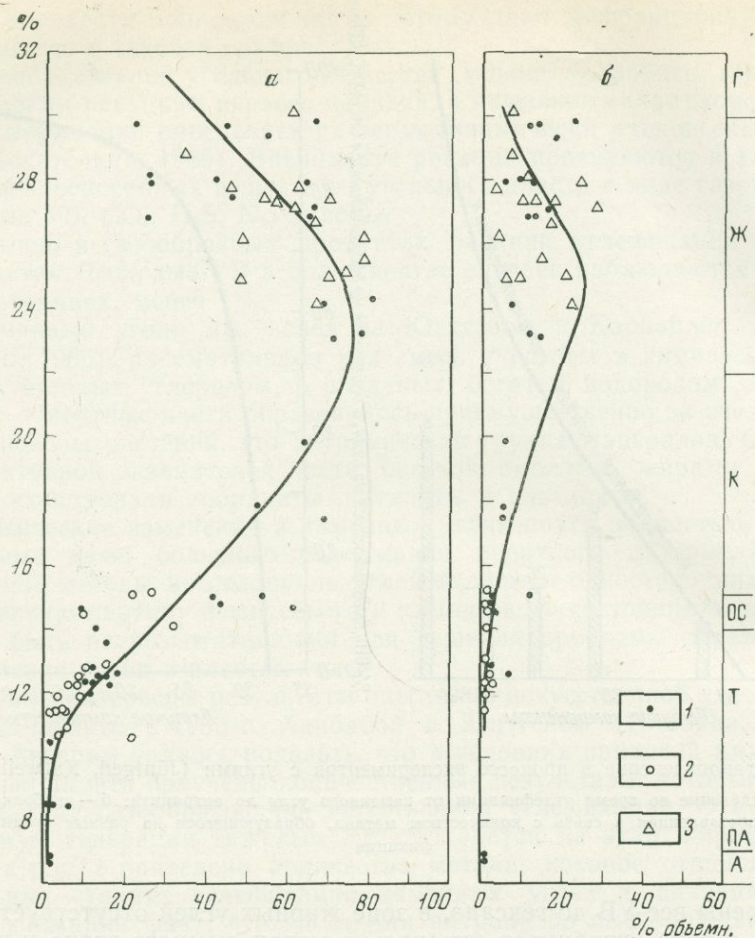


Рис. 2. Обоedнение остаточного газа высшими гомологами парафинового ряда в зависимости от выхода летучих компонентов (Gedenk, 1963)

a — этан; *b* — пропан. Скважины: 1 — Мюнстерланд I; 2 — Хойя Z1; 3 — Бисмарк 1011

Z 1 и Бисмарк 1011 четкий максимум генерации тяжелых УВ приходится на угли газовые, жирные и коксовые. При этом максимум этанообразования приходится на этапы Ж и К, а пропанообразования — на Ж (рис. 2). Почти аналогичная позиция зафиксирована Б. М. Косенко (1969) для каменных углей Донбасса (рис. 3). Подтверждают эту картину и результаты изучения продуктов экстракции углей различными растворителями. Так, Н. Б. Вассоевич с соавторами (Вассоевич и др., 1973) показали, что наибольшее содержание УВ в хлороформном экстракте углей Донбасса приходится на жирный этап углефикации. Такие же сведения получены Лейтхойзером (Leuthäuser, Welte, 1969), экстрагировавшим угли Саара серным эфиром.

Благодаря экзинитовой группе мацералов в газах углей существенно растет содержание тяжелых УВ. Хагену (Hagen, 1969) удалось обнаружить функциональную связь между содержанием тяжелых газообразных УВ в углях шахты Луизенталь (Саар) и содержанием экзинита. Следовательно, основным источником тяжелых УВ в углях являются мацералы экзинитовой группы.

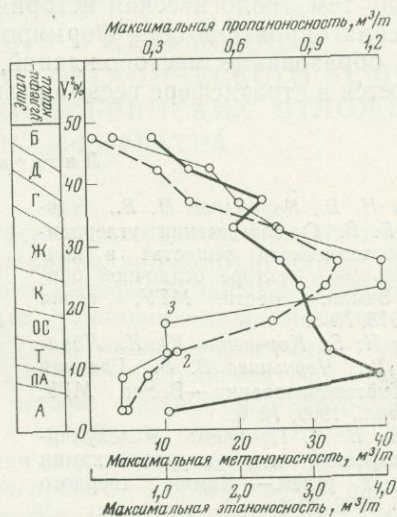
Последние подсчеты субкларков компонентов ОВ для осадочных пород континентального сектора стратисферы (КСС), выполненные Н. Б. Вассоевичом с соавторами (Вассоевич и др., 1973), обнаружива-

ют, что общая масса $C_{орг}$ в дисперсном виде составляет для глин $54 \cdot 10^{14}$ т, для ископаемых углей примерно в 300 раз меньше, т. е. $0,2 \cdot 10^{14}$ т. При этом автохтонных УВ в глинах находится меньше в 2500 раз, чем в ископаемых углях.

Эти данные подтверждают положение, разработанное Н. Б. Вассовичем: хотя в угольных бассейнах генерируется огромное количество газов, их роль в формировании газовых месторождений является скромной, по крайней мере потому, что на долю угленосных отложений приходится менее 0,01 общего количества ОВ, способного генерировать газ.

Рис. 3. Газообразные УВ в углях Донбасса, по Б. М. Косенко (1969)

- 1 — максимальная метаноносность;
- 2 — максимальная этаноносность;
- 3 — максимальная пропаноносность



Кроме того, газопроизводящий потенциал гумусовой органики меньше, чем сапроидной и смешанной. Важно отметить, что гумусовое ОВ, обладая меньшими газоматеринскими возможностями, генерирует в основном метан и является, таким образом, источником сухого метанового газа.

Месторождения природного газа в пермских и триасовых отложениях северо-западной части Средней Европы и акватории Северного моря явились предметом анализа многих исследователей.

Как известно, газы, возникающие на ранних этапах углефикации, должны быть сильно обогащены изотопом углерода C^{12} . С возрастанием степени углефикации газ становится изотопно тяжелее. Следовательно, изотопное отношение газа, возникшего в результате углефикации, зависит от степени катагенеза ОВ.

Из рабт Шталя (Stahl, 1968), следует, что изученные природные газы Европы являются продуктами углефикации каменных углей. Выявляется связь между параметрами углефикации и изотопными отношениями природных газов месторождений Европы. Вместе с уменьшением содержания летучих компонентов углей верхнего карбона метан вышезалегающих газовых месторождений обнаруживает утяжеление по C^{13} . Этот факт подтверждают и другие исследователи.

В районе гигантского газового месторождения Слотхерен-Гронинген угольные пласты верхнего карбона общей мощностью 30 м характеризуются этапами углефикации Д, Г и Ж.

Штуффкен (Stuffken, 1957) подсчитал количество газа, которое освобождается с 1 км^2 при потере всего 1% летучих: оно равно $156 \cdot 10^6 \text{ м}^3$. С площади 100 км^2 освобождается примерно $159 \cdot 10^9 \text{ м}^3$ газа. Таким образом, весьма незначительная дополнительная углефикация дает очень большие количества газа. Этим и объясняются огромные запасы месторождения Слотхерен-Гронинген. Вспомним при этом, что

угольное ОВ генерирует незначительное количество тяжелых УВ, в основном в интервале углей Г и Ж. Содержание тяжелых УВ в Гронингене удивительно совпадает с расчетами масштабов газообразования углей.

Все изложенное укрепляет нас в предположении, что газовые месторождения Северо-Западной Европы своим происхождением в значительной мере обязаны угольным пластам верхнего карбона. Газовые месторождения Западной Сибири, очевидно, в меньшей степени, но тоже связаны с угленосными отложениями юры и мела.

Между тем, геологическая история большинства угольных бассейнов была неблагоприятной для формирования газовых месторождений, и, видимо, образование месторождений, подобных Слехтерен-Гронингену, реализуется в стратифере весьма резко.

Литература

- Вассоевич Н. Б., Корнилова Н. В., Чернышев В. В. О содержании углеродистого органического вещества в континентальном секторе осадочной оболочки Земли.— Вестн. МГУ, серия геол., 1973, № 1.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Чернышев В. В. Главная фаза нефтеобразования.— Вестн. МГУ, серия геол., 1969, № 6.
- Касаточкин В. И. Проблема молекулярного строения и структурная химия природных углей.— Химия твердого топлива, 1969, № 4.
- Косенко Б. М. Изменение содержания метана и высших углеводородов в каменных углях и антрацитах Донбасса.— В сб. «Геология угольных месторождений». М., «Наука», 1969.
- Тайхмюллер М. и Р. Катагенез угля (углефикация).— В сб. «Диagenез и катагенез осадочных образований», М., «Мир», 1971.
- Gedenk R. Die Zusammensetzung des Restgases in Kohlen und Nebengestein der Bohrung Münsterland I.— Fortschr. Geol. Rheinland u. Westfalen, 1963, N 11.
- Hagen D. Restgase aus Kohlen des Westfal C and D im Grubenbereich Luisenthal, Saar; ihre Menge, Zusammensetzung und ein Versuch sie geologisch zu erklären.— Z. Dtsch. geog. Ges., Bd. 121, 1969.
- Hanbaba P., H. Jüntgen. Zur Übertragbarkeit von Laboratoriums — untersuchungen auf geochemische Prozesse der Gasbildung und über den Einfluß von Sauerstoff auf die Gasbildung.— In «Advances in Organic Geochemistry». Pergamon Press, 1969.
- Leythäuser D., Wette H. Relation between distribution of heavy n-paraffins and coalification in carboniferous coals from the Saar District, Germany.— In Advances in Organic Geochemistry». Pergamon Press, 1969.
- Jüntgen H., J. Karweil. Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflözen.— Erdöl und Kohle — Erdgas — Petrochemie, 1966, Bd. 19, N 4.
- Stahl W. Zur Herkunft nordwestdeutscher Erdgase.— Erdöl und Kohle — Erdgas — Petrochemie, Bd. 21, 1968, N 9.
- Stuffken J. De myndasafgifte van Kohlenlagen. Diss. Delft, 1957.

Л. С. Беляева, Е. А. Rogozина, Ю. М. Шуменкова

ОБРАЗОВАНИЕ ГАЗОВ И БИТУМОИДОВ ПРИ КАТАГЕНЕЗЕ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В НИЖНЕКЕМБРИЙСКИХ И ДОКЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ИРКУТСКОГО АМФИТЕАТРА

Докембрийские и нижнекембрийские отложения Иркутского амфитеатра, вскрытые скважинами суммарной мощностью более 3000 м, представлены двумя крупными литолого-фациальными комплексами. Нижний — терригенный соответствует ушаковско-нижнемотскому литолого-стратиграфическому комплексу. Верхний — сульфатно-галогенно-карбонатный комплекс, в разрезе которого выделяется три цикла соленакпления, подразделяется на четыре литолого-стратиграфических комплекса: терригенно-карбонатный средне- и верхнемотских подсвит, галогенно-карбонатный усольской свиты и два галогенно-сульфатно-карбонатных бельской + булайской и ангарской + литвинцевской свит.

Накопление органического вещества (ОВ) в отложениях терригенного комплекса происходило в эпиконтинентальных и мелководно-морских бассейнах, главным образом незначительно (до 100 км) удаленных от области сноса, в основном в условиях нормальной (или близкой к ней) солености вод. ОВ в отложениях сульфатно-галогенно-карбонатного комплекса отлагалось большей частью в мелководно-морских бассейнах глубиной до 200 м, значительно (от 75 до 400 км) удаленных от источников сноса при широком колебании солености вод от нормальной до резко повышенной (садки галита). Столь специфические условия осадконакопления в сочетании с древним возрастом отложений явились причиной сравнительно низких концентраций и однотипного вещественного состава рассеянного органического вещества (РОВ). Исходным материалом для него, по данным палеоальгологических наблюдений В. А. Рудаковой (Неручев и др., 1972), послужили преимущественно остатки немногочисленных родов планктонных и донных синезеленых, зеленых и красных водорослей.

Дальнейшее диагенетическое преобразование низкоконцентрированных (менее 0,6%) форм РОВ не только привело к снижению его общего содержания в породах, но и существенно изменило состав сохранившейся его части. В большинстве случаев потери ОВ в анаэробную стадию диагенеза осадков, пошедшего только на восстановление окисных форм железа, в изучаемых отложениях довольно велики и составляют 30—90% от ОВ, имевшегося в осадке к началу диагенеза.

В результате такого интенсивного диагенетического преобразования сапропелевое РОВ нижнекембрийских и докембрийских отложений Иркутского амфитеатра приобрело особый химический состав и нетипичный по углепетрографическим данным облик. Критический момент деградации такого ОВ по данным химических и углепетрографических исследований наступает несколько позднее, чем у обычных сапропелитов, а именно на газовой-жирной (Г—Ж) стадии катагенеза (Неручев и др., 1972).

Естественно, что особенности химического и углепетрографического вещественного состава ОВ не могли не сказаться на составе продуктов его катагенетического преобразования.

В комплексе с изучением вещественного состава ОВ детально исследовались газовые и битумоидные компоненты.

При диагностике типа битумоида использовались химико-битуминологические данные, характеризующие ОВ. Рассматривались групповой состав ОВ, количественное соотношение между битуминозными компонентами, групповой состав углеводов (УВ). Построение огив и субогив, отражающих зависимость содержания хлороформенного битумоида в породе, битумоидного коэффициента ($\beta_{\text{хл}}$), суммы гетерогенных элементов в элементном составе хлороформенного битумоида от концентрации ОВ в породах различных свит дополняло характеристику битумоидов и позволяло более уверенно относить его в категорию сингенетичных или эпигенетичных (Вассоевич, Абрамсон, 1964).

При рассмотрении особенностей состава газовых компонентов учитывались не только специфика ОВ, но и литологические особенности исследуемых образцов. Коллекция в основном состояла из карбонатных пород, литология которых позволяла им играть роль коллекторов нефти и газа и нефтепродуцирующих комплексов. В этом плане особое значение приобретает вопрос сингенетичности газовых компонентов ОВ. Основная масса извлекаемых при дроблении газов связывается с наличием закрытой, изолированной, пористости (Рогозина, 1968, 1969).

Если определяющим для пористости глинистых пород являются процессы уплотнения, возникающие при возрастании мощности перекрывающих отложений, то на изменение пористости карбонатных пород они действуют намного слабее, поскольку карбонаты относятся к группе пород с жесткими связями.

На изменение пористости карбонатных пород основное влияние оказывают процессы доломитизации. Процессы поздней доломитизации, происходящие под влиянием гидрогеологических и тектонических факторов, приводят к образованию вторичной пористости, с изолированной частью которой могут быть связаны эпигенетичные ОВ газы.

Не располагая на сегодняшний день критериями оценки сингенетичности и эпигенетичности газовых компонентов РОВ карбонатных пород, мы при рассмотрении результатов исследования использовали критерии сингенетичности битумоидов, полагая, что в образцах с сингенетичным битумоидом находятся и сингенетичные ОВ Газы.

В ходе геологической истории региона отложения нижнемотско-ушаковского комплекса погружались на глубины 2500—4500 м, верхне-среднемотских подсвит — на 2300—4400 м, усольской свиты — на 1900—3950 м, бельской + булайской свит — на —1100—3500 м, ангарской + литвинцевской свит — на 1000—2900 м. Степень катагенной преобразованности ОВ изменяется в широких пределах начиная от буроугольной до начала полуантрацитовой стадии.

Для битумоидных компонентов изучаемого ОВ из отложений, погружавшихся на глубины более 2100 м, характерно преобладание кислого спиртобензольного битумоида над нейтральным хлороформенным. Только на этапе главной фазы нефтеобразования ГФН (стадии Г—Ж) содержание хлороформенного битумоида становится сравнимым с таким спиртобензольного битумоида вследствие пополнения первого продуктами преимущественно нейтрального характера, образующимися при разрушении нерастворимой части ОВ (дебитумированный кероген). В составе хлороформенного и спиртобензольного битумоидов преобладают алифатические структуры, о чем можно судить по высокому содержанию водорода в их элементном составе (9,5—12,5% водорода при 77—85% углерода в первом и 9,8—11,5% водорода при 73—77% углерода во втором).

Рис. 1. Содержание УВ в РОВ различных классов

1 — сапропелито-гумиты; 2 — сапропелиты; 3 — низкоконцентрированные разности сапропелевого РОВ в сероцветных породах; 4—6 — линии предельных значений содержания УВ в ОВ: 4 — в сапропелитах, 5 — в сапропелито-гумитах, 6 — в низкоконцентрированных разностях сапропелевого РОВ сероцветных пород

В групповом составе хлороформенного битумоида кислые спиртобензолные смолы преобладают над бензолными.

На ранней стадии катагенеза (буроугольно-длиннопламенная) содержание УВ в битумоиде и в ОВ окисленных в диагенезе форм сапропелевого вещества (низкоконцентрированные разности) Иркутского амфитеатра сравнимо с таковыми для РОВ неокисленных разностей (сапропелиты) из других районов. На более поздних стадиях катагенеза (Д—Ж) содержание УВ в ОВ класса «обычных» сапропелитов и окисленных в диагенезе разностей увеличивается, но в абсолютном значении в последних остается меньшим

(рис. 1). По данным И. А. Зеличенко (1971), содержание УВ в РОВ класса сапропелитов в период ГФН (длиннопламенно-газовая — газовая стадии) достигает 5,5—6%, а для ОВ класса сапропелитов-гумитов на этой же стадии не превышает 1,5% (см. рис. 1).

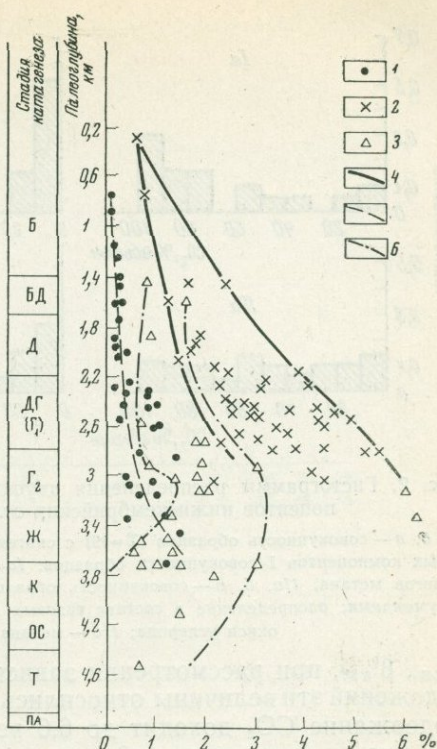
По данным наших исследований, для кембрийских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра с содержанием $C_{орг}$ 0,05—0,3% (низкоконцентрированные разности) количество УВ в период ГФН, которая наступает на газовой-жирной стадии катагенеза, измеряется величиной 3—3,5% для основной массы сероцветных пород (см. рис. 1).

Таким образом, по содержанию УВ в РОВ низкоконцентрированные разности занимают промежуточное положение между «обычными» сапропелитами и сапропелито-гумитами (см. рис. 1).

Среди УВ резко преобладает метаново-нафтеновая фракция, количество которой даже на ранней (буроугольной) стадии катагенеза составляет 60—68%, а на газовой-жирной увеличивается до 90%.

Состав сингенетических газовых компонентов изменяется в довольно широких пределах, но основной объем приходится на двуокись углерода. Принимая во внимание широкий диапазон глубин залегания исследованных образцов и некоторую долю условности в выделении битумоидов, а на их основании и газов в категорию сингенетических, мы сочли наиболее удобной формой выражения состава газовых компонентов гистограммы распределения⁴.

Для основной массы образцов в составе газовых компонентов, сингенетических РОВ низкоконцентрированных разностей, характерно содержание CO_2 70—100, метана 0—10 объемн. % (рис. 2). Соотношение газовых компонентов с ОВ целесообразно рассматривать только для категории сингенетических газовых компонентов. Были рассчитаны $\beta^0_{CO_2}$,



⁴ Специфические особенности, выявленные для сингенетических газовых компонентов, исчезают, если гистограммы распределения состава построить по всей совокупности образцов с сингенетическими и эпигенетическими газами (см. рис. 2, 11).

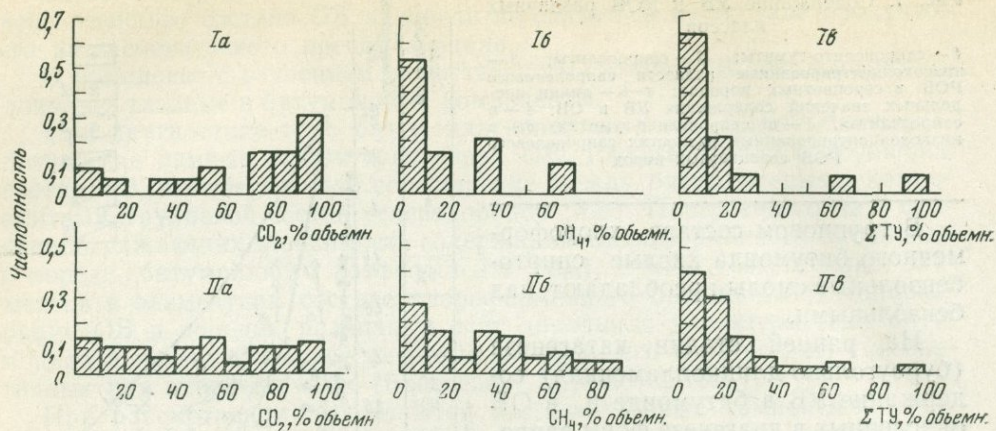


Рис. 2. Гистограммы распределения двуокиси углерода и УВ в составе газовых компонентов нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра

Ia, б, в — совокупность образцов ($\Sigma=19$) с сингенетичным битумоидом; распределение в составе газовых компонентов I совокупности образцов: Ia — двуокиси углерода, Ib — метана, Ic — суммы гомологов метана, IIa, б, в — совокупность образцов ($\Sigma=50$) с сингенетичными и эпигенетичными битумоидами; распределение в составе газовых компонентов II совокупности образцов: IIa — двуокиси углерода; IIб — метана, IIв — суммы гомологов метана

$\beta^0_{\text{CH}_4}$, $\beta^0_{\text{ТУ}^2}$, при рассмотрении зависимости от палеоглубины погружения отложений эти величины относились к единице объема закрытых пор (β^0). Содержание CO_2 доходит до 6,6 вес. % на ОВ. (Уместно заметить, что для класса сапропелитов β_{CO_2} не превышает 0,74 вес. %). В этом проявляется специфика низкоконцентрированных разностей РОВ: окисленное в период диагенеза сапропелевое ОВ на последующих стадиях преобразования продуцирует повышенное по сравнению с другими генетическими классами количество CO_2 .

Но это, по всей видимости, не единственный источник образования CO_2 . Особенности поровой системы карбонатных пород могут обеспечить и сохранение CO_2 как продукта диагенетических преобразований ОВ. И, наконец, образование CO_2 может происходить при литогенезе самих карбонатных пород.

В дальнейшем представляла бы интерес оценка масштабов проявления перечисленных процессов, приводящих к образованию сингенетичной породе и ОВ двуокиси углерода.

Процессы поздней доломитизации, происходящие под влиянием гидрогеологических факторов, могут привести к появлению в закрытых порах эпигенетичной породе и ОВ двуокиси углерода. Такая CO_2 скорее всего связана и с эпигенетичными породе и ОВ углеводородными газами.

С глубиной погружения отложений определенной закономерности в изменении величины $\beta^0_{\text{CO}_2}$ не наблюдается. Содержание метана и его гомологов в расчете на $C_{\text{орг}}$ соответственно равно 0,0—0,6 и 0,005—0,9%. Величины $\beta^0_{\text{CH}_4}$ и $\beta^0_{\text{ТУ}^2}$ сопоставимы между собой. В этом, видимо, проявляется также специфика окисленной разности сапропелевого РОВ по сравнению с обычными сапропелитами. В последних в интервале тех же глубин величины $\beta^0_{\text{CH}_4}$ и $\beta^0_{\text{ТУ}^2}$ соответственно равны 0—0,11 и 0,001—0,63%. Для класса сапропелитов метан не является обязательным компонентом в составе газов, небольшие количества его появляются в период проявления ГФН и значительные количества — на более глубоких стадиях преобразования ОВ. Для окисленных сапропелитов метан установлен в подавляющем большинстве образцов.

С глубиной погружения отложений возрастание величины $\beta^0_{\text{CH}_4}$ наблюдается в интервале палеоглубин 3—3,8 км, отвечающих газовой и

² ТУ — сумма гомологов метана.

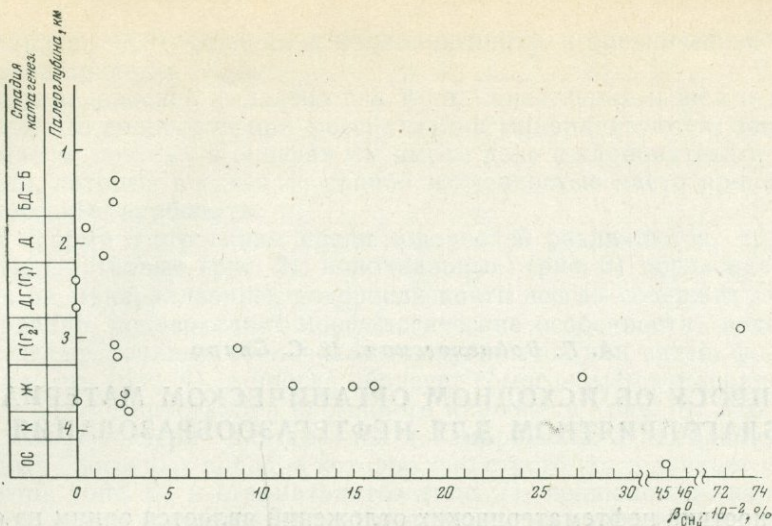


Рис. 3. Изменение величины $\beta_{CH_4}^0$ с палеоглубиной погружения нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра

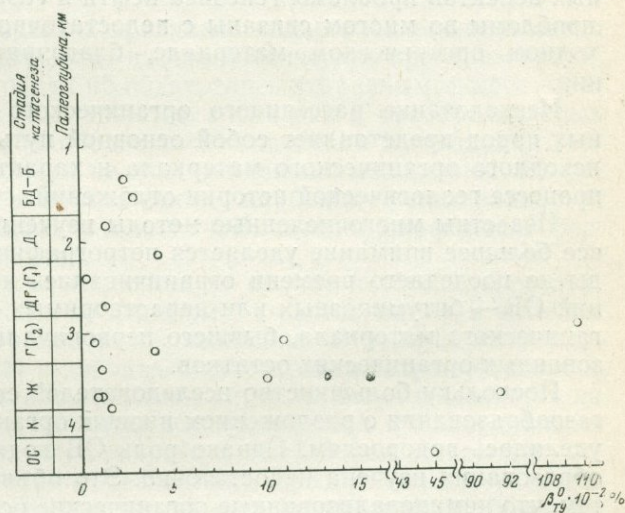


Рис. 4. Изменение величины β_{TU}^0 с палеоглубиной погружения нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра

жирной стадиям метаморфизма (рис. 3). К этому интервалу приурочены и повышенные значения β_{TU}^0 (рис. 4).

Таким образом, геохимические особенности газовых и битумоидных компонентов зоны катагенеза хорошо согласуются между собой и вполне объяснимы приобретенной в период диагенеза спецификой РОВ.

Литература

- Вассоевич Н. Б., Абрамсон Б. Я. Критерии для опознавания аллохтонных битумоидов в осадочных горных породах.— В сб. «Геологические исследования на нефть и газ в Волго-Уральской области». М., ЦНИИТЭнефтегаз, 1964.
- Зеличенко И. А. Особенности катагенетического преобразования битумоидных компонентов органического вещества различных генетических типов. Автореф. канд. дисс. Л., 1971.
- Неручев С. Г., Парпарова Г. М., Беляева Л. С., Шуменкова Ю. М., Рудаевская В. А., Стахеева А. В. Вещественный состав, диагенетические и катагенные изменения рассеянного органического вещества пород вендских и нижнекембрийских отложений Иркутского амфитеатра.— Труды ВНИГРИ, вып. 310, 1972.
- Рогозина Е. А. О некоторых особенностях изменения пористости аргиллитов в зоне катагенеза.— Геология нефти и газа, 1968, № 11.
- Рогозина Е. А. Исследование газов, включенных в горных породах.— В кн. «Методическое пособие по отбору и анализу проб природных газов». Л., «Недра», 1969.

А. Г. Войцеховская, Н. С. Спиро

К ВОПРОСУ ОБ ИСХОДНОМ ОРГАНИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ, БЛАГОПРИЯТНОМ ДЛЯ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ

Диагностика нефтематеринских отложений является одним из основных аспектов проблемы генезиса нефти и газа. Трудности решения этой проблемы во многом связаны с недостаточностью наших знаний об исходном органическом материале, благоприятном для нефтеобразования.

Исследование рассеянного органического вещества (РОВ) осадочных пород представляет собой основной путь для восстановления типа исходного органического материала и характера его преобразования в процессе геологической истории отложений.

Известны многочисленные методы изучения РОВ. В последние годы все большее внимание уделяется петрографическим методам. Эти методы до последнего времени ограничивались изучением отдельных фракций ОВ — битуминозных или нерастворимых — без учета исходного органического материала, бывшего первоначально в осадке, и минерализованных органических остатков.

Поскольку большинство исследователей связывают процессы нефтегазообразования с разложением низших организмов, основное внимание уделялось водорослям. Однако роль ОВ водорослей в процессе нефтеобразования изучена недостаточно. Это объяснялось, с одной стороны, тем, что неминерализованные органические остатки, за исключением аллохтонного углистого детрита, встречаются в породах очень редко, а минерализованные рассматриваются как пассивные, не имеющие никакого отношения к нефтеобразованию. Представляло интерес изучить влияние процессов минерализации на характер преобразования исходного органического материала.

Материалом для исследований служили юрские и меловые отложения трех районов севера Средней Сибири: Усть-Енисейской, Хатангской впадин и Лено-Анабарского прогиба.

Изученный материал соответствовал бурогольной, длиннопламенной и газовой стадиям катагенеза.

Изучение РОВ базировалось на комплексе петрографических методов, включающих углепетрографические и люминесцентно-микроскопические исследования в шлифах, изготовленных непосредственно из породы. Комплексный подход позволяет фиксировать естественную, ненарушенную структуру микрокомпонентов, характер их разложения и замещения минеральными новообразованиями, особенности люминесценции, что в совокупности дает сравнительно полное представление о веществе в составе ОВ и характере его преобразования. Применение комплекса перечисленных методов позволило выделить в отложениях водоросли различного типа тонкодисперсное ОВ, сорбированное глинистыми минералами, которое мы условно, вслед за Г. М. Парпаровой

(Парпарова, 1963), относим к коллоальгиниту, и органические остатки гумусовой природы.

Среди водорослей выделено два типа: синезеленые и желто-зеленые. Синезеленые водоросли при фоссилизации минерализуются, замещаясь карбонатом, поэтому в шлифах мы имеем дело с карбонатными образованиями, которые в связи со слабой изученностью часто принимаются за хемогенные карбонаты.

По форме и строению среди водорослей различаются трубчатые (рис. 1), сгустковые (рис. 2), колониальные (рис. 3) образования. Несмотря на минерализацию, водоросли почти всегда содержат ОВ. Оно, как правило, подчеркивает морфологические особенности водорослей, располагаясь тонкими оболочками вокруг клеток или нитей, формирующих колонии (рис. 4), а иногда образует гомогенные скопления, фиксируемые внутри кристаллов биогенного карбоната (рис. 5). Это вещество весьма характерно для древних докембрийских и кембрийских карбонатных биогенных пород, в которых оно строго подчеркивает строение онколитов (рис. 6) и строматолитов (рис. 7), являющихся, как известно, продуктами жизнедеятельности примитивных синезеленых водорослей.

Сохранность морфологических признаков водорослей неодинакова и находится в прямой зависимости от их диагенетических преобразований. В породах, в которых водоросли не подверглись вторичным изменениям, морфологические признаки сохраняются, тогда как в преобразованных почти полностью исчезают. Наиболее часто водоросли замещаются фосфатом, реже кремнеземом. При полном замещении водорослей фосфатом наличие псевдоморфозы по биогенному карбонату устанавливается лишь благодаря сохранению остаточного ОВ, которое окрашивает фосфат в темный, почти черный цвет.

Процесс окремнения также способствует полной потере микроструктуры водорослей, что связано, по-видимому, с растворением и выносом из вмещающей породы карбонатных соединений. В этих случаях первичный биогенный карбонат в породах отсутствует, а сохраняется лишь ОВ, которое в виде черных хлопьевидных сгустков четко выделяется на фоне светлого кремнезема. Характер взаимодействия с минеральными компонентами позволяет классифицировать это ОВ как остаточное, образовавшееся в результате диагенетического преобразования водорослей. Остаточный характер ОВ подтверждается химическим составом нерастворимой его части, выделенной из биогенных карбонатных пород. ОВ характеризуется низкими значениями выхода летучих веществ (20—50%), низким содержанием углерода (60—75%) и водорода (3—5%) (Войцеховская, 1971).

Степень катагенеза ОВ в пределах буроугольной, длиннопламенной и газовой стадий не оказывает существенного влияния на его состав.

Остаточное ОВ составляет очень незначительную часть общей массы водорослей, захороненных в осадке ($C_{орг}$ 0,3—0,5%), тогда как количество минерализованных остатков водорослей достигает 3000 экземпляров и более в одном шлифе.

Синезеленые водоросли и сопутствующее им ОВ весьма широко распространены в мезозойских отложениях севера Средней Сибири. Они в массовых количествах присутствуют в отложениях как морских, так и лагунно-континентальных фаций. Наиболее обогащены ими карбонатные биогенные и алеврито-песчаные породы.

Важно заметить, что известен ряд ископаемых синезеленых водорослей, которые при фоссилизации не минерализуются, образуя горючие сланцы. Так, горючие сланцы ордовика Прибалтики — кукерситы — сложены синезелеными водорослями глеокапсоморфа.

К желто-зеленым водорослям отнесены колониальные образования, состоящие из одноклеточных организмов. Эти водоросли в процессе фос-

сификации не минерализуются, образуют гомогенные скопления чистого ОВ яркого желтого цвета. По форме и строению они имеют много общего с водорослями рода *Pila* из сапропелевых углей — богхедов, по аналогии с которыми они и отнесены нами к желто-зеленым. Эти водоросли встречаются реже и приурочены в основном к алевроито-глинистым отложениям лагунно-континентальных фаций. Среди гумусового ОВ преобладают компоненты группы витринита.

Представляло интерес выявить, каковы же миграционные способности битумов, генетически связанных с выделенными типами органических остатков? В качестве основной предпосылки было принято, что преобразование исходного ОВ должно сопровождаться перераспределением в породе битуминозных компонентов, которое должно приводить к естественной хроматографии битумов на тяжелые и легкие фракции. Именно следы этого процесса на пути из ОВ в окружающую породу и были приняты за основу при характеристике миграционной способности битумов.

Люминесцентно-микроскопическими исследованиями установлена высокая миграционная способность битумов ОВ синезеленых водорослей. В породах, содержащих карбонатные остатки водорослей, зерна биогенного карбоната всегда люминесцируют в тусклых зеленоватых и зеленовато-коричневых тонах и постоянно сопровождаются ореолами более легкого зеленовато- или желтовато-голубого битума (рис. 8). Приуроченность легкого битума непосредственно к минерализованным органическим остаткам, сходные тона люминесценции их, наличие ореолов рассеяния свидетельствуют о генетической взаимосвязи органических остатков и битума и явных следах первичной миграции последнего в окружающую среду.

Характер свечения битуминозных компонентов, заключенных в биогенном карбонате, позволяет считать их остаточными.

Судя по тонам свечения, их следует классифицировать как битумы кислого смолисто-асфальтенового состава. Остаточный характер битумоидов хорошо согласуется с химическим составом их, характеризующимся низким битумным коэффициентом (2—2,5%), низким содержанием масел (38—40%) и преобладанием в составе углеводородов (УВ) ароматической фракции. Аналогичные результаты были получены нами для докембрийских карбонатных биогенных пород архипелага Шпицберген (Данюшевская и др., 1970).

Специфика химического состава битумоидов, согласно представлению С. Г. Неручева (1969), подтверждает правильность отнесения их к категории остаточных. Основным фактором, обуславливающим изменения в химическом составе битуминозных компонентов, является, по-видимому, миграция легких углеводородных соединений. Результатом этого и явилось остаточное накопление в битумоиде кислых смолисто-асфальтеновых компонентов.

Существование кукеристов, представляющих собой по составу чисто жировые образования, свидетельствует о том, что в условиях отсутствия минерализации процесс разложения синезеленых водорослей мог приводить к образованию жировых скоплений.

Для битумов гумусового ОВ и желто-зеленых водорослей миграция не фиксируется. Битуминозные компоненты приурочены непосредственно к органическим остаткам, без каких-либо следов миграции. Это позволяет высказать предположение об их низкой миграционной способности.

Битумы люминесцируют в желтых или коричневатобурых тонах в зависимости от преобладающих в породе компонентов РОВ. Для битумов желто-зеленых водорослей специфичен яркий желтый цвет люминесценции (рис. 9), а для гумусовых компонентов группы витринита — коричневатобурый (рис. 10). Цвета люминесценции битумов отражают



Рис. 1

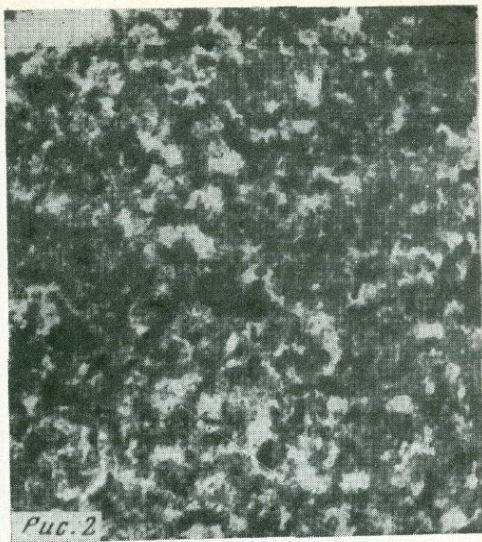


Рис. 2

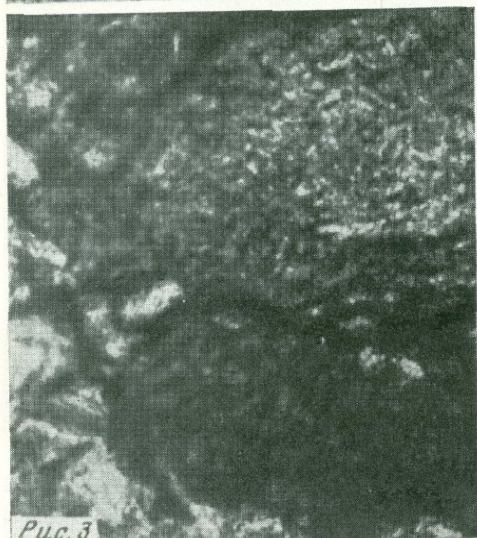


Рис. 3

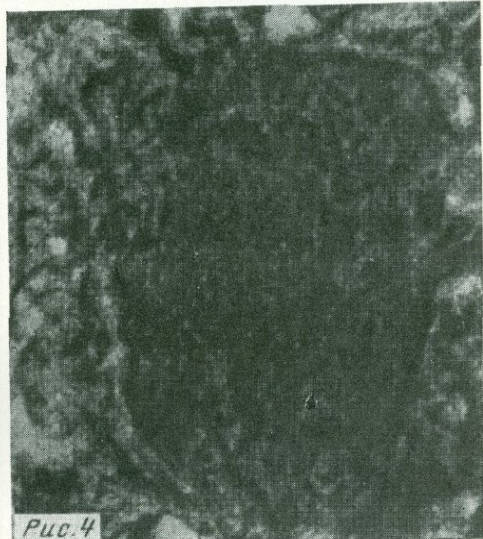


Рис. 4

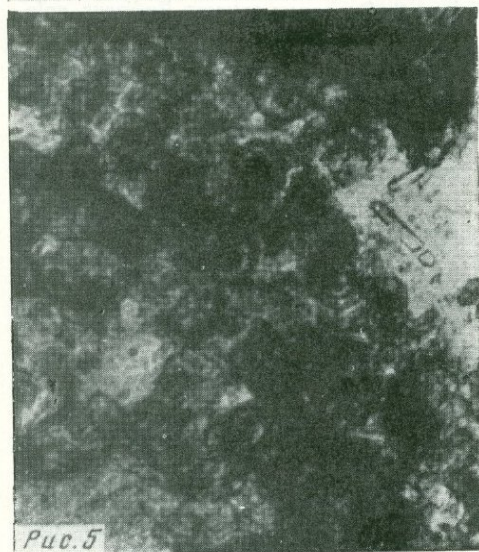


Рис. 5

Рис. 1. Трубочатые образования в алевролите

Нижнехетская свита (валанжин); скв. Р-1 Семеновская; Усть-Енисейская впадина; $\times 200$

Рис. 2. Карбонатная биогенная порода, сложенная сгустковыми образованиями
Юрюнг-тумусская свита (байос — бат); Хатангская впадина; $\times 200$

Рис. 3. Колониальные образования в песчанике

Вымская свита (аллен); скв. Р-2 Семеновская; Усть-Енисейская впадина; $\times 200$

Рис. 4. Колониальные образования. Строение колонии подчеркивается ОВ
Яковлевская свита (апт — альб); скв. Р-1 Мессояхская; Усть-Енисейская впадина; $\times 160$

Рис. 5. Розетковидные образования. Центральная часть розеток, выполнена ОВ
Зимняя свита (плинсбах); скв. Р-1 Семеновская; Усть-Енисейская впадина; $\times 100$

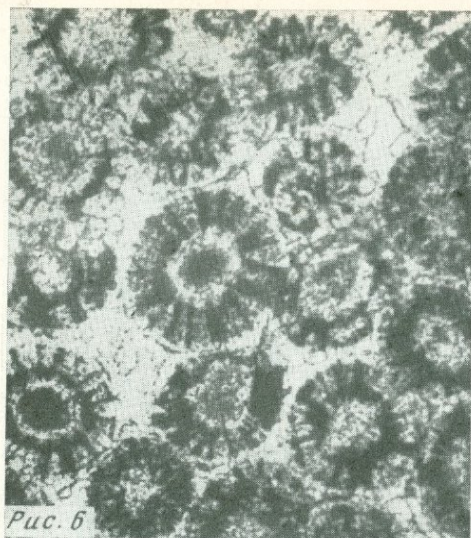


Рис. 6

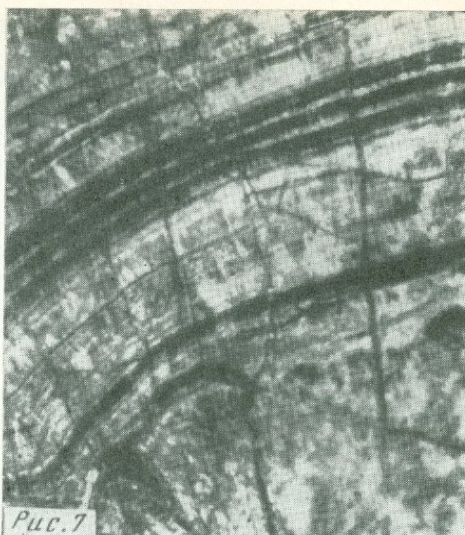


Рис. 7

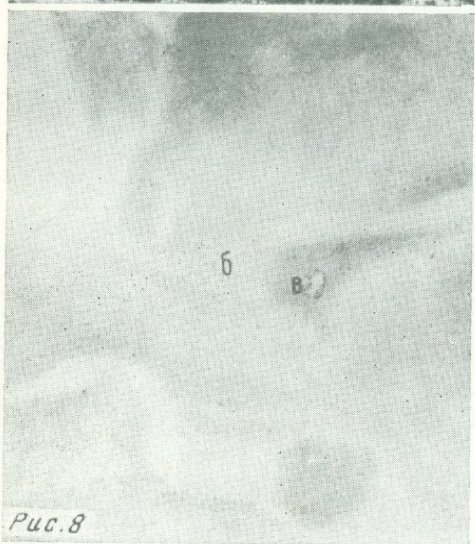


Рис. 8

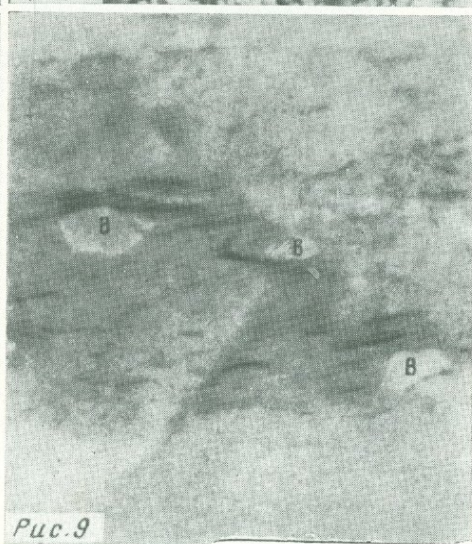


Рис. 9

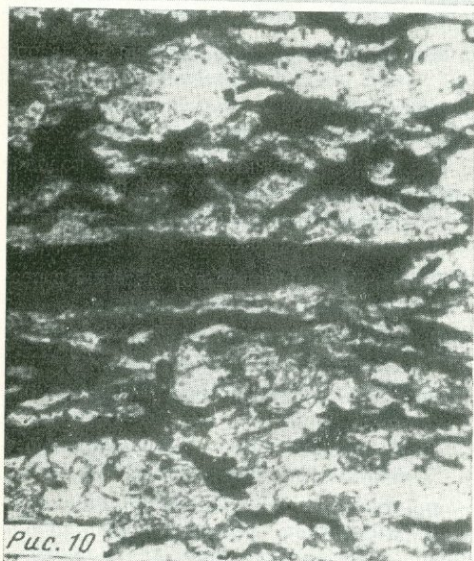


Рис. 10

Рис. 6. Онколиты группы *Radiosus golovanovi* Milst. Черное ОВ подчеркивает микроструктуру онколитов

Билляхская серия (рифей); западный склон Анабарского поднятия; $\times 36$; определение В. Е. Мильштейн (НИИГА)

Рис. 7. Строматолиты группы *Nucleella* Komar. ОВ подчеркивает строение строматолита

Рифей; север Сибири; $\times 2$; определение Н. П. Голованова (ИИИГА)

Рис. 8. Люминесценция синезеленых водорослей. Водоросли (в) сопровождаются ореолами светлого зеленовато-голубого битума (б)

Малохетская свита (баррем — апт); скв. Р-2, Суходудинская; Усть-Енисейская впадина; $\times 160$

Рис. 9. Люминесценция желто-зеленых водорослей. Битумы приурочены непосредственно к органическим остаткам (в). Следов миграции не фиксируется

Вымская свита (аален); скв. Р-2 Джангодская; Усть-Енисейская впадина; $\times 80$

Рис. 10. Люминесценция витрена. Битумы приурочены непосредственно к органическим остаткам

Малышевская свита (бат); скв. Р-1 Мессояхонская; Усть-Енисейская впадина; $\times 160$

специфику состава исходного для них органического материала. Известно, что желто-зеленые водоросли имеют белково-жировой состав, а высшие растения — углеводно-целлюлозный. Это находит отражение в химических характеристиках синбитумоидов. В породах, обогащенных желто-зелеными водорослями, битумоиды характеризуются высоким содержанием масел (55—67%), в составе масел велика роль метаново-нафтенной фракции ($Me/Ag=0,8$), отличительной особенностью которой является присутствие значительного количества твердых УВ. Последние рассматриваются нами в качестве «биомаркеров» битумоидов ОВ желто-зеленых водорослей.

Битумоиды ОВ группы витринита характеризуются минимальными содержаниями масел (37%), преобладанием в углеводородном составе ароматической фракции ($Me/Ag=0,3$).

Приведенные данные показывают, что различия химического состава для битумоидов, не испытавших миграции, определяются преобладающими компонентами ОВ, что является подтверждением высказанных нами суждений об их низкой миграционной способности. Процессы миграции должны привести к существенным изменениям в составе исходного органического материала, как это показано на примере ОВ синезеленых водорослей.

Петрографические исследования позволили установить связь основных генетических типов РОВ с породами определенного типа и сопоставить их с типом ОВ, бывшего в осадке. В этих целях учитывались количественные соотношения минерализованных синезеленых водорослей и неминерализованных групп органических остатков (см. таблицу). Рас-

Соотношение минерализованных синезеленых водорослей и неминерализованных групп органических остатков в породах разного типа

Породы	Содержание органических остатков от их общего количества, %			Предполагаемый генетический тип ОВ в период осадконакопления	Генетический тип ОВ пород	Потеря сапропелевой биомассы
	Минерализованные синезеленые водоросли	Компоненты РОВ				
		сапропелевые (коллоальгинит)	гумусовые			
Глинистые, алевро-глинистые	0—20	80—100	0—20	С	С	Не фиксируется*
	0—20	50—80	20—50	Г—С	Г—С	То же
	0—20	20—50	50—80	С—Г	С—Г	»
Песчаные, алевро-песчаные	80—100	—	0—20	С	Г	Фиксируется
	50—80	—	20—50	Г—С	Г	»
	20—50	—	50—80	С—Г	Г	»
Карбонатные, биогенные	100	—	—	С	Остаточный $СК_{с-3}^{**}$	»

* Потеря сапропелевой биомассы не фиксируется из-за высокой сорбционной способности глинистых минералов, удерживающих высокомолекулярные углеводородные соединения.

** $СК_{с-3}^{**}$ — сапропелевое вещество карбонизированных синезеленых водорослей.

смотрение данных соотношений в породах разного типа позволило выявить потерю сапропелевой биомассы для алевро-песчаных и карбонатных биогенных пород, наиболее обогащенных минерализованными остатками синезеленых водорослей.

Приведенные материалы позволяют сделать вывод, что породы, содержащие карбонизированные синезеленые водоросли и генетически связанные с ними остаточное ОВ, следует рассматривать как нефтегазопроизводящие.

Литература

- Войцеховская А. Г. Характеристика сапропелевого органического вещества различных подтипов.—В сб. «Новые методы изучения рассеянного органического вещества». Л., НИИГА, 1971.
- Данюшевская А. И., Войцеховская А. Г., Колотова Л. Ф., Красильщиков А. А. Геохимия рассеянного органического вещества докембрийских отложений Шпицбергена.— Геология нефти и газа, 1970, № 3.
- Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. М., «Недра», 1969.
- Парпарова Г. М. Изучение рассеянного органического вещества пород петрографическим методом.— Труды ВНИГРИ, вып. 220, 1963, № 8.

И. В. Еремин, С. А. Мусял, В. Я. Лимонова

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОТРАЖАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ РАССЕЯННЫХ УГОЛЬНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Для решения сложных вопросов происхождения угля, нефти и газа большое значение имеет изучение условий преобразования осадочных пород и заключенных в них рассеянных угольных включений.

Показателем состава и степени преобразования углей служит отражательная способность слагающих их микрокомпонентов. Отражательная способность ископаемых углей является внешним выражением глубоких молекулярных изменений, происходящих в веществе угля под влиянием повышения температуры и давления. Она закономерно изменяется в процессе углефикации от бурых углей к каменным, а от каменных к антрацитам. Возможность определения степени углефикации углей по отражательной способности основана на одной из главных физических особенностей — повышении блеска с увеличением степени углефикации в стадийном процессе углеобразования. Способность полированной поверхности отражать то или иное количество света находится в тесной зависимости от внутреннего молекулярного строения вещества, от степени его уплотнения (Аммосов, Мусял, 1952; Аммосов, Тан Сю-и, 1961).

В настоящее время широкое применение получил фотоэлектронный метод определения отражательной способности, позволяющий установить парагенетическую связь между изменением органического вещества (ОВ) рассеянных угольных включений и вмещающих пород, что дает возможность использовать его как количественный показатель литификации осадочных пород при прогнозировании их нефтеносности (Калмыков, 1967; Мусял, Бабинкова, 1969). Установлена тесная связь между отражательной способностью витринита (таблица) и палеотемпературами (Аммосов, Горшков, 1971).

Угольные включения довольно широко распространены в осадочных породах различного геологического возраста. Они залегают в углистых аргиллитах, алевролитах и песчаниках. Форма залегания их разнообразна. Они встречаются в виде вытянутых прослоек и линз различной формы и размеров, включений неправильной формы, беспорядочного детрита. Угольные включения вытянутой формы могут быть ровными на всем протяжении, могут постепенно выклиниваться, расщепляясь или разветвляясь на отдельные веточки или волокна. Иногда вытянутые участки заполняют промежутки между зернами минеральных веществ, как бы извиваясь и огибая зерна, слагающие вмещающие породы.

Размеры угольных включений колеблются от десятков микрон до нескольких сантиметров. При этом они могут быть сингенетичными по отношению к вмещающей породе и переотложенными. В первом случае угольные включения залегают в виде прослоек или линз, расположенных в основном по наслоению, во втором — уголь представлен углова-

**Приближенное соотношение палеотемператур и отражательной способности
витринита R^a**

Стадия ли- тификации*	°C на единицу отражательной способности	$10R^a$	T, °C (не менее)	Стадия ли- тификации	°C на единицу отражательной способности	$10R^a$	T, °C (не менее)
I	6,25	71	95	IV	3,5	91	190
		72	100			92	195
		73	110			93	200
		74	115			94	
		75	120			95	205
II		76	125		2,35	96	210
		77	130			97	
		78	135			98	215
		79	140			99	
		80	145			100	220
		81	150			101	
		82	155			102	225
		83	160			103	
III	4,75	84	165	V	1,1	104	
		85	170			105	230
		86	175			106	
		87	180			107	
		88				108	
		89	185			109	235
III	3,55	90	190	VI		110	

* Правильнее говорить о литогенезе. (Прим. ред.)

тыми или окатанными обломками, имеющими в большинстве случаев беспорядочное расположение и сложный петрографический состав.

На отражательную способность угольного вещества оказывают влияние различные факторы. К ним относятся неодинаковый исходный материал, различные условия его накопления и превращения, обводненность среды и метаморфизм (Аммосов, 1952). Вследствие большого разнообразия перечисленных факторов угольное вещество часто имеет сложный состав. В большинстве случаев оно состоит из отдельных обособленных микрокомпонентов, существенно различающихся между собой по физическим свойствам и химическому составу. Темп изменения отражательной способности отдельных микрокомпонентов, слагающих уголь, различен и непостоянен на отдельных этапах метаморфизма и выветривания. Наиболее плавно и равномерно в процессе метаморфизма угля изменяется отражательная способность витринита. Для правильного определения отражательной способности рассеянных угольных включений необходимо хорошо знать петрографические микрокомпоненты, их физические и генетические особенности, а также изменения, происходящие с ними при окислении.

Петрографический состав

По петрографическому составу все исследованные до настоящего времени образцы подразделяются на три основных типа в соответствии со схемой, предложенной И. И. Аммосовым (Аммосов, 1967).

1. **Витринит** (витринита — Vt 100%). Для этого типа обычно характерно присутствие одного или нескольких крупных угольных включе-

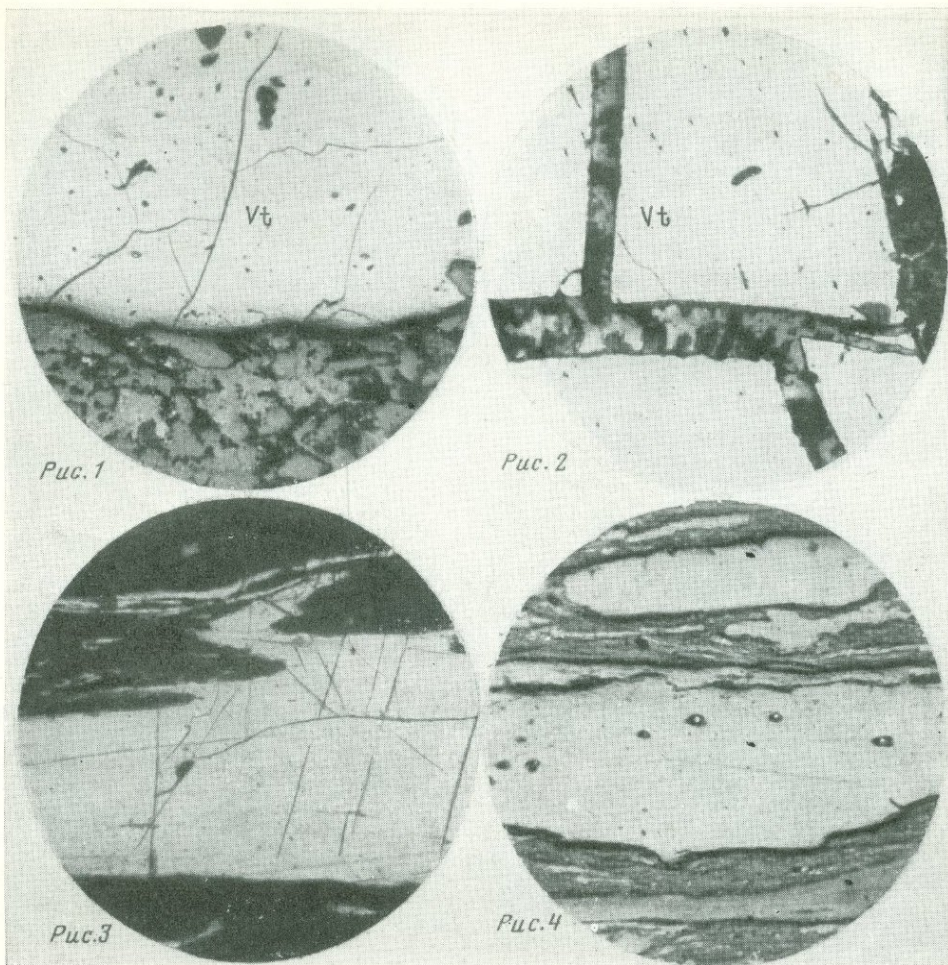


Рис. 1. Участки витринита (Vt) с ровными контурами

Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 2. Участки витринита (Vt) с ровными контурами, но с трещинами

Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 3. Участок витринита (Vt) с ровными контурами, но с пустотами разъедания внутри

Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 4. Участок витринита (Vt) со слабозубчатыми контурами

Отраженный свет; $\times 200$

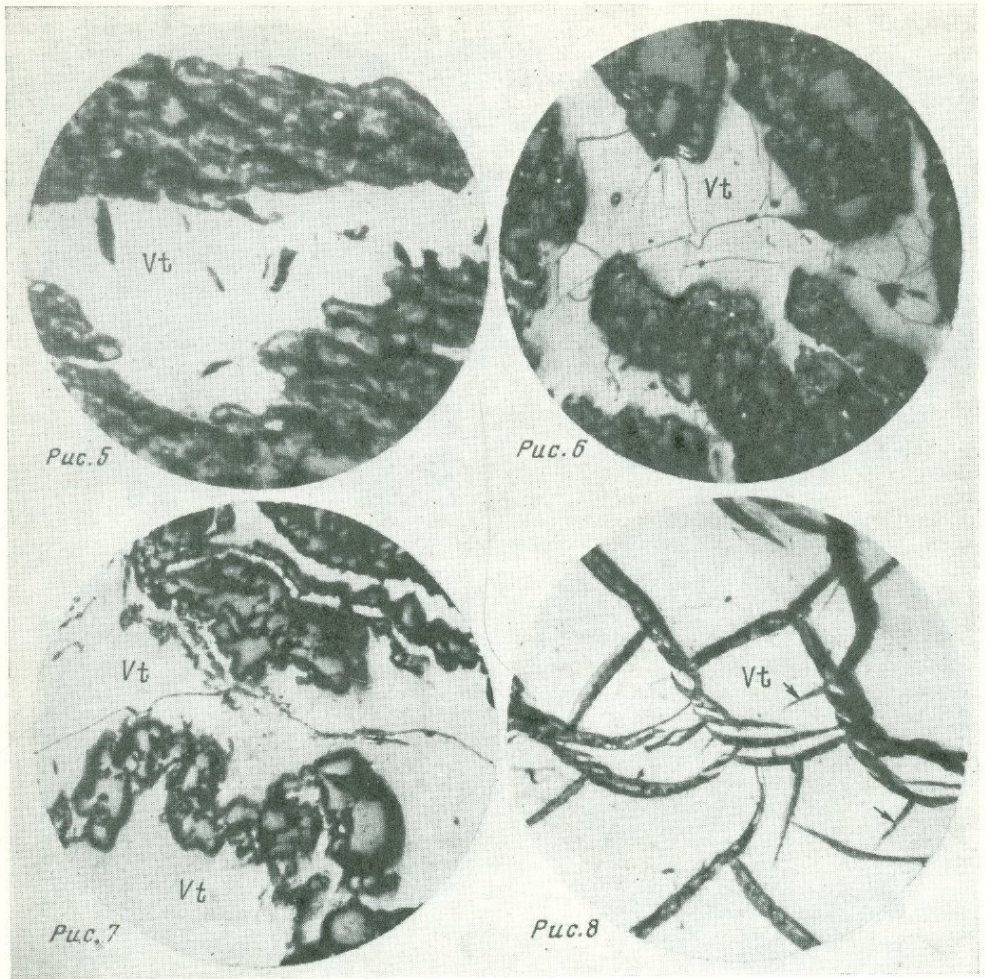


Рис. 5. Участок витринита (Vt) со слабо коррозированными краями и с небольшими пустотами разъедания внутри

Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 6. Участки витринита (Vt) с сильно изъеденными краями

Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 7. Участки витринита (Vt) с сильно изъеденными краями

Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 8. Участок витринита с клиновидными трещинами окисления (показаны стрелками)

Отраженный свет; $\times 200$

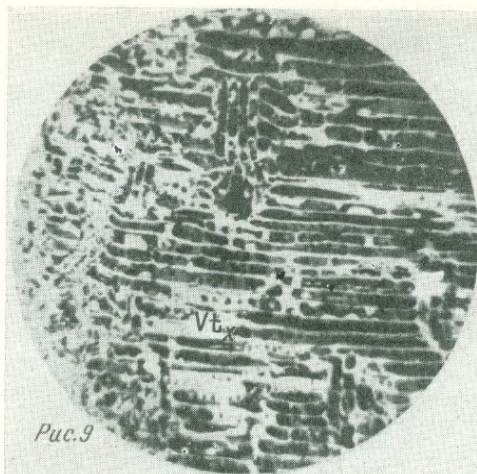


Рис. 9

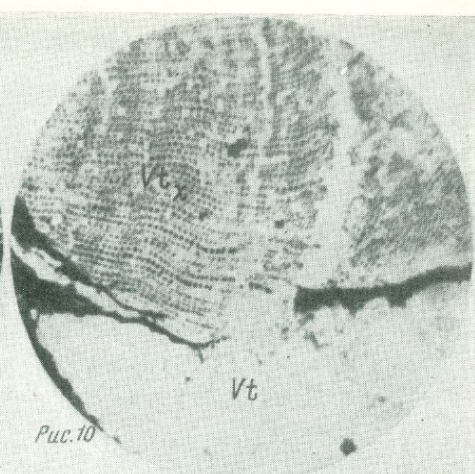


Рис. 10

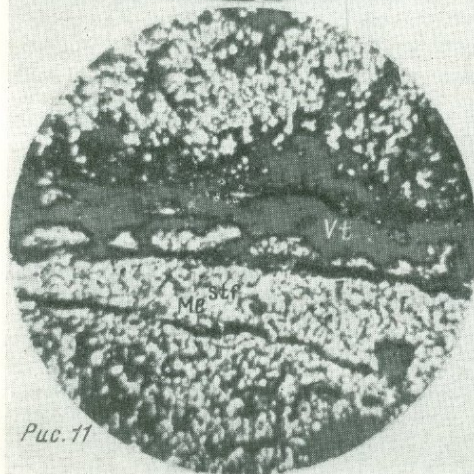


Рис. 11

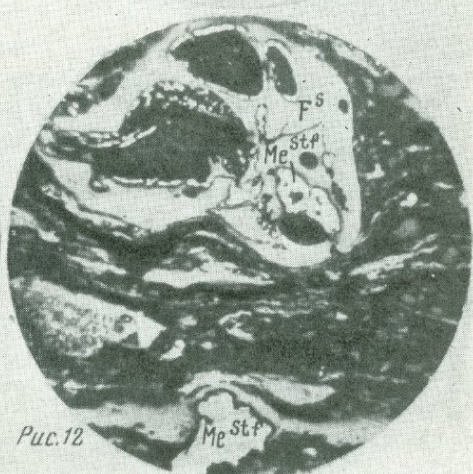


Рис. 12

Рис. 9. Участок структурного витринита (ксилинит— Vt_x), образовавшийся из древесины (продольный срез)

Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 10. Участок структурного витринита (Vt) (ксилинит— Vt_x), образовавшийся из древесины (поперечный срез)

Отраженный свет; $\times 70$

Рис. 11. Витринит (Vt), большей частью пиритизированный (Me^{stf})

Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 12. Склеротинит, полости клеток которого заполнены зернами пирита (Me^{stf})

Отраженный свет; $\times 200$

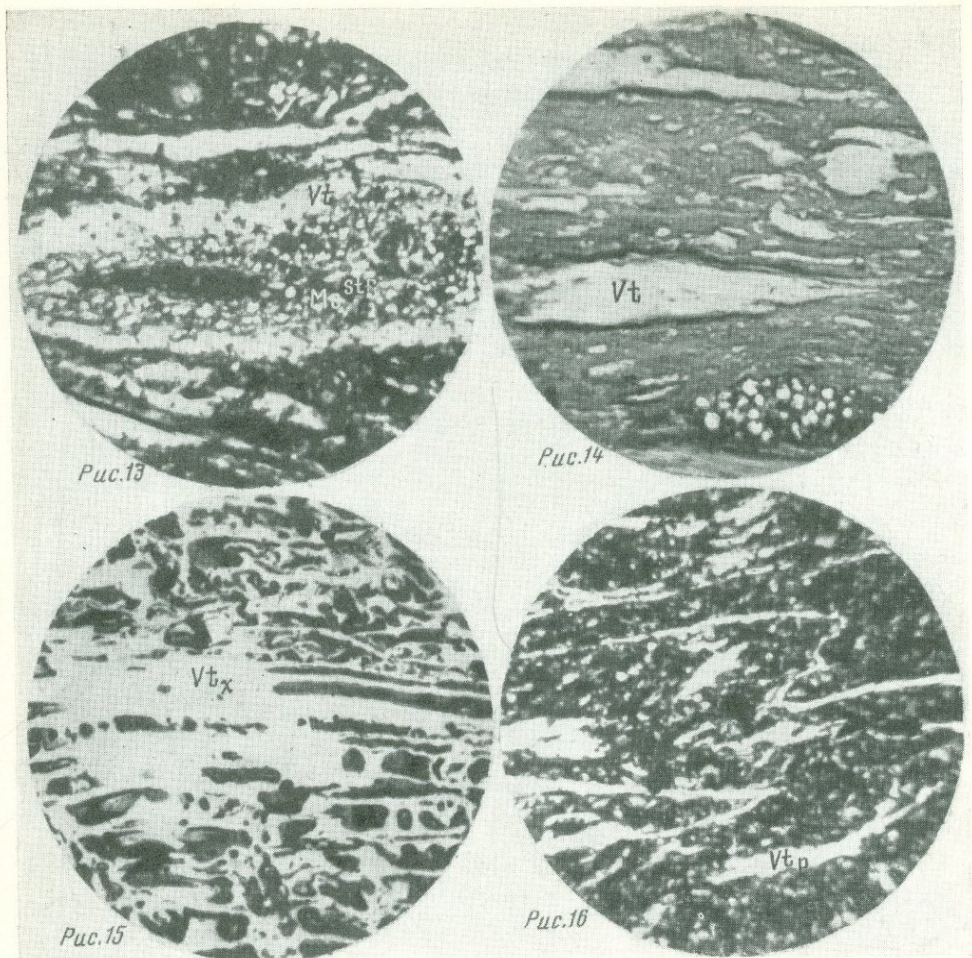


Рис. 13. Поперечный разрез небольшого ствола, сердцевина которого заполнена пиритом (Me^{stf}); Vt — витринит
Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 14. Линза пирита и небольшие участки витринита (Vt)
Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 15. Структурный участок витринита (ксилинит — Vt_x) с бесструктурными участками
Отраженный свет; $\times 200$

Рис. 16. Участки витринита, происходящие из листьев (паренхимы — Vt_p)
Отраженный свет; $\times 200$

ний, размеры которых колеблются от 1 до 3 мм в ширину и от 5 мм до нескольких сантиметров в длину. Реже данный тип представлен несколькими мелкими угольными включениями. Включения первого типа бывают представлены как структурным витринитом — ксилинитом, так и бесструктурным — криптотелинитом. Иногда в угольных включениях наблюдаются все переходы от хорошо сохранившейся растительной структуры до полного ее исчезновения. Однако преобладают угольные включения, сложенные криптотелинитом (рис. 1, 2).

2. **Витринитовый** (содержание Vt более 70%). В этом типе чаще всего наблюдаются крупные угольные включения витринитового типа, а сопутствующие им более мелкие угольные включения (иногда достигающие размера угольного детрита) имеют неоднородный петрографический состав. В большинстве случаев это обрывки семивитринита, семифюзинита, фюзинита и микринита. Реже компоненты группы лейптинита.

3. **Фюзинитовый** (содержание компонентов группы фюзинита более 40%). Этот тип угольных включений имеет наиболее разнообразный петрографический состав. Очень часто здесь наблюдаются все переходы от группы витринита к группе фюзинита через семивитринит и семифюзинит. Группа витринита также бывает представлена как структурными, так и бесструктурными микрокомпонентами. Еще большим разнообразием характеризуются компоненты группы фюзинита. Они бывают представлены семифюзинитом и собственно фюзинитом различной формы, величины и отражательной способности. В угольных включениях нередко встречаются также бесструктурные микринитоподобные участки и склеротинит.

Необходимо отметить, что, несмотря на довольно низкую стадию метаморфизма, которая колеблется в большинстве случаев от I до III, лейптинит в исследованных угольных включениях наблюдается довольно редко и составляет незначительный процент. Он представлен в основном кутинитом или резинитом. Иногда резинит заполняет полости клеток в телините.

При микроскопическом исследовании большое внимание следует уделять изучению поверхности угольных включений, об особенностях которой можно судить в аншлифах по характеру их контактов с вмещающими терригенными породами. Изучение поверхности угольных включений имеет большое значение как для познания генезиса, так и для правильного выбора площадок при замерах отражательной способности. Значения отражательной способности, полученные по участкам витринита с неровной кавернозной поверхностью, могут оказаться существенно заниженными. Ошибки в определении отражательной способности могут привести к неверному прогнозу.

При исследовании угольных включений были установлены четыре формы контактов.

1. Ровные на всем протяжении угольного включения (см. рис. 1, 2).
2. Относительно ровные, но с пустотами разъедания внутри (рис. 3).

Эти две формы контактов характерны для крупных включений витринита, которые в большинстве случаев залегают параллельно наслоению. Вследствие повышенной хрупкости витринита разрушение зерна происходит по участкам, обогащенным этими включениями, и в препаратах (аншлифах) они чаще всего располагаются по краям. Реже их можно наблюдать в средней части аншлифа. Обычно такие включения имеют гладкую ровную поверхность, представлены криптотелинитом и вполне пригодны для замеров отражательной способности.

3. Слегка коррозированные контакты (первая стадия разъедания). В этом случае, как видно из рис. 4, контакты имеют едва заметную зубчатость, небольшие участки разъедания по краям или небольшие пустоты внутри (рис. 5).

Эта форма контактов наиболее характерна для мелких включений с размерами от 0,5 до 1—3 мм. Угольные включения, характеризующиеся слегка коррозированной поверхностью, имеют форму линз, вытянутых участков или мелких обрывков, иногда по размерам не превышающим угольный детрит. Наиболее крупные малокоррозированные линзы или прослойки, представленные бесструктурным витринитом, также вполне пригодны для замеров отражательной способности.

4. Неровные, сильно изъеденные контакты. Эта форма контактов приведена на рис. 6, 7. Наиболее часто она встречается в тех случаях, когда угольные включения образовались за счет полуразложившейся древесины стволов. Для четвертой формы наиболее характерна неровная, часто причудливо изогнутая поверхность угольных включений. Нередко участки имеют пустоты разъедания внутри, заполненные терригенными материалами.

Угольные включения имеют размеры от 0,1 мм до нескольких миллиметров. Для включений с неровной поверхностью характерен довольно разнообразный петрографический состав. Однако в них почти всегда имеются участки витринита, пригодные для замеров отражательной способности, хотя выбор их требует особенно большой тщательности. Кроме того, встречаются фрагменты, имеющие все переходы от витринита к семивитриниту, семифюзиниту и фюзиниту. Большая разница в отражательной способности витринита, семифюзинита и фюзинита, а также ошибки при выборе объекта, по которому производится замер отражательной способности, могут обусловить существенные неточности при прогнозе палеотемператур.

В зависимости от вмещающей породы часто меняется морфологический облик угольных включений, а нередко и состав послужившего для их образования растительного материала. В грубообломочных породах, как правило, встречаются крупные включения угля, образовавшиеся в результате углефикации обломков древесных стволов и стеблей. В аргиллитах и глинистых алевролитах, встречающихся в толще песчаников, нередко содержится обильное количество линзообразных прослоек витринита, образовавшегося за счет стеблей и листьев. Мощность прослоек в этих случаях не превышает 1—2 мм.

Кроме того, включения с сильно изъеденной поверхностью и различным петрографическим составом встречаются главным образом в разнотернистых песчаниках. Для углистых аргиллитов, аргиллитов и алевролитов характерны относительно ровная поверхность и более однородный петрографический состав угольных включений.

Результаты изучения контактов угольных включений и вмещающих пород позволяют высказать некоторые соображения генетического характера. Так, ровная поверхность угольных включений, по-видимому, указывает на то, что разложение исходных растительных фрагментов происходило только до их захоронения в осадке. В то время как коррозированная поверхность угольных включений, наоборот, свидетельствует о продолжении биохимического разложения исходного растительного вещества и после попадания его в терригенные отложения. Подтверждением этого положения является нахождение их в большинстве случаев в песчаниках, в которых, по-видимому, в момент накопления была большая возможность проникновения кислорода, что способствовало интенсивной деятельности микроорганизмов.

Неодинаковые изменения претерпевают угольные включения в зоне гипергенеза. Так, в песчаниках, находящихся в зоне гипергенеза, встречается большое количество зерен, имеющих признаки интенсивного химического выветривания. В процессе выветривания в витрините появляются микротрещины (рис. 8), пустоты выщелачивания, нарушается связь между отдельными структурными звеньями в макромолекулах, возрастает гигроскопичность. В различных частях витринитового фраг-

мента эти изменения неодинаковы, что препятствует получению ровной поверхности препарата, по которому производится измерение отражательной способности. Вследствие этого также могут быть получены заниженные значения отражательной способности. Так как доступность отдельных участков для кислорода неодинакова, в породах почти всегда имеются участки витринита, вполне пригодные для определения по ним отражательной способности.

Особенности и исходный материал угольных включений

Все угольные включения образовались в результате углефикации различных частей растений. Среди угольных включений часто можно различить обрывки древесных стволов, стеблей, листьев и корневых частей ископаемых растений.

Участки витринита, наиболее часто встречаемые в терригенных породах и хорошо различимые макроскопически, происходят в большинстве случаев из лигнифицированных частей древесины хвойных растений, т. е. это в основном остатки стволов ископаемых растений. При микроскопическом исследовании в таких включениях часто можно видеть хорошую сохранность растительной структуры древесины как в продольном (рис. 9), так и поперечном (рис. 10) сечениях (Мусял, Бабинкова, 1969).

Можно предположить, что хорошая сохранность растительной структуры, кроме ботанической природы самого растения, связана с продолжительностью пребывания его в благоприятной для интенсивной деятельности аэробных бактерий среде. По-видимому, в этом основное отличие условий формирования рассеянных угольных включений от угольных пластов. При образовании торфяника, из которого впоследствии формируется угольный пласт, интенсивная деятельность аэробных бактерий наблюдается только в торфогенном слое. При этом накопление торфа в большинстве случаев происходит из растительных остатков, не подвергшихся длительной транспортировке.

Рассеянные угольные включения образуются в большинстве случаев из растительного материала, подвергшегося более длительному переносу. Поэтому в них наблюдается различная степень сохранности растительной структуры, а иногда и различная фюзинизация. Структурные участки в угольных включениях мало пригодны для замера отражательной способности, но имеют большое значение для познания генезиса рассеянного угольного вещества и условий его превращения в период седиментации. Однако сам факт нахождения угольных включений в терригенных породах свидетельствует о преобладании восстановительных условий над окислительными после попадания ОВ в осадок. Кроме того, наличие большого числа образцов, содержащих угольные включения только витринитового типа, по-видимому, свидетельствует об относительно кратковременном периоде деятельности аэробных бактерий.

Подтверждением наличия восстановительного потенциала среды захоронения служит также большое количество сульфидов железа, встречаемых в изученных образцах. Форма выделения сульфидов железа неодинакова. Они встречаются в виде мелких зерен, иногда рассеянных в витрините (рис. 11). В ряде случаев они выполняют полости клеток в склеротините (рис. 12) или отдельные части сердцевин бывшего ствола (рис. 13), иногда образуют линзы (рис. 14) или крупные конкреции, обычно расположенные параллельно прослойкам витринита.

Необходимо отметить, что почти 80% всех встречаемых угольных включений образовались из остатков стволов или стеблей ископаемых растений. При этом наиболее пригодным для замеров отражательной

способности является скрытоструктурный витринит (см. рис. 1, 2, 4), образовавшийся из древесины (криптотелинит). Однако даже в структурном витрините встречаются площадки, по которым можно измерить отражательную способность (рис. 15). Включения витринита, образовавшегося из стволов и стеблей, располагаются большей частью параллельно наслоению. Однако нередко встречаются угольные включения, сформировавшиеся из остатков полуразложившейся древесины, от которой сохранились только отдельные фрагменты. О том, что эти фрагменты являются остатками древесины, свидетельствуют параллельное чередование отдельных волокон древесины, вздутия, оставшиеся от бывших сосудов, и отдельные клетки, замещенные минеральным веществом. В таких случаях включения витринита иногда располагаются не параллельно наслоению, а под некоторым углом или даже перпендикулярно к нему. Кроме витринита древесного происхождения, в терригенных отложениях нередко встречается витринит, по-видимому, образовавшийся из тканей листа. Такие участки залегают в виде тонких зубчатых нитей (рис. 16), изогнутых полос или линз. Реже в терригенных породах угольные включения, происходящие из листьев, встречаются в виде паренхимитов (Мусьял, Бабинкова, 1969). Это линзовидные или вытянутые образования, оконтуренные кутинитом, иногда с полуразложившимися клетками внутри.

Угольные включения, образовавшиеся из листьев, в исследованных образцах самостоятельно встречаются редко. Значительно чаще они ассоциируют с включениями, образовавшимися из стеблей или корней ископаемых растений. Они, по-видимому, являются остатками папоротникообразных, что согласуется с данными палинологов. Для замеров отражательной способности такие включения обычно мало пригодны из-за небольшой мощности.

Угольные включения, образовавшиеся из корней ископаемых растений, отличаются от стеблевых тем, что они в большинстве случаев имеют беспорядочное расположение, червеобразную форму, иногда суживающуюся к краям. Кроме того, для включений стеблевого происхождения характерно разветвление на отдельные веточки или даже древесные волокна.

Наблюдения за особенностями изменения состава и свойств рассеянных угольных включений на различных этапах их превращения должны способствовать познанию процесса образования и изменения углеводородов (УВ) нефтяного ряда. В связи с этим очевидна необходимость изучения проблемы происхождения нефти и газа в тесном комплексе с проблемой генезиса угля.

В результате проведенных исследований по хорошо изученным нефтегазоносным районам Восточного Предкавказья, Южного Мангышлака, Урало-Поволжья установлена тесная связь между нефтеносностью и отражательной способностью.

Как показали исследования, в зависимости от стадии углефикации, характера рассеянного органического вещества (РОВ) и фаций диagenеза в одних районах могли преобладать процессы нефтеобразования, а в других газообразования. Возможность получения количественных показателей палеотемператур, увязанных с общей тектоникой развития исследованных районов, открывает перспективы для выявления закономерностей превращения и размещения залежей нефти и газа и дает важные показатели для их поисков.

Литература

- Аммосов И. И. Основные причины неодинакового состава и свойств ископаемых углей.— Изв. АН СССР, серия геол., 1952, № 3.
- Аммосов И. И. Литология и нефтеносность.— В сб. «Петрология и парагенез горючих ископаемых». М., «Наука», 1967.
- Аммосов И. И., Горшков В. И. Палеотемпература нефтеносных пород.— В сб. «Проблемы диагностики условий и зон нефтеобразования». М., «Наука», 1971.
- Аммосов И. И., Еремин И. В. Палеотемпература главного этапа нефтеобразования.— В сб. «Проблемы диагностики условий и зон нефтеобразования». М., «Наука», 1971.
- Аммосов И. И., Мусял С. А. Отражательная способность как одна из главных особенностей ископаемых углей.— Докл. АН СССР, новая серия, 84, 1952, № 6.
- Аммосов И. И., Тан Сю-и. Стадии изменения углей и парагенетические отношения горючих ископаемых. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Аммосов И. И., Шаркова Л. С. Катагенез и нефтеносность юрских отложений Южного Мангышлака.— В сб. «Проблемы диагностики условий и зон нефтеобразования». М., «Наука», 1971.
- Калмыков Г. С. Витринит, его отражательная способность и методы определения.— В сб. «Петрология и парагенез горючих ископаемых». М., «Наука», 1967.
- Мусял С. А., Бабинкова Н. И. Терминология и свойства микрокомпонентов гумусовых углей.— В сб. «Рассеянные включения угля в осадочных породах» М., «Наука», 1969.

С. Н. Белецкая, Г. М. Сырова

НОВЫЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ СОСТОЯНИЯ МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИРОДЫ РАССЕЯННЫХ БИТУМОИДОВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

В лаборатории первичной миграции нефти (ВНИГРИ) разработан метод диагностики процессов первичной миграции рассеянных битумоидов, в основу которого положено сравнительное изучение количества и состава экстрактов, извлеченных сжатым углекислым газом и хлороформом из недробленых и дробленых пород.

Описание и обоснование метода изложены в ранее опубликованных статьях (Белецкая, 1972; Белецкая, Сырова, 1972). В основу метода легли следующие предпосылки:

1) при обработке недробленной породы сжатым газом или хлороформом в раствор должны переходить битумоиды, находящиеся в открытых порах, которые и в природных условиях будут участвовать в миграции в первую очередь;

2) при экстракции из породы, раздробленной после удаления растворимых компонентов из недробленной породы, извлекается битумоид запечатанных пор, который в силу своей изолированности ближе по составу к сингенетичному битумоиду; в случае отсутствия миграционных процессов состав битумоидов открытых и закрытых пор должен быть одинаков;

3) различия, наблюдаемые в составе этих экстрактов, являются результатом наложения миграционных процессов.

Было показано, что каждый из используемых нами растворителей имеет свои специфические особенности.

Наибольшей растворимостью в сжатом углекислом газе обладают метаново-нафтеновые и моноциклические ароматические углеводороды (УВ), но практически при длительной фильтрации сжатого газа через породу в газовый раствор переходят все имеющиеся в породе масляные компоненты и часть подвижных смолистых соединений.

Газовый экстракт из недробленной породы ($ГЭ_{нд}$) характеризует подвижный битумоид из открытых пор ($П_0$), а газовый экстракт из дробленной породы ($ГЭ_д$) дает представление о составе и количестве подвижного битумоида в участках породы, труднодоступных для газа — закрытых порах ($П_з$).

Аналогичная картина извлечения наблюдается при использовании хлороформа для средне- и малобитуминозных пород ($C_{орг}$ менее 2%), с той только разницей, что хлороформ, являясь сильным растворителем, извлекает более широкую гамму битумоидных компонентов, в том числе смолы и асфальтены.

В породах же, содержащих повышенное количество ОВ наряду с открытыми и закрытыми порами значительную долю составляют поры, запечатанные тяжелым битумоидом, которые по степени доступности для растворителей, равно как и по степени участия в миграционных процес-

сах, занимают промежуточное положение между открытыми и закрытыми порами.

В случае пород, содержащих $C_{орг}$ более 2%, при субпараллельном распределении органических включений в виде густой сетки переходящих друг в друга нитевидных образований, происходит внедрение хлороформа вдоль этих включений, вскрытие пор, запечатанных асфальтово-смолистыми компонентами, нарушение существующей поровой структуры породы.

Хлороформенный экстракт из недробленной породы ($ХБ_{нд}$) в таком случае характеризует битумоид из открытых пор и пор, запечатанных тяжелым битумоидом, а хлороформенный экстракт из дробленной породы ($ХБ_{д}$) отражает состав битумоида, находящегося в участках породы, условно названных нами «порами, недоступными для хлороформа»¹.

Таким образом, при параллельной обработке битуминозной породы сжатым газом и хлороформом появляется возможность охарактеризовать распределение битумоидов между различными порами: открытыми, закрытыми и запечатанными тяжелым битумоидом. Изучение количества и состава экстрактов, полученных из различных пор, дает весьма богатую информацию для диагностики миграционных процессов и для углубленной и объективной генетической характеристики битумоидов.

Генетические категории рассеянных битумоидов и их номенклатура приняты нами в варианте, разработанном В. А. Успенским, О. А. Радченко (Успенский, Радченко, 1952, Успенский, 1970), Н. Б. Вассоевичем (1959, 1972; Вассоевич, Абрамсон, 1964; Вассоевич, Амосов, 1967), А. Э. Конторовичем (1968), С. Г. Неручевым (1969).

Согласно В. А. Успенскому и О. А. Радченко, битумоиды можно разделить на две основные группы: 1) синбитумоиды, являющиеся обязательной составной частью рассеянного органического вещества (РОВ) и приуроченные к своему материнскому ОВ; 2) эпибитумоиды, оторвавшиеся от исходного РОВ и мигрировавшие на любое расстояние (от миллиметров до сотен метров).

Н. Б. Вассоевич, Б. А. Абрамсон (1964) предложили ввести ряд дополнительных понятий.

1. **Паравтохтонный битумоид** — сингенетичный данному слою (ОВ данного слоя), но эпигенетичный по отношению к данной точке пласта.

2. **Эмиаллохтонный битумоид** — покинувший материнскую породу (слой), но не вышедший за пределы данной свиты, т. е. сингенетичный ОВ данной свиты.

3. **Остаточный битумоид** — потерявший часть подвижных компонентов.

Битумоид, сингенетичный ОВ данной свиты, но испытавший большее или меньшее перемещение в пределах свиты (паравтохтонный и эмиаллохтонный, по терминологии Н. Б. Вассоевича) в тех случаях, когда было затруднительно установить масштаб перемещения, классифицировался нами как *перераспределенный битумоид*.

Несмотря на то, что определение генетической принадлежности битумоидов — один из самых актуальнейших вопросов нефтяной битуминологии, до настоящего времени отсутствовали достаточно надежные приемы для точного, однозначного определения типов битумоидов.

В битуминологической практике широко применяется экстракция битумоидов органическими растворителями из сразу раздробленной породы, однако выявление генетической принадлежности битумоида на основании изучения этих экстрактов весьма затруднительно, ибо в результате постоянно идущих процессов преобразования ОВ и новообразования битумоидов, а также большой подвижности части битумоидных компонен-

¹ В категорию пор, недоступных для хлороформа, входят минерально-запечатанные поры, субкапиллярные и поры, запечатанные ОВ, нерастворимым в хлороформе.

тов на данном участке породы может находиться весьма сложная смесь битумоидов самого различного генезиса.

Благодаря предлагаемому методу сравнительного изучения экстрактов, полученных из открытых и закрытых пор, появляется возможность количественно устанавливать существующий в настоящий момент избыток (или дефицит) УВ в открытых порах и на основании детального изучения масштабов перераспределения УВ в поровой системе пород фиксировать различные этапы первичной миграции: между закрытыми и открытыми порами (межпоровая), по открытой поровой системе материнской свиты (внутрисвитная) и, наконец, уход части битумоидов за пределы поровой системы данной свиты (межсвитная).

Подобный подход в свою очередь позволяет дать развернутую характеристику для изучаемых битумоидов, ибо принадлежность битумоидов к той или иной генетической категории в значительной мере определяется состоянием миграционных процессов на данном участке породы.

Диагностика состояния миграционных процессов методом сравнительного изучения хлороформенных и газовых экстрактов из недробленых и дробленых пород была осуществлена для 53 образцов пород, кроме того 35 образцов пород были исследованы с использованием в качестве растворителя только хлороформа.

Исследованная коллекция состояла из пород различного возраста и литологического состава; в 58 породах преобладала глинистая составляющая, в 30 — карбонатного материала содержалось больше 50%; 23 образца были отобраны из обнажений, остальные 65 — керновый материал. Палеоглубина погружения осадков от 400 до 9000 м. Содержание $C_{орг}$ в породах колебалось от 0,2 до 27,2%; в 51 образце пород $C_{орг}$ было больше 1%. Как показал анализ ОВ, проведенный углепетрографическими методами², в 74 породах содержалось ОВ сапропелитового типа, в восьми породах сапрогумитового и в шести гумито-сапропелитового типа. Стадии метаморфизма ОВ представлены от бурогоугольной до антрацитовой.

Поровые характеристики в исследованной коллекции пород изменялись в широком интервале значений: открытая пористость колебалась от 0,08 до 39,5%, закрытая — от 0,5 до 23,8%. Доля открытых пор в общей пористости варьировала от 4 до 94%.

Приемы интерпретации

Интерпретация полученных результатов проводилась на основании сравнения следующих показателей и отношений:

1) отношения показателей пористости P_o/P_z , характеризующего распределение пор в породе;

2) отношения показателей газовой и хлороформенной экстракции, характеризующих распределение соответствующих битумоидов в поровой системе пород:

$$G_{нд}/G_{д}, X_{нд}/X_{д};$$

3) отношений, характеризующих распределение углеводородных и асфальтово-смолистых компонентов в поровой системе пород (содержание компонентов выражено в г на 1 кг породы):

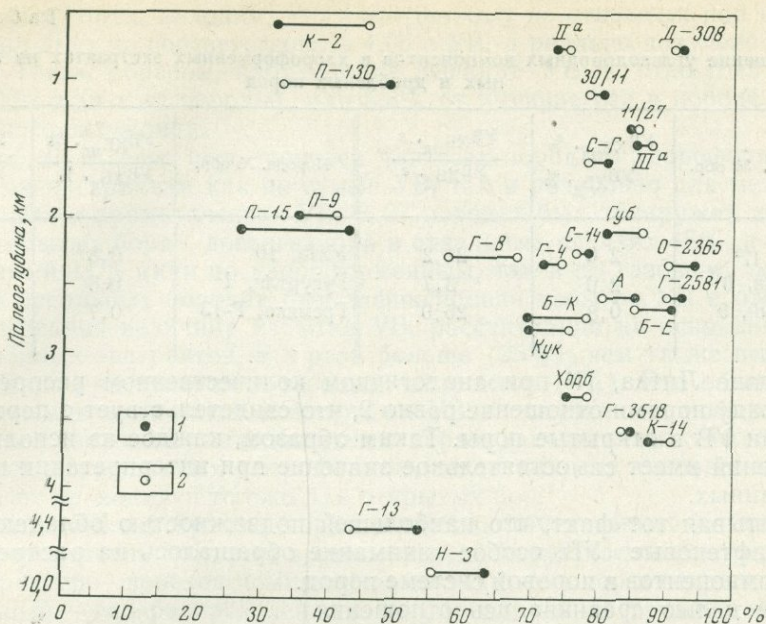
$$UV_{G_{нд}}/UV_{G_{д}}; UV_{X_{нд}}/UV_{X_{д}}; (Acф^3 + Cm^4)_{X_{нд}} / (Acф + Cm)_{X_{д}}.$$

В случае пород, содержащих сингенетичный битумоид, не затронутый процессами миграции, должно наблюдаться равенство всех приведенных

² Анализ ОВ углепетрографическими методами осуществлен Г. М. Парпаровой и А. В. Жуковой.

³ Acф — асфальтены.

⁴ Cm — смолистые компоненты.



Изменение содержания УВ в газовых экстрактах из недробленных и дробленных пород с глубиной

Газовые экстракты: 1 — из закрытых пор; 2 — из открытых пор

отношений. Наложение процессов миграции приводит к нарушению этого равенства. Отношения располагались в ряд по убывающим значениям их абсолютных величин и в зависимости от сложившегося порядка делались предварительные выводы о специфике распределения битумоидов в поровой системе пород.

Так, например, если значения всех отношений превосходят по величине отношение Π_0/Π_3 , можно сделать вывод о том, что в открытых порах породы содержится перераспределенный битумоид (возможно, эпигенетичный). В этом случае, когда величина отношения Π_0/Π_3 значительно превосходит остальные отношения, можно предположить, что в породе содержится сингенетичный остаточный битумоид, открытые поры обеднены УВ. Однако необходимо учесть, что аналогичная картина распределения может наблюдаться также при наличии в породе значительного количества вторичных пор, поэтому для проверки вывода необходимо провести петрографическое исследование с целью выявления в породе пор выщелачивания, открытых трещин, пустот, каверн и т. п.

К тому же существующие методы определения пористости недостаточно точны, поэтому для окончательного вывода о характере битумоида необходимо сравнить состав экстрактов, извлеченных из различных пор.

С этой целью рассматривались величины отношений $УВ_{Г\text{вд}}/УВ_{Г\text{гд}}$ и $УВ_{Х\text{вд}}/УВ_{Х\text{гд}}$, содержание УВ в которых было выражено в процентах. При величине отношения больше 1 УВ преобладают в битумоиде открытых пор, — это признак перераспределения битумоидов, а при отношении меньше 1 УВ составляют большую долю в битумоиде закрытых пор, что свидетельствует об остаточности битумоида открытых пор (рисунок).

Из табл. 1 видно, что одинаковому процентному отношению УВ могут соответствовать весьма различные количественные соотношения. Так, например, в образце Покосный, 9 при извлечении основной массы УВ из открытых пор содержание их в экстракте было относительно низким по сравнению с содержанием в экстракте из запечатанных пор, что свидетельствует об остаточности битумоида открытых пор. С другой стороны,

Соотношение углеводородных компонентов в хлороформенных экстрактах из недробленых и дробленых пород

Порода, № обр.	$\frac{УВ_{ХБ_{нд}}, \%}{УВ_{ХБ_{д}}, \%}$		Порода, № обр.	$\frac{УВ_{ХБ_{нд}}, \%}{УВ_{ХБ_{д}}, \%}$	
	$\frac{УВ_{ХБ_{нд}}, г}{УВ_{ХБ_{д}}, г}$	$\frac{УВ_{ХБ_{нд}}, г}{УВ_{ХБ_{д}}, г}$		$\frac{УВ_{ХБ_{нд}}, г}{УВ_{ХБ_{д}}, г}$	$\frac{УВ_{ХБ_{нд}}, г}{УВ_{ХБ_{д}}, г}$
Литва, II ^a	2,0	21,2	Ухта, 10	0,8	3,9
Гугуртли, 6	2,0	3,7	Гугуртли, I	0,8	0,1
Покосный, 9	0,8	25,0	Гремяка, Г-13	0,7	0,1

в образце Литва, II^a при аналогичном количественном распределении УВ между порами отношение равно 2, что свидетельствует о перераспределении УВ в открытые поры. Таким образом, каждое из используемых отношений имеет самостоятельное значение при интерпретации полученных данных.

Учитывая тот факт, что наибольшей подвижностью обладают метаново-нафтеновые УВ, особое внимание обращалось на распределение этих компонентов в поровой системе пород.

С этой целью сравнивались отношения

$$\frac{\left(\frac{Me + Np}{Ag}\right)_{ХБ_{нд} \text{ (или ГЭ}_{нд})}}{\left(\frac{Me + Np}{Ag}\right)_{ХБ_{д} \text{ (или ГЭ}_{д})}}$$

Обозначим эти громоздкие отношения через μ ХБ (или μ ГЭ) и рассмотрим возможные сочетания этих отношений и их интерпретацию.

1. Отношения μ ХБ и μ ГЭ менее 1. Битумоид открытых пор и пор, запечатанных тяжелыми асфальтово-смолистыми компонентами (если они есть в породе), обеднен метаново-нафтенowymi УВ, что свидетельствует об остаточности битумоида.

2. Соотношение μ ХБ более 1 при μ ГЭ менее 1 свидетельствует о перераспределении метаново-нафтеновых УВ из закрытых пор в поры, запечатанные тяжелым битумоидом, и об обедненности открытых пор этими УВ. Битумоид сингенетичный — перераспределенный — остаточный.

3. При соотношении μ ХБ менее 1, а μ ГЭ более 1 можно предположить, что наиболее подвижные компоненты перераспределились из пор, запечатанных ОВ, в открытые поры. Битумоид перераспределенный.

4. При μ ХБ и μ ГЭ более 1 битумоид перераспределенный. Избыток метаново-нафтеновых УВ и в открытых порах и в порах, запечатанных битумоидом. Битумоид паравтохтонный или эмйаллохтонный, возможно присутствие эпигенетичного битумоида.

Для того чтобы более точно классифицировать битумоид, необходимо рассмотреть количество «избыточных» УВ в открытых порах. Расчет избытка или дефицита (отдачи) УВ в открытых порах проводился путем сравнения состава битумоидов открытых и закрытых пор. Соотношения, наблюдаемые в закрытых порах между углеводородными и смолистыми компонентами (в случае газовых экстрактов) и между углеводородными и суммой асфальтово-смолистых компонентов (в случае хлороформенных экстрактов), принимались за исходные как более близкие к соотношениям, существовавшим в сингенетичном битумоиде.

Пример расчета: из открытых пор образца Павилоста, 130 (силурийские сланцы Прибалтики) сжатым газом извлечено 0,536 г УВ и 1,098 г смолистых компонентов, а из закрытых пор — 0,268 и 0,272 г соответственно. Исходя из соотношения между смолистыми компонентами и УВ

в закрытых порах, находим, что извлеченному из открытых пор количеству смол должно соответствовать 1,06 г УВ, а реально получено только 0,536 г. Таким образом, наблюдается дефицит УВ в открытых порах около 0,53 г (в 1 кг породы), или 5,3% от имеющегося в породе хлороформенного битумоида.

Подобный расчет был проведен для всех пород по хлороформенным и газовым экстрактам как по сумме УВ, так и отдельно для метаново-нафтеновых и ароматических УВ. В 27 породах был обнаружен дефицит УВ в открытых порах, достигающий в отдельных случаях 45%, а в среднем равный 11% (как по хлороформенным, так и по газовым экстрактам). В остальных породах был зафиксирован избыток УВ в открытых порах. Средняя величина избытка УВ, рассчитанная на основании хлороформенных экстрактов, в 3 раза больше (25%), чем та же величина, рассчитанная на основании газовых экстрактов (7%). Это объясняется включением в количество избыточных УВ в случае хлороформенных экстрактов также УВ, находящихся в порах, запечатанных тяжелым битумоидом, вскрываемых хлороформом, тогда как для газовых экстрактов расчет проводился только для открытых пор.

Избыток УВ в открытых порах свидетельствует о наличии процессов перераспределения, которые в свою очередь могут носить чисто локальный характер — переход компонентов из закрытых пор в открытые (сингенетичный — перераспределенный битумоид), но он также может образоваться в результате поступления в открытые поры данного участка породы «чужих» подвижных компонентов: с соседних участков слоя (паравтохтонный битумоид), из соседнего слоя данной свиты (эмиаллохтонный битумоид) и, наконец, из другой свиты (эпигенетичный битумоид). Для выявления характера перераспределения необходимо рассмотреть количество и состав избыточных компонентов. Если наблюдается избыток только метаново-нафтеновых УВ и величина этого избытка невелика, можно предположить, что имеет место начальный этап внутрисвитной миграции или межпоровое перераспределение. В ряде пород наблюдался избыток ароматических УВ в экстрактах из открытых пор при дефиците метаново-нафтеновых УВ. Можно предположить, что данный участок породы находится на пути миграции битумоидов. В открытых порах скопились менее подвижные компоненты, а наиболее подвижные (Me+Nn) проследовали дальше. Битумоид в таком случае можно классифицировать как сингенетичный — остаточный — перераспределенный.

В связи с тем, что при использовании предлагаемого метода появляется возможность оценить количество перераспределенного битумоида, находящегося в открытых порах, для каждого конкретного случая отдельно, уместно поставить вопрос о количественных критериях для различных генетических категорий битумоидов.

В порядке обсуждения можно предложить следующие варианты:

1) битумоид, который содержит примесь компонентов, поступивших с соседнего участка слоя, в количестве от 1 до 50%, считать сингенетичным — перераспределенным (паравтохтонным) или эмиаллохтонным, если удастся установить межслоевое перераспределение;

2) битумоид, содержащий 50% и более примеси посторонних компонентов, считать эпигенетичным.

Как показал детальный сравнительный анализ хлороформных и газовых экстрактов, полученных из 86 образцов пород, в исследованной коллекции отсутствовали породы, содержащие собственно сингенетичный битумоид, не затронутый миграционными процессами.

Все исследованные породы распределились на 29 групп (табл. 2). Для каждой из выделенных групп пород, имеющих одинаковый набор показателей, была дана генетическая характеристика битумоидов и оценено состояние миграционных процессов на данном участке породы.

Таблица 2

Генетическая характеристика рассеянных битумоидов осадочных пород на основании соотношения различных экспериментальных показателей

№ группы	Соотношения между показателями пористости и экстракции	УХ, %	УГ, %	μХ	μГ	Генетическая характеристика битумоидов и состояние миграционных процессов на данном участке породы	Место отбора и № обр.
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$P > A > X > Y$ $X > G > YG$	<1	<1	<1	<1	Сингенетичный остаточный битумоид. Отдача УВ из P_0	Дивненская, 308 Кукерсит (изв.)**
2	$A > X > YX >$ $P > G > YG$	<1	<1	<1	<1	Сингенетично-остаточный битумоид. Отдача УВ из P_0 (поры, запечатанные битумоидом— P_{36} , и поры недоступные для хлороформа— P_H)	Река Бзыбь, 30/11; Галюгаевские, 2581 и 3518
3	То же	<1	<1	<1	<1	Нет остаточности P_H	Тавтимановская, 28—7**
4	$P > G > YG \sim 0,1$	<1	<1	<1	>1	То же. Перераспределение $Me+Np$ в P_0	Кочегановская, 25, 27, 29*
5	$YX > X > A \gg$ $\gg P \gg G \gg YG$	>1	<1	>1	>1	То же. Отдача УВ из P_0 и перераспределение межпоровое из P_H в P_{36} и в P_0	Анабар; Гугуртли, 8
6	$YX > X > A \gg$ $P \gg G < 1$ $P = A = G = X =$ $= YG = 0,2$	>1	<1	>1	>1	То же. Большая остаточность всех пор	Митрофановская
7	$P > X > A \gg YX$ $A > X \gg P > YX$	<1	—	>1	—	То же. Отдача УВ из всех пор. Незначительное перераспределение $Me+Np$ 4 в P_0	Гугуртли, 3** Гремяки, 16 и 20**
8	$G > YG > P \gg$ $A \gg X \gg YX$	<1	<1	>1	<1	Сингенетично-остаточный битумоид. Отдача УВ из всех пор. Незначительное перераспределение $Me+Np$ в P_0	Ново-Алексеевская; Карабудахкент, 35; Ха-саут**; р. Андрючиха, 5А**, р. Гремяка, 13
9	$G > YG > P \gg$ $X > A > VX$	<1	<1	<1	>1	То же	О-в Новая Земля. Дивненская, 730
10	$P > A > X > Y$ $X > G > YG$	<1	<1	<1	>1		
11	$A > X > YX >$ $P > G > YG$	<1	<1	<1	>1	То же. Скопление битумоидов в P_{36} . Сдвиг $Me+Np$ в P_0	Покосный, 15; Ухта, 10**
12	$P > YX > X >$ $A > YG > G$	~1	<1	<1	<1	То же. Потеря $Me+Np$ УВ из P_0	Дивненская, 754
13	$A > X > YX >$ $P > YG > G$	<1	>1	>1	<1	То же. Перераспределение УВ (легких) из P_{36} в P_0 ; Потеря $Me+Np$ из P_{36} и из P_0	Кашпирские сланцы, K=1** и K=2
14	$YX > X > A >$ $P > YG > G$	>1	>1	>1	<1	То же. Отдача $Me+Np$ из P_0 (и P_{36}). Перераспределение межпоровое или внутри пласта, накопление Hg в P_0 (или P_{36}). В случае значительного избытка УВ в P_0 — паравтохтонный битумоид. Незначительное перераспределение УВ в P_0	Литва, P_C^a ; III_C^a ; Сергеевская, 21** Кукерсит**
15	$P > YG > G$	—	<1	—	1	Незначительное перераспределение УВ в P_0	Литва, P_C^{H*}

Т а б л и ц а 2 (продолжение)

№ группы	Соотношения между показателями пористости и экстракции	УХ, %	УГ, %	μХ	μГ	Генетическая характеристика битумоидов и состояние миграционных процессов на данном участке породы	Место отбора и № обр.
16	УХ>Х>А> П≥>Г>УГ	>1	<1	<1	<1	То же. Отдача легких УВ из П ₀ . Перераспределение УВ из П _н в П _{зб} .	Отказ, 1442, 2365*
17	УХ>Х>А> >П≥УГ>Г	>1	<1	<1	≥1	Сингенетично-остаточный битумоид. Отдача Ме+Нп из По и П _{зб} . Перераспределение УВ из П _н в П _{зб} . Концентрация Аг в П _{зб} . При избытке Ме+Нп в П ₀ возможен паравтохтонный битумоид	Литва, III ^а ; IV ^а ; IV ^н ; Северная Гусевская, 74; Назино; Большережье; Усть-Сильга, 2-Р; р. Аргун, 8А ₂ ; Бзызь, 30/15; Сергеевская, 14; 14(И)
18	Г>УГ>П	—	<1	—	<1	То же. Отдача УВ из П ₀ .	Павлоста, 130
19	Г>УГ>А> Х>УХ>П	<1	>1	<1	>1	Остаточный битумоид. Перераспределение подвижных УВ в П ₀ . Перераспределенный битумоид	Белый Яр, 13
20	УХ>Х>А≥ ≥УГ>Г>П	>1	>1	>1	>1	Сингенетичный перераспределенный битумоид. Перераспределение из П _н в остальные поры. В случае Ме+Нп в ХБ _д <1 остаточность П _з	Кукухунда; Хырсаңтєво; Хорбусонка, Гугуртли, 1** и 4
21	П≥УХ>Х> А>УГ>Г	>1	>1	>1	>1	То же. Остаточность только на основании пустых П ₀ . Возможно наличие вторичной пористости	Карабужкент, 34; Гусевская, 8-Р/6**
22	УХ>Х>А> Г>УГ>П	>1	>1	≤1	>1	Перераспределенный битумоид. Перераспределение между всеми порами. В П ₀ возможно скопление УВ (особенно легких Ме+Нп). Остаточное накопление Аг в П _{зб}	Ухта, 5, 12, 20, 21, 11/27, Литва, III ^н ; Покосный, 8 и 9; р. Большая Куонамка; Павлоста, 95; Казачинские 1,3** и 13—14**
23	А≥Х≥УХ> >УГ≥Г>П	<1	>1	>1	>1	Сингенетичный перераспределенный битумоид. Перераспределение Ме+Нп из П _з и П _{зб} в П ₀ . Возможен подток Ме+Нп с соседних участков свиты. Паравтохтонный битумоид	р. Аргун, 41 Г; Белый Яр, 20;** Гугуртли, 6**
24	УХ>Х>П> А>Г>УГ	>1	<1	>1	>1	Сингенетичный перераспределенный битумоид. Перераспределение УВ из П _н . Отдача легких УВ из П ₀ .	Краснодарские, 13
25	УХ≥Х>П> А>Г>УГ	>1	>1	>1	≥1	То же. Аналогичен группе 20. Меньше остаточность П _{зб} . Возможен подток УВ с соседних участков свиты. Паравтохтонный битумоид (?)	Краснодарские, 14, 15, 16, 17; Капчучай; Тавтимановская, 45-16**
26	А≥Х>УХ>П	<1	—	<1	—	Перераспределенный и остаточный битумоид. Открытые поры обеднены Ме+Нп. Скопление АУ в П ₀ . Порода на пути миграции. Паравтохтонный битумоид (?)	Тавтимановская 45-10**

Т а б л и ц а 2 (окончание)

№ группы	Соотношение между показателями пористости и экстракции	УХ, %	УГ, %	μХ*	μГ*	Генетическая характеристика битумоидов и состояние миграционных процессов на данном участке породы	Место отбора и № обр.
27	$A > X > UX \geq P < 1$	<1	—	>1	—	УВ в основном в П _н . Отдача УВ из П _о . Возможно, перекристаллизация карбоната сопровождалась захватом УВ Паравтохтонный или эмиаллохтонный битумид.* Избыток УВ (Аг особенно) в П _о . Порода лежит на пути миграции битумоидов. Остаточность по Ме+Np, которые промигрировали дальше по П _о .	Сергеевская, 18
28	$UG \geq G \geq P$	—	>1	—	<1	Эпигенетический остаточный битумоид. Легкие Ме+Np потеряны (выветривание); в П _н сохранился сингенетичный битумоид более благородного состава. Основная масса подвижного битумоида в П _{3б} , но и он обеднен Ме+Np	Кочегановская 26, 28, 30*
29	$A \geq X \geq UX \geq UG \geq G \geq P$	<1	>1	<1	>1		Карасязь

Примечание: $\frac{P_o}{P_3} = \Pi$; $\frac{X_{нд}}{X_d} = X$; $\frac{G_{нд}}{G_d} = G$; $\frac{(A_{сф} + C_M)X_{нд}}{(A_{сф} + C_M)X_d} = A$; $\frac{УВ X_{нд}}{УВ X_d} = УХ$; $\frac{УВ G_{нд}}{УВ G_d} = УГ$;

$$\frac{\left(\frac{Me+Np}{Ag}\right)_{X_{нд}}}{\left(\frac{Me+Np}{Ag}\right)_{X_d}} = \mu X^* \quad \frac{\left(\frac{Me+Np}{Ag}\right)_{G_{нд}}}{\left(\frac{Me+Np}{Ag}\right)_{G_d}} = \mu G^*$$

* Характеристика только по газовым экстрактам.

** Характеристика только по хлороформным экстрактам.

В первых семи группах, включающих 17 пород, битумоид открытых пор был сингенетичным — остаточным по большинству основных показателей. В ряде пород этих групп на фоне общей остаточности наблюдалось незначительное перераспределение наиболее подвижных метаново-нафтенных УВ из пор, недоступных для хлороформа, в поры, запечатанные тяжелым битумоидом.

Следующие 12 групп объединили большое число пород (31), битумоид которых был сингенетичным — остаточным, но одновременно имел явные признаки значительного перераспределения подвижного битумоида, в основном между порами.

Битумоид следующих 10 групп (35 пород) носил отчетливо перераспределенный характер, однако и в этих породах наблюдались признаки остаточности, выраженные более или менее отчетливо. И если в первых шести породах (группа 20) остаточность наблюдалась только в битумоиде из запечатанных пор, то в большинстве остальных пород признаки остаточности в битумоиде открытых пор можно заметить по ряду показателей, хотя элементы перераспределения явно преобладали. Перераспределение было зафиксировано: межпоровое (группа 24), внутрислоевого (паравтохтонный битумоид) (группы 12, 16, 23, 25), междупластовое, внутрислитное (эмиаллохтонный битумоид) (группа 28) и, наконец, межсвитное (эпигенетичный битумоид) (группа 29).

Интересно отметить, что в тех породах, где были зафиксированы эмиаллохтонный и эпигенетичный битумоиды, при огромном избытке в

открытых порах битумоидов (а в них УВ) в весовом отношении (отношение $УВ_{ХВнд}/УВ_{ХБд}$, г для образца Карасязь достигало 500), содержание УВ (в %) в битумоидах из открытых пор сравнительно мало отличалось от содержания УВ в битумоиде из закрытых пор. В образце Карасязь отношение $УВ_{ГЭнд}, \% / УВ_{ГЭд}, \% = 1,6$, в образце 26 (Кочегановская площадь) оно равно 1,1, а для хлороформенных экстрактов из образца Карасязь — 0,3.

Объясняется это тем, что в закрытых порах сохранился сингенетичный битумоид сравнительно благородного состава, а в открытых порах скопились чужеродные битумоиды, потерявшие наиболее легкую подвижную часть. В образце Карасязь, представляющем собой закирование выхода нефти в обнажении, легкие углеводородные компоненты выветрились, в результате чего оставшиеся асфальтово-смолистые компоненты придали битумоиду резко остаточный характер. Кочегановская порода представляет собой прослой в доманиковой свите трещиноватых светлых известняков, заключенных между глинистыми прослоями, обогащенными ОВ. По открытым порам известняков происходила миграция подвижных компонентов, поступающих из глинистых прослоев. Наиболее подвижные метаново-нафтеновые УВ проследовали дальше по свите, а на данном участке произошло остаточное накопление ароматических УВ и подвижных смол.

Рассмотренные случаи свидетельствуют о том, что и в таких категориях битумоидов, как эпигенетичные и эмиаллохтонные, в составе могут наблюдаться признаки значительной остаточности, а также о том, что окончательный вывод о генезисе битумоидов можно сделать только на основании суммы всех показателей. Так, на основании отношений $УВ_{ХВнд}, \% / УВ_{ХБд}, \%$; $Me + Np / Ag$ и другим признакам битумоид образца Карасязь может быть отнесен к категории остаточных и только не-померно высокие отношения $(Acф + Cm)_{ХВнд} / (Acф + Cm)_{ХБд}$; $ХБнд / ХБд$, $ГЭнд / ГЭд$, во много раз превосходящие отношение $Π_0 / Π_3$ (в 500—20 раз), свидетельствуют о скоплении в открытых порах больших количеств битумоидов и об эпигенетичности этого битумоида.

Важно отметить также следующий факт: при наличии значительного количества пор, запечатанных тяжелым битумоидом, в этих порах скапливаются УВ (преимущественно ароматические). Повышенная концентрация УВ в порах наблюдается часто на фоне остаточности открытых пор и даже остаточности пор, недоступных для хлороформа. Из чего можно сделать вывод о том, что большое количество тяжелых битумоидов в породе может удерживать в себе значительную долю УВ, препятствуя их эмиграции.

Таким образом, благодаря разносторонней информации о распределении битумоидов, получаемой при использовании предлагаемого метода, появляется возможность:

1) охарактеризовать раздельно битумоид пор трех категорий: открытых, закрытых и косвенно битумоид пор, запечатанных тяжелым битумоидом;

2) выявить различные этапы первичной миграции подвижных битумоидов: из одних пор в другие, с одних участков пласта (свиты) в другие и, наконец, из одних свит в другие;

3) выделить такие генетические категории, как сингенетичный, остаточный, перераспределенный (паравтохтонный, эмиаллохтонный), эпигенетичный;

4) в случае пород, содержащих значительное количество пор, запечатанных битумоидом ($C_{орг}$ более 2%), для получения наиболее полной информации о распределении битумоидов в поровой системе желательное совместное изучение экстрактов, полученных сжатым газом и хлороформом, обладающих различной растворяющей способностью и характеризующих битумоид разных групп пор.

Благодаря предложенному методу можно получить объективную качественную и количественную характеристику состояния миграционных процессов на данном участке породы.

Литература

- Белецкая С. Н. Изучение распределения рассеянных битумоидов в поровой системе пород в связи с вопросами оценки состояния миграционных процессов, изучение газовых экстрактов.— Геология нефти и газа, 1972, № 1.
- Белецкая С. Н., Сырова Г. М. Сравнительное изучение хлороформных экстрактов.— Геология нефти и газа, 1972, № 3.
- Вассоевич Н. Б. Микронепть.— Труды ВНИГРИ, вып. 132, 1959.
- Вассоевич Н. Б. Исходное вещество для нефти и газа.— Материалы Всесоюз. совещ. по генезису нефти и газа. М., «Недра», 1972.
- Вассоевич Н. Б., Абрамсон Б. А. Критерии для опознания аллохтонного битумоида в осадочных горных породах.— В сб. «Геологические исследования на нефть и газ». М., ЦНИИТЭ-нефтегаз, 1964.
- Вассоевич Н. Б., Амосов Г. А. Геологические и геохимические улики образования нефти за счет живого вещества.— В сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.
- Конторович А. Э. Геохимические методы оценки перспектив нефтегазоносности крупных территорий. Автореф. докт. дисс. Новосибирск, 1968.
- Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., «Недра», 1969.
- Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970.
- Успенский В. А., Радченко О. А. О признаках генетической классификации веществ, именуемых битумами.— Изв. АН СССР, серия. геол., № 6.

Ю. И. Корчагина

КОРРЕЛЯЦИЯ СОДЕРЖАНИЯ МАСЕЛ И ГЕТЕРОЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРОФОРМЕННОМ БИТУМОИДЕ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

В последние годы в практике геологопоисковых работ на нефть и газ все большее место занимают геохимические методы. Теоретические исследования, выполненные как у нас, так и за рубежом, позволили разработать комплекс геолого-геохимических критериев оценки перспектив нефтегазоносности, среди которых несомненно важным является объемно-генетический метод подсчета прогнозных запасов. На базе геохимических исследований строятся карты прогноза нефтегазоносности, являющиеся итоговым выражением комплекса геохимических исследований. Последние включают определение $C_{орг}$ в породе, содержания битумоида в породе и в расчете на $C_{орг}$, определение элементного и компонентного (масла, смолы, асфальтены) хлороформенного битумоида (ХБ) и группового углеводородного состава ХБ (А).

Выполнение двух последних видов анализа требует значительной затраты времени, высокой квалификации аналитика, а также не менее 0,20 г исходного вещества (ХБ). Между тем, именно установление содержания масел в битумоиде, а тем более углеводов (УВ) в породе и органическом веществе (ОВ) пород представляет наибольший интерес при геохимических исследованиях. Введение коэффициентов, позволяющих ориентировочно судить о качестве битумоида и содержании УВ в породах по наиболее простым и доступным определениям, очень важно. В этом плане заслуживает внимания выявление существующей связи между элементным и компонентным составом битумоида. Чем выше содержание масел в битумоиде (а следовательно, и УВ), тем меньше гетероатомов в его элементном составе.

Для элементного анализа битумоида достаточно 5—6 мг вещества («Руководство...», 1966), получение которого возможно и из слабо битуминированных пород.

Анализ фактического материала, полученного при изучении состава и распределения рассеянного ОВ нефтематеринских пород в Западно-Кубанском прогибе (Вассоевич и др., 1971) позволил выявить зависимость между содержанием масел и количеством гетероэлементов в ХБ(А).

Расчет коэффициента координации (корреляция рангов) Спирмэна ($\rho/60$) между этими параметрами (Вассоевич и др., 1968) выявил обратную связь между ними при коэффициенте корреляции — 0,73 (для 60 образцов). На основании установленной связи была сделана попытка перейти к оценке содержания масел в ХБ(А) по данным его элементного состава.

Имеющийся аналитический материал был сгруппирован так, что в одну группу помещались данные, в ХБ(А) которых содержание гетероэлементов не превышало 10% (1-я категория), а во вторую — битумоид

**Состав битумоида, экстрагированного хлороформом, из глин третичных отложений
Западно-Кубанского прогиба**
(средние данные)

Категория пород	Содержание в ХБ, %			Содержание УВ в породе, г/м ³ (при ХБ = 0,02%)
	гетероатомов O+N+S	масел	УВ	
1	1,1—9,9	30—87	24—87	185
	5,8 (53)	55,2 (53)	40,0 (53)	
2	10,1—17,0	12,1—27,0	8,5—18,9	70
	12,7 (8)	21,9 (8)	16,4 (8)	

Примечание. В числителе — пределы содержаний, в знаменателе — среднее; в скобках указано число образцов, по которым вычислены средние значения.

с суммой O+N+S выше 10%. В таблице помещены данные, полученные по битумоиду глин третичных отложений Западно-Кубанского прогиба с содержанием нерастворимого остатка породы (НОП) 85—90%, $C_{орг}$ 0,5—4%.

На основании экстраполяции (рисунок) по данным элементного анализа ХБ(А) можно примерно оценить количество масел в том или ином битумоиде, т. е. коэффициент η_1 . Принимая с определенной долей услов-

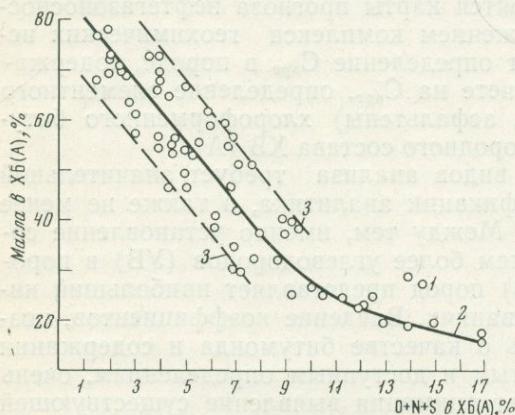


График зависимости содержания масел и гетероэлементов в ХБ

- 1 — содержание масел и гетероэлементов в ХБ(А) (глины Западно-Кубанского прогиба);
- 2 — кривая среднего содержания масел и гетероэлементов;
- 3 — границы отклонений

ности, что в маслах пород 1-й категории содержание УВ (μ_1) составляет 80% (от масел), а во второй 70%, можно легко перейти к определению УВ в породе (μ_3) и в ОВ пород (μ_2).

При кларковом содержании ХБ(А) в глинах (0,02%) количество УВ в породах 1-й категории около 185 г/м³, а в породах 2-й категории всего лишь 70 г/м³.

Таким образом, при содержании гетероэлементов в ХБ(А) до 10% количество масел в нем в среднем составляет 55% и УВ в породе около 185 г/м³. При более высоких значениях гетероэлементов (от 10 до 17%) содержание масел в ХБ(А) в среднем не превышает 22%, а УВ в породе — 70 г/м³. Более высокие (или низкие) содержания ХБ(А) в породе несомненно скажутся на абсолютных значениях УВ в породе.

Выводы

1. Установлена корреляционная связь между содержанием масел и гетероэлементов в ХБ(А).
2. Предложены пересчетные коэффициенты, позволяющие по данным элементного анализа ХБ(А) судить о количестве масел и УВ в нем.

3. При построении прогнозных карт нефтегазоности рекомендуется использовать пересчетные коэффициенты, что позволит использовать больший фактический материал и повысит достоверность выводов об оценке генерационного потенциала нефтематеринских толщ на базе геохимических исследований.

Литература

- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Гладкова Е. Г., Дымова Н. Л., Аль-Шайбани Х., Чернышев В. В., Фадеева Н. П. Проявление главной фазы нефтеобразования в майкопских глинистых отложениях Западно-Кубанского прогиба.— «Нефтегазовая геология и геофизика», 1971, № 2.
- Вассоевич Н. Б., Кузнецова Н. Г., Хамид А. Д. Определение коэффициента координации (корреляции рангов) Спирмэна и оценка его значимости.— Вестн. МГУ, серия геол., 1968, № 3.
- Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. Л., «Недра», 1966.

Л. М. Алексеев, В. П. Иванова, Т. Н. Красавина

ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОРОД ПРИ УСТАНОВЛЕНИИ СТЕПЕНИ ИХ КАТАГЕНЕЗА И МЕТАГЕНЕЗА (МЕТАМОРФИЗМА)

Органическое вещество (ОВ) весьма широко распространено в земной коре. Помимо концентрированных форм (уголь, горючие сланцы, нефть), природные соединения некарбонатного углерода в тонкорассеянной и тем более тонкодисперсной формах присутствуют практически во всех осадочных и осадочно-метаморфизованных породах (Успенский, 1956; Вассоевич, Неручев, 1964; Дегенс, 1967; и др.). На всем пути преобразования осадков, от начальных стадий диагенеза до высоких уровней катагенеза и начального метаморфизма, происходит закономерное изменение химического состава и физических свойств сингенетичного этим осадкам ОВ, что определяет его высокую геологическую информативность. Первостепенным фактором, влияющим на характер преобразования ОВ, является температура. Поэтому сингенетичное осадочным породам ОВ может рассматриваться как палеогеологический термометр.

Среди известных в настоящее время лабораторных методов (химический, углететрографический, ИК-спектметрия и др.), которые, как правило, разработаны для концентрированных форм ОВ, термический анализ имеет известные преимущества, поскольку он применим к породам с весьма низким содержанием тонкорассеянного и даже тонкодисперсного ОВ. В связи с этим нам представлялось целесообразным разработать специальную методику скоростного термического анализа применительно к разным типам ОВ, с помощью которой можно:

- 1) получить эталонные термографические характеристики основных типов ОВ, чтобы использовать их в дальнейшем для идентификации.
- 2) выявить закономерности преобразования ОВ при катагенезе и последующем метаморфизме (региональном, контактовом, дислокационном, регрессивном) осадочных пород и использовать установленные закономерности для решения геологических задач.

Отдельным вопросам указанной темы в отечественной литературе посвящен ряд работ (Радченко, Коперина, 1960; Аронскинд, 1961; Алексеев, Красавина, 1968; Блюман и др., 1969, 1970), основные результаты которых учтены в данной статье.

В статье излагаются результаты массовых термографических исследований образцов пород, содержащих рассеянное ОВ (РОВ) и искусственные смеси. Пробы были представлены разновозрастными породами, которые соответствуют самым различным геологическим обстановкам (и разным уровням метаморфизма) на территории Дальнего Востока и других регионов страны. Анализы выполнялись в Термической лаборатории ВСЕГЕИ с помощью специально разработанной методики, позволяющей получать сопоставимые результаты. В ряде случаев

были использованы методы химического, углепетрографического и рентгеноструктурного анализов.

Авторы выражают благодарность Б. А. Блюману, А. З. Конникову, Л. В. Травину, Е. А. Шалек, М. Г. Павлову и В. П. Наумову, предоставившим пробы из своих коллекций.

Методика скоростного термического анализа

Впервые термический анализ для изучения углей был применен в 1915 г. (Hollings, Cobb, 1915). Для изучения РОВ в породах этот метод использован в 40-х годах (Grimshaw, 1945). Позднее Митчеллом (Mitchell, 1957) была разработана методика искусственного разбавления для изучения термограмм «полного сгорания» торфов.

Однако использование сравнительно большой навески, состоящей из 180 мг прокаленного каолинита и 10 мг торфа, над которой пропускался кислород со скоростью 200 мл/мин для полного выгорания органики, значительно усложняло процесс получения термограмм. Как показали наши исследования, те же результаты можно получить в значительно более простых экспериментальных условиях, в обычной воздушной среде.

С целью выбора оптимальной концентрации ОВ в навеске авторами была проведена серия опытов по термографированию с постоянной скоростью нагревания (60—65 град/мин) одинаковой навески в 75 мг, содержащей в различных количествах (от 0,5 до 10%) уголь (марок Б, ПА, А) или графит и соответственно (от 99,5 до 90%) инертное вещество (50% α - Al_2O_3 + 50% шамота). В результате было установлено, что наиболее четкие экзотермические эффекты, обусловленные выгоранием ОВ, регистрируются при содержании в навеске именно 2% исследуемого вещества (рис. 1). В дальнейшем эта концентрация была принята за оптимальную при всех термографических исследованиях разных типов ОВ с помощью методики «разбавления».

Рис. 1

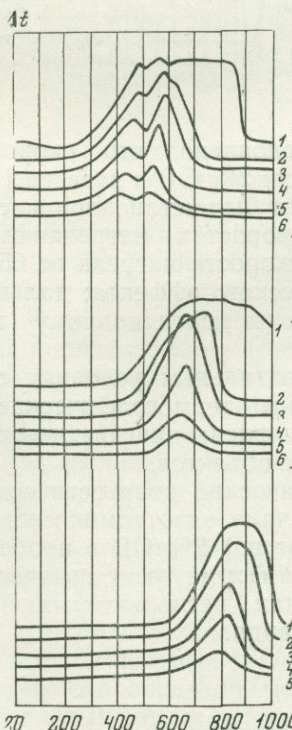


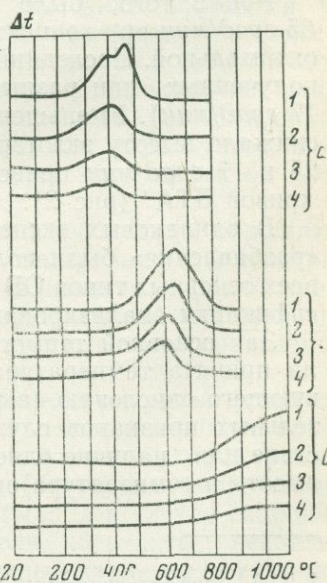
Рис. 1. Влияние концентрации ОВ на характер термограмм

а — бурый уголь; б — полуантрацит; в — графит
 1 — 10% ОВ + 90% Al_2O_3 ; 2 — 4% ОВ + 96% Al_2O_3 ; 3 — 3% ОВ + 97% Al_2O_3 ; 4 — 2% ОВ + 98% Al_2O_3 ; 5 — 1% ОВ + 99% Al_2O_3 ; 6 — 0,5% ОВ + 99,5%

Рис. 2. Влияние скорости нагрева на характер термограмм

а — бурый уголь; б — тощий уголь; в — крупночешуйчатый графит
 Скорость нагрева (в град/мин):
 1 — 65; 2 — 35; 3 — 25; 4 — 15

Рис. 2



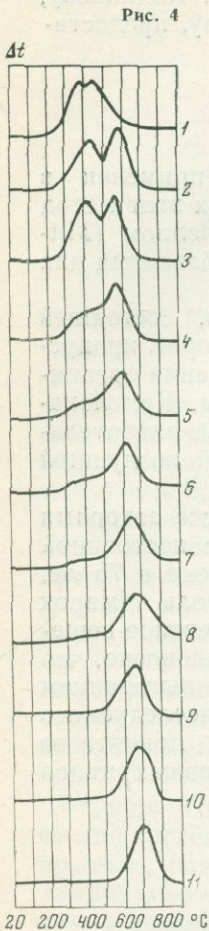


Рис. 4

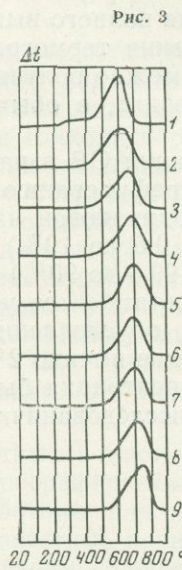


Рис. 3

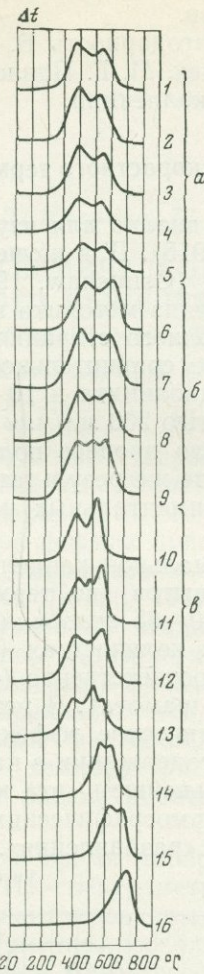


Рис. 5

Рис. 3. Термограммы торфа и витренов углей Донбасса

1 — торф; 2—11 — витрены углей (2 — бурый уголь, 3 — бурый длиннопламенный, 4 — длиннопламенный, 5 — газовый, 6 — жирный, 7 — коксовый, 8 — отощенно-спекающийся, 9 — тощий; 10 — полуантрацит, 11 — антрацит)

Рис. 4. Термограммы фюзенов углей Донбасса

Угли: 1 — длиннопламенный, 2 — газовый, 3 — жирный, 4 — коксовый, 5 — отощенно-спекающийся, 6 — тощий, 7 — полуантрацит, 8, 9 — антрацит

Рис. 5. Термограммы нефтей и твердых битумов

а — нефти: 1 — Мангышлак (Узень), 2 — Грозненская область, 3 — Эмбеская область, 4 — Новосибирская область (Межовское месторождение), 5 — Пермская область (Краснокамское месторождение); б — кериты: 6 — Кобыстан (кочевка Сунди), 7 — США (штат Юга), 8 — Канада (Нью-Бруневик), 9 — Швеция (Карлефорс); в — оксикериты: 10 — Узбекистан, 11 — Минусинский район, 12 — Кобыстан (кочевка Сунди), 13 — Южный Урал (пос. Велиховка); 14 — битум переходного типа от керита к антраксолиту; 15 — антраксолит, Крым; 16 — шунгит, пос. Шуньга

Кроме того, было установлено, что скорость нагревания печи 65 град/мин при концентрации 2% ОВ в навеске (75 мг) является также оптимальной. Последний факт был установлен из сравнения термограмм, полученных при разных скоростях нагревания печи (65, 35, 25 и 17 град/мин). Уменьшение скорости нагрева от 65 до 35 град/мин резко снижало высоту экзотермического эффекта; дальнейшее уменьшение до 25 и 17 град/мин приводило к почти полному выполаживанию всей кривой ДТА¹ (рис. 2).

В одинаковых экспериментальных условиях с помощью методики «разбавления» были получены термографические характеристики для всех основных типов ОВ и выявлены диагностические признаки для классификации анализированных объектов.

За основной термографический диагностический признак нами была принята температура начала экзотермического эффекта, соответствующего окислению (выгоранию) 2% ОВ в пробе. В качестве дополнительных признаков служили форма экзотермического эффекта (отсутствие или наличие одного или нескольких максимумов), а также его высота и температура окончания.

¹ ДТА — дифференциальный термический анализ.

Термографирование с помощью методики «разбавления» образцов нормального генетического ряда от торфов до антрацитов показало, что температуры начала экзотермических эффектов ($t_{на}$) образуют закономерный непрерывный ряд по мере возрастания стадии углефикации от 250 до 530°С (рис. 3). Как видно из рис. 3, возрастание степени метаморфизма углей, помимо смещения основного экзотермического эффекта, сопровождается уменьшением, вплоть до полной нивелировки на термограммах тощих углей, дополнительного более низкотемпературного экзотермического эффекта, обусловленного по данным ИК-спектрометрии деструкцией боковых цепей. Эти термограммы получены для витренов углей. Фюзены этих же углей, как видно из рис. 4, такой четкой закономерности в изменении температуры и характера экзотермического эффекта не обнаружили.

В отличие от углей термографирование нефтей и твердых битумов различных генетических линий показало, что для большинства из них $t_{на}$ одинакова — 250°С. Исключение составляют антракосолиты и переходные формы от керитов к антракосолитам; $t_{на}$ этих минералов повышаются от 250 до 450—550°С (рис. 5).

Рис. 6. Термограммы асфальтов и асфальтитов (100% образца)

a — асфальты: 1 — Албания (Селегига); 2 — Албания (Асфальтовое месторождение), 3 — Самарская Лука (Первомайское месторождение), 4 — месторождение неизвестно; *б* — асфальтиты: 5 — США (штат Юта), 6 — Оренбургская область (дер. Садки), 7 — Китай (левый берег р. Дям)

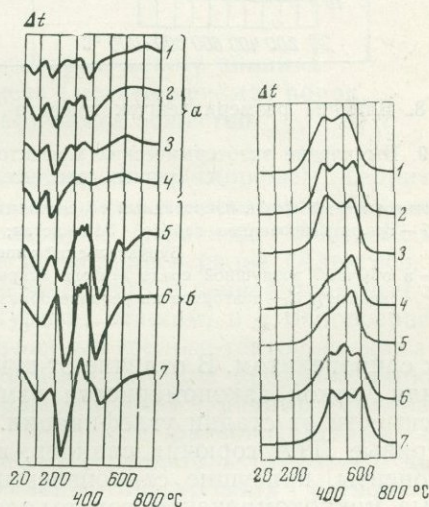


Рис. 7. Термограммы сапропелевых углей

1—3 — богхеды: 1 — буроугольный, 2 — длиннопламенный, 3 — газовый; 4 — кеннель, длиннопламенный; 5 — кеннель-богхед, газовый; 6 — касьянито-богхед, буроугольный; 7 — сапроколлит, буроугольный

Как показали наши исследования, диагностирование асфальтов и асфальтитов лучше проводить по термограммам, полученным из навески, содержащей 100% битума. В этом случае на кривых ДТА обоих минералов регистрируются четкие эндотермические эффекты при различных температурах от 20 до 600°С, обусловленные размягчением, плавлением и газовыделением битума. Причем, для асфальтитов, как правило, характерны более высокие температуры этих эффектов (на 50—80°С) и их большая интенсивность (рис. 6).

При диагностировании керитов и оксикеритов необходимо обращать внимание на форму экзотермического эффекта. На кривых ДТА керитов левая (более низкотемпературная) часть всегда выше или равна правой, а на термограммах оксикеритов, наоборот, правая (более высокотемпературная) часть экзoeffекта имеет большую высоту по сравнению с его левой частью (см. рис. 5).

Сравнение термических характеристик сапропелевых углей (коллекция А. И. Гинзбург) различных петрографических типов и разных стадий углефикации (рис. 7) показало, что $t_{на}$, как и в случае битумов, равна 250°С. Термограммы собственно сапропелитов (богхеды и сапроколлиты) имеют явное сходство с кривыми ДТА битумов, а в случае сапропелито-гумолитов и гумито-сапропелитов (кеннели, касьяниты, кеннель-богхеды, касьянито-богхеды) они имеют переходный характер от гумоли-

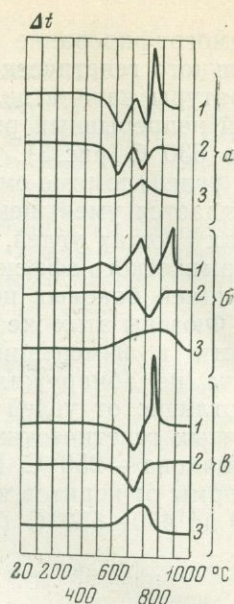
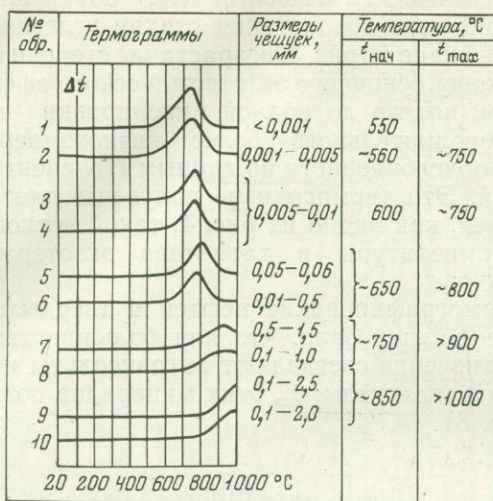


Рис. 8. Влияние размера чешуек графита на температуру экзотермического эффекта

Рис. 9. Выявление экзотермических эффектов ОВ путем получения термограмм в различных окислительных условиях

а — антигритовый графитизированный серпентинит с магнезитом, Кiemбайский гипербазитовый массив; *б* — графитизированное габбро, Узбекистан; *в* — графитизированный антигритовый сланец, Буруктаьский гипербазитовый массив

1 — в обычной воздушной среде (тигель открыт); 2 — без свободного доступа воздуха (тигель закрыт); 3 — повторное нагревание образца 2 в воздушной среде (тигель открыт)

тов к сапропелитам. В отличие от гумусовых углей сапропелиты не обнаружили четкой закономерности изменения характера термограмм в зависимости от стадии углефикации.

Кривые ДТА горючих сланцев, в ОВ которых преобладают микрокомпоненты, присущие сапропелевым углям (структурные и бесструктурные микрокомпоненты группы альгинита (Гинзбург, 1969), оказались весьма сходными с кривыми ДТА сапропелевых углей (см. рис. 7).

На рис. 8 приведены термограммы графитов с размером чешуек от долей микрона до 2,5 мм. Как видно из рис. 8, $t_{но}$ смещается от 550 до 860° С. Ранее было установлено, что увеличение размера чешуек графита является результатом перекристаллизации при процессах прогрессивного регионального или контактового метаморфизма (Блюман и др., 1970, 1972). Дополнительно проведенные термографические и рентгеноструктурные исследования многочисленных образцов графитов из пород различных фаций регионального метаморфизма позволили сделать вывод о том, что температура 550° С является нижним, а 860° С — верхним пределом начала выгорания графитов.

В заключение краткой характеристики предлагаемой методики скоростного термического анализа следует подчеркнуть, что помимо изложенных закономерностей влияния на результаты анализа (условий проведения анализа и способа предварительной обработки проб), необходимо учитывать наличие в пробах термоактивных минералов, которые имеют экзо- и эндотермические эффекты в тех же температурных интервалах, что и исследуемое ОВ. К таким «мешающим» минералам в зависимости от типа ОВ могут относиться карбонаты, гидрослюды, слюды, хлориты, серпентины, пирит и др. Весьма распространенными

среди них являются карбонаты, эндотермические эффекты которых совпадают с экзоэффектами графитов.

Установление влияния «мешающих» минералов на термическую характеристику ОВ достигалось следующими способами: 1) предварительной обработкой образцов соляной кислотой в случае присутствия карбонатов и пирита (Берлин, 1962; Беляев, 1970; Paulik а. о., 1962) или нагреванием пробы без доступа воздуха (в закрытых тиглях) с повторным нагревом ее в обычных открытых тиглях, на воздухе, когда присутствуют слюды, хлориты, серпентины и т. д. (рис. 9).

Как показали сопоставления результатов проведенных нами массовых термических анализов для графитосодержащих мраморов, гнейсов и сланцев, соответствующих одинаковым уровням метаморфизма, отмечаются несколько заниженные значения (на 50—100° С) для пород карбонатного состава. В связи с этим более надежно сопоставление термографических результатов, полученных для пород одного состава. Причем алюмосиликатные породы в этом отношении наиболее благоприятны как весьма распространенные в земной коре и обеспечивающие по сравнению с карбонатными породами более четкий характер кривых ДТА.

Определение по данным термического анализа типа катагенеза и метагенеза (метаморфизма) пород, содержащих органическое вещество

Катагенез и прогрессивный региональный метаморфизм. Территория южной части Дальнего Востока характеризуется достаточно разнообразными типами геотектонического развития (Красный, 1960). Геологоструктурная схема этой территории приводилась ранее (Алексеев, Красавина, 1968). Присутствие сингенетичного ОВ в разновозрастных породах, относящихся к разным структурным этажам, и в одновозрастных породах, которые прослеживаются в разных геолого-тектонических зонах, позволяет сопоставлять характер метаморфических преобразований ОВ как «по вертикали», так и «по горизонтали». Различные температуры начала экзотермического эффекта ($t_{\text{нэ}}$) для разновозрастных пород южной части Дальнего Востока (табл. 1) свидетельствуют, что данные характеристики ОВ дают представление об уровнях регионального метаморфизма пород.

К тем же выводам приводят результаты термографического исследования пород, содержащих ОВ, из других регионов. Так, в результате изучения графитосодержащих мраморов юго-восточной Тувы (Блюман и др., 1969) получены следующие значения $t_{\text{нэ}}$: для нижнепротерозойских мраморов амфиболитовой фации — 760° С, для верхнепротерозойских мраморов филлитовой фации — 560° С. В результате термографического изучения образцов (около 150) из коллекций А. З. Конникова, Л. В. Травина и Е. А. Шалек (ВСЕГЕИ), которые изучали метаморфические комплексы Алданского щита, Байкальской глыбы и Хамар-Дабанского массива (Восточная Сибирь), было установлено, что $t_{\text{нэ}}$ для архейских гнейсов и мраморов амфиболитовой фации равна 740—750° С, а для гнейсов и мраморов гранулитовой фации — 850—860° С. Аналогичные значения $t_{\text{нэ}}$ получены для нижнепротерозойских гнейсов Украинского щита гранулитовой фации регионального метаморфизма (коллекция М. Г. Павлова и В. П. Наумова — ВСЕГЕИ).

Весьма важным обстоятельством при оценке регионального метаморфизма на основе термического анализа пород является учет других типов метаморфизма, которые при наложении на исследуемые объекты могут значительно затруднить определение уровня регионального метаморфизма. В случае достаточно представительной сети опробования (в зависимости от сложности геологического строения) большой разброс

Таблица 1

Температуры (в °С) начала экзотермического эффекта ($t_{нз}$) разновозрастных пород южной части Дальнего Востока, содержащих ОВ

Геологический возраст	Джагды-Тукурингское подняtie	Буреинский массив			Уссури-Ханкайский массив	Сихотэ-Алинская складчатая область	Объекты исследования
		Малый Хинган	Мельгинский блок	Ургальский прогиб			
Pg	—	—	—	—	250 (8)	—	Бурый уголь
J ₃ — C ₁	—	—	—	250 (8)	—	—	Каменный уголь (марки Д)
J ₁₋₂	—	380—400 (2)	—	—	—	340—370 (2)	Песчаники и алевролиты с углистыми прослоями
T ₃	—	—	—	—	—	540—550 (3)	Филлитизированные алевролиты и алевропсаммиты
D — P ₁	540—560 (18)	—	—	—	—	—	—
Ст ₁	—	570—660 (41)	—	—	600—660 (8)	—	Филлиты и кварцслюдяные сланцы (фашия зеленых сланцев)
Pt ₃	570—600 (13)	610—660 (10)	600—660 (8)	—	570—680 (7)	—	—
Pt ₁	680—750 (6)	—	—	—	—	—	Гнейсы и кристаллические сланцы (амфиболитовая фашия)

Примечание. В скобках — количество анализированных проб.

Таблица 2

Соотношение уровней катагенеза и регионального метаморфизма пород со стадиями преобразования ОВ (на основе результатов термического анализа 700 образцов пород, содержащих ОВ)

Стадии катагенеза и регионального метаморфизма осадков (по петрографическим данным)	Температура начала экзотермического эффекта ОВ, °С	Стадии углефикации и метаморфизма ОВ	Районы отбора проб (количество проб)
Катагенез	250	Буроугольная	Дальний Восток (8) Якутия (20)
Катагенез и начальные стадии метаморфизма	250—530	Каменноугольная	Дальний Восток (12) Донбасс (30)
	540—560	Шунгитовая	Дальний Восток (90)
Фашия зеленых сланцев	560—660		Дальний Восток (100) Тува (30) Узбекистан (20)
Эпидот-амфиболитовая фашия	660—700		Дальний Восток (16) Прибайкалье (15) Тува (20) Узбекистан (25)
Амфиболитовая фашия	700—800 (до 840)	Графитовая	Дальний Восток (6) Прибайкалье (70) Тува (10) Узбекистан (20)
Гранулитовая фашия	840—860		Прибайкалье (80) Якутия (50) Украина (70)

значений $t_{нв}$ свидетельствует скорее всего о полиметаморфическом преобразовании исследуемых пород, т. е. о наложении на региональный других типов метаморфизма.

Результаты термографических исследований первичноосадочных пород с территории Дальнего Востока и других регионов страны, соответствующих весьма широкому диапазону катагенеза и регионального метаморфизма, сведены в табл. 2. Она демонстрирует, с одной стороны, возможность числовой характеристики уровней катагенеза и метаморфизма, а с другой — сопоставления этих уровней со стадиями преобразования ОВ.

Из табл. 2 видно, что по мере возрастания регионального метаморфизма закономерно увеличивается температура начала выгорания ОВ. Таким образом, значение этой температуры ($t_{нв}$) можно использовать для решения обратной задачи — установления уровня метаморфизма изучаемых пород и отнесения их к определенному геолого-структурному этажу, т. е. для осуществления структурной и стратиграфической корреляции.

Контактный метаморфизм. Термографическими исследованиями были охвачены разновозрастные породы южной части Дальнего Востока, испытавшие контактный метаморфизм двух типов:

1) неравномерный и обычно интенсивный в непосредственной близости от интрузий, даек и силлов (наличие интрузивных контактов в условиях поверхности);

2) равномерный и относительно слабый, вызванный удаленной интрузией (отсутствие интрузивных контактов в условиях поверхности).

Контактный метаморфизм первого типа наиболее четко проявлен на Малом Хингане, второго типа — в пределах Мельгинского блока Уссури-Ханкайского массива и того же Малого Хингана.

Температура начала экзотермического эффекта ($t_{нв}$) верхнепротерозойских пород южной части Дальнего Востока, содержащих ОВ и испытавших региональный и контактный метаморфизм: региональный (и дислокационный) метаморфизм при отсутствии контактового (западная часть Джагды-Тукурингского поднятия) 570—600°С; равномерный контактный метаморфизм со стороны удаленных интрузий: Мельгинский блок 600—660°С, Уссури-Ханкайский массив 570—680°С; интенсивный контактный метаморфизм в непосредственной близости от интрузий (Малый Хинган) 610—860°С.

В целом контактный метаморфизм верхнепротерозойских пород Малого Хингана соответствует роговообманково-роговиковой фации, но наиболее метаморфизованные породы в экзоконтакте палеозойских интрузий ($t_{нв} = 760—860^\circ\text{C}$) достигают уровня пироксеново-роговиковой фации. Графит в таких породах нередко представлен крупночешуйчатыми разностями. Для преобразования региональнометаморфизованного ОВ в результате последующего контактового метаморфизма вполне достаточным оказывается тепловое воздействие дайки. Так, на контакте с маломощной дайкой диоритовых порфиритов $t_{нв}$ вмещающих пород достигает 740°С при фоновых значениях 630—650°С, а в 10—20 м от той же дайки (по вертикали) $t_{нв}$ равно 700°С.

Особенностью интенсивного контактового метаморфизма является иногда наличие в породе двух (изредка трех) экзотермических пиков, соответствующих двум (или трем) типам метаморфизованного ОВ. По видимому, это свидетельствует о скачкообразном характере преобразования ОВ в процессе контактового метаморфизма и о различной роли фактора времени в условиях данного метаморфизма по сравнению с региональным.

Контактный метаморфизм, вызванный удаленной интрузией, с точки зрения термографической характеристики ОВ занимает как бы промежуточное положение между интенсивным контактовым и региональным

метаморфизмом: его образования по сравнению с регионально метаморфизованными породами того же структурного этапа соответствуют несколько более высокому уровню при относительно большем разбросе значений $t_{на}$. К рассматриваемому типу относятся верхнепротерозойские породы Мельгинского блока и Уссури-Ханкайского массива. Проявления метаморфизма этого типа иногда удается установить даже в районах сложного геологического строения с широким развитием полиметаморфических комплексов. Так, в пределах Малого Хингана в результате термического анализа около 50 проб верхнепротерозойских — нижекембрийских пород выяснилось, что породы северной части района имеют более высокий «фоновый» уровень метаморфизма ($t_{на}=650^{\circ}\text{C}$) по сравнению с теми же породами южной части ($t_{на}=630\text{—}650^{\circ}\text{C}$). Разница в значениях $t_{на}$, правда, невелика, но и она привлекает внимание, поскольку по геолого-геофизическим данным район имеет блоковое, ступенчатое строение и в северном приподнятом блоке палеозойские граниты по сравнению с южным блоком приближены к дневной поверхности.

Дислокационный метаморфизм. В качестве характерных проявлений дислокационного метаморфизма на территории южной части Дальнего Востока можно рассматривать интенсивное расслаивание, милонитизацию по верхнепротерозойским породам западной части Джэгды-Тукурингского поднятия и брекчирование, дробление по разновозрастным породам Мельгинского блока. Сланцы из первого района, как указывалось (см. табл. 1), характеризуются наиболее однообразными значениями $t_{на}$ ($570\text{—}600^{\circ}\text{C}$) по сравнению с любыми другими породами байкальского комплекса на рассматриваемой территории². Интервал колебания значений $t_{на}$ для пород Мельгинского блока ($600\text{—}660^{\circ}\text{C}$) также не превышает аналогичного параметра для пород смежных районов, где дислокационный метаморфизм проявлен слабо.

Изложенные данные свидетельствуют, что дислокационный метаморфизм в «чистом виде»; если он не сопровождался тепловым воздействием со стороны какого-либо интрузивного тела, не приводит к значительным изменениям $t_{на}$, во всяком случае на уровне пород зеленосланцевой фации регионального метаморфизма, исследованных авторами.

Аналогичные термографические исследования углей Челябинского бурогоугольного месторождения, отобранных в нарушенном поле пласта на разных расстояниях от дизъюнктивов, показали, что по мере приближения к разрыву происходит явное изменение термической характеристики углей. Это изменение выражается в выколаживании, вплоть до полного исчезновения левой (низкотемпературной) части экзoeffекта, обусловленной деструкцией боковых цепей, и смещении максимума правой части этого эффекта в область более высоких температур (Мишин, Красавина, 1970).

Подобные исследования более метаморфизованных тощих углей (коллекция Н. И. Мишина), которые имеют элементарные структурные единицы с сильно конденсированной ядерной частью и короткими боковыми цепями, никаких изменений не обнаружили.

Регрессивный метаморфизм. В связи с полученными результатами термографического изучения ОВ из пород — продуктов прогрессивного регионального метаморфизма несомненно представляло интерес сравнение этих данных с исследованиями метаморфических пород, испытавших наложенные процессы регрессивного метаморфизма. С этой целью были изучены нижнепротерозойские графитсодержащие породы Украин-

² М. Г. Турбин (ДВТГУ) на основе геологических съемок последних лет отрицает верхнепротерозойский возраст данных пород (продуктов дислокационного метаморфизма), относя их к среднему и верхнему палеозою. Таким образом появляется объяснение более низкому уровню метаморфизма данных пород по сравнению со всеми другими, заведомо верхнепротерозойскими породами Дальнего Востока. При этом вывод, что дислокационному метаморфизму соответствует небольшой разброс значений $t_{на}$ остается в силе.

ского щита ингулецкой серии, претерпевшие несколько этапов регрессивного метаморфизма (коллекции В. П. Наумова, М. Г. Павлова), а также архейские гнейсы и кристаллические сланцы Алданского щита (междуречье Тимптон—Учур) и Южного Прибайкалья, слюдянской серии (коллекции А. З. Конникова, Л. В. Травина и Е. А. Шалек). Всего было изучено около 200 образцов. При сравнении термограмм регрессивно измененных пород, так же как и для пород ряда фаций прогрессивного метаморфизма, анализировалась главным образом $t_{\text{но}}$. Кроме того, обращалось внимание на форму, максимум и температуру окончания экзотермического эффекта.

При регрессивном метаморфизме происходит изменение агрегатного состояния графитов, выраженное в преобладающем его измельчении в процессе дифференцированных движений. На термограммах этот процесс отображается смещением температуры начала и максимума экзoeffекта в область более низких температур. При этом почти постоянными остаются пологий характер (без четкого максимума) и величина интервала (температура начала и окончания) экзoeffекта. Данная величина всегда на 250—350°С превышает интервалы выгорания графитов из пород, испытавших исключительно прогрессивный метаморфизм.

Результаты проведенных исследований показали, что $t_{\text{но}}$ для графитов из изофациальных пород прогрессивного и регрессивного рядов метаморфизма весьма близки и вполне определены для разных фаций регионального прогрессивного и регрессивного рядов метаморфизма и могут служить для подтверждения уровня (фации) метаморфизма графитсодержащих пород.

Заключение

В Термической лаборатории ВСЕГЕИ разработана специальная методика скоростного термического анализа для изучения осадочно-метаморфизованных пород, содержащих ОВ. Установленные оптимальные условия выполнения термического анализа обеспечивают получение сопоставимых результатов для всего ряда катагенных — метаморфогенных преобразований сингенетичного осадкам ОВ от торфа до графита. Разработанная методика позволяет диагностировать ОВ и таким образом способствует установлению типа и интенсивности метаморфизма вмещающих пород. Как установлено, главным критерием термографической характеристики ОВ, позволяющем судить об уровне метаморфизма исследованной породы, является температура начала экзотермического эффекта ($t_{\text{но}}$). Дополнительные данные дают геометрическая форма экзотермического пика, его высота, температура максимального выгорания и т. д.

Массовый термический анализ пород, содержащих ОВ и представляющих разные геологические обстановки, с территории Дальнего Востока и других регионов страны позволяет сделать следующие общие выводы о термографической характеристике ОВ осадочно-метаморфизованных пород в условиях прогрессивного регионального, контактового, дислокационного и регрессивного типов метаморфизма.

1. В тех случаях, когда породы испытали исключительно региональный метаморфизм, $t_{\text{но}}$ характеризуется близкими значениями, устойчивыми для пород данного структурного этажа на больших площадях.

2. Если помимо регионального метаморфизма породы испытали еще равномерный контактовый метаморфизм, вызванный удаленной, не вскрытой на поверхности интрузией, $t_{\text{но}}$ характеризуется относительно большим разбросом цифр и несколько повышенным общим фоном по сравнению с уровнем регионального метаморфизма данного структурного этажа. В случае интенсивного контактового метаморфизма $t_{\text{но}}$

характеризуются разнообразными, в том числе и очень высокими значениями при общем повышенном фоне.

3. Если уже метаморфизованные породы испытали дислокационный метаморфизм «в чистом виде» и он не сопровождался тепловым воздействием со стороны какого-либо интрузивного тела, $t_{\text{на}}$ существенно не изменяется (изменение $t_{\text{на}}$ устанавливается термографическим методом в случае наложения дислокационного метаморфизма на породы, не вышедшие за пределы начальных и, возможно, средних стадий катагенеза, например, в случае тектонических подвижек в пластах бурых углей).

4. Если породы испытали регрессивный метаморфизм, то соответственно понижается $t_{\text{на}}$, но при этом температура максимального выгорания ОВ несколько отстает, иногда сохраняя значение, соответствовавшее предшествующему более высокому уровню метаморфизма.

Итак, рассматривая общую тенденцию изменений термографической характеристики сингенетичного породам ОВ в метаморфических процессах, следует подчеркнуть, что в условиях прогрессивного регионального, а также контактового типов метаморфизма $t_{\text{на}}$ закономерно возрастает, в условиях регрессивного метаморфизма — соответственно уменьшается, при дислокационном метаморфизме — существенно не изменяется.

Величину $t_{\text{на}}$ можно рассматривать как один из возможных вариантов числового выражения уровня метаморфизма данных пород, что имеет большое теоретическое и практическое значение. В теоретическом отношении существует принципиальная возможность использования изложенного метода термографических исследований для дальнейшего развития классификации метаморфических пород, в частности, для более дробного подразделения в пределах используемой в настоящее время шкалы.

В практическом отношении термографические исследования пород, содержащих ОВ, могут способствовать геолого-структурному картированию (структурная и стратиграфическая корреляция), изучению палеогеотермических полей в пределах контактовых ореолов, в том числе и в условиях интрузий, не вскрытых на поверхности, определению благоприятных уровней метаморфизма рудовмещающих пород и решению многих других геологических и металлогенических задач.

По мнению авторов, наиболее эффективным является комплексное изучение ОВ осадочно-метаморфизованных пород с использованием нескольких лабораторных методов, среди которых термический анализ несомненно будет и в дальнейшем играть значительную роль благодаря высокой производительности и универсальности его применения к различным типам ОВ.

Говоря о возможностях дальнейшего совершенствования термического анализа применительно к изучению пород, содержащих ОВ, необходимо подчеркнуть следующие исключительно важные направления:

- 1) повышение точности фиксирования температуры начала выгорания ОВ ($t_{\text{на}}$);
- 2) повышение порога чувствительности метода термического анализа (получение надежных результатов при еще более низких содержаниях ОВ в пробе);
- 3) выяснение взаимного влияния компонентов пробы на регистрируемые термические эффекты и разработка надежных способов устранения «мешающих» минеральных примесей.

Л и т е р а т у р а

- Алексеев Л. М., Красавина Т. Н.* Стратиграфическая и структурная корреляция на основе термического анализа пород, содержащих углисто-графитовое вещество (на примере южной части Дальнего Востока).— Сов. геология, 1968, № 4.
- Аронскинд С. Ш.* Первичная технологическая оценка графитсодержащего сырья.— Разведка и охрана недр, 1968, № 12.
- Беллев В. В.* Термоаналитический метод количественного определения минералов в бокситах.— Труды Ин-та геологии Коми АН СССР, вып. 10, 1970.
- Берлин Т. С.* Влияние некоторых реагентов на глины различного минерального состава.— Труды ВСЕГЕИ, 72, 1962.
- Блюман Б. А., Иванова В. П., Красавина Т. Н.* Применение термического анализа для определения степени метаморфизма графитсодержащих мраморов нагорья Сангилен.— Изв. АН СССР, серия геол., 1969, № 8.
- Блюман Б. А., Иванова В. П., Красавина Т. Н., Хорева Б. Я.* Термографический критерий уровня метаморфизма углеродсодержащих пород (на примере Западного Узбекистана).— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, серия 2, ч. 99, 1970.
- Блюман Б. А., Дьяконов Ю. С., Красавина Т. Н.* Изменение структурного состояния графита при прогрессивном региональном метаморфизме.— Докл. АН СССР, 206, 1972, № 5.
- Вассоевич Н. Б., Неручев С. Г.* Возникновение, последующая эволюция и первичная миграция микронепти.— В сб. «Доклады советских геологов на XXII сессии Междунар. геол. конгресса. Проблема 1. Геология нефти». М., «Наука», 1964.
- Гинзбург А. И.* Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев (на примере некоторых месторождений СССР).— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 4.
- Дегенс Э. Т.* Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1967.
- Красный Л. И.* Основные черты тектоники Хабаровского края и Амурской области.— Материалы ВСЕГЕИ, вып. 37, 1960.
- Мишин Н. И., Красавина Т. Н.* К вопросу термографической характеристики бурых углей в зонах тектонических нарушений.— Труды Всес. н.-и. маркшейдерск. ин-та, сб. LXXX, 1970.
- Радченко О. А., Коперина В. В.* Применение термического анализа к изучению рассеянного органического вещества. Докл. АН СССР, 135, 1960, № 3.
- Успенский В. А.* Баланс углерода в биосфере в связи с вопросом о распределении углерода в земной коре. М., Гостоптехиздат, 1956.
- Grimshaw R. W. et al.* Constitution of refractory clays. II.— Trans. Brit. Ceram. Soc., 44, 1945.
- Hollings H., Cobb J. W.* Thermal study of the carbonization process.— J. Chem. Soc., 107, 1915.
- Mitchell B. D.* Differential thermal characteristics of peat.— Nature, 179, 1957.
- Paulik E., Gal S., Erdey L.* Derivatographische Untersuchungen der Pirits.— Bergakademie, Jg. 14, 1962, N 1.

О. П. Четверикова, Т. Ю. Пентина, В. И. Дубовик

О СТРОЕНИИ ОСНОВНОЙ ЧАСТИ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Состав органического вещества, рассеянного в осадочных породах (РОВ), определяется типом захоронившегося органического материала и геохимическими условиями седиментогенеза и раннего диагенеза. На его характеристику накладываются отпечаток и процессы изменения вещества в катагенезе.

Растворимая в низкокипящих органических растворителях часть РОВ (битумоидная) исследована подробно, она, как правило, составляет не более 20% РОВ, тогда как остальная часть, именуемая нерастворимой, преобладает по количеству и изучена еще недостаточно. Поскольку битумоиды миграционноспособны, информация о фациально-генетическом типе РОВ и степени его катагенетической превращенности наиболее достоверна по результатам исследования безусловно сингенетичной вмещающим породам (как по времени, так и по месту образования) небитумоидной части. Нашими ранними работами показано, что после экстракции низкокипящими органическими растворителями из РОВ можно выделить щелочнорастворимую фракцию, фракцию веществ, диспергируемых в пиридине, и гидролизаты после обработки спиртопиридиновой щелочью и водой. Применяя широкий комплекс физико-химических методов исследования, мы получаем серию параметров, которые позволяют делать предположения о строении этих фракций и всей небитумоидной части РОВ. В настоящей работе делается попытка установить граничные значения параметров, определяющих принадлежность РОВ к различным фациально-генетическим типам, а также характер их изменения в процессе катагенетического превращения РОВ.

Исследования 50-х годов позволили установить в осадочных породах два принципиально отличных фациально-генетических типа РОВ: гумусового и сапропелевого. РОВ первого типа образуется при разложении органических остатков наземного происхождения, принесенных в бассейн осадконакопления терригенным стоком, а сапропелевое РОВ связано с превращением автохтонного материала водного, преимущественно морского, бассейна (В. А. Успенский, О. А. Радченко, К. Ф. Родинова).

Относительно строения основной массы РОВ существуют две крайние точки зрения: Эйблсон (Abelson, 1968) считает, что она сложена полимерлипидами, а Брегер (Breger, 1963) полагает, что большую долю РОВ составляют гуминовые вещества.

По мнению ряда исследователей (Эйблсона, О. А. Радченко) именно небитумоидная часть РОВ является основным источником углеводов, образующихся в катагенезе, поэтому познание строения ее имеет большое значение.

Данные, полученные исследователями современных осадков

(Е. А. Романкевич, Ю. А. Богданов, О. К. Бордовский, 1971 г.), показывают, что захороняющийся в осадках материал существенно отличается от исходного, в частности, в элементном составе увеличивается количество углерода — от 45 до 65—70%. В ходе осадконакопления в ряду: планктон — взвесь — осадок распадается большая часть белков, продуктов их гидролиза и углеводов. Уже во взвеси отмечено образование гуминовых кислот в среднем около 10%, а в осадках среднее их содержание вдвое выше — 20%. Одновременно около половины ОВ осадков находится в негидролизуемом состоянии.

Содержание щелочнорастворимых продуктов, которые именуется гуминовыми кислотами (ГК), а по существу являются, видимо, смесью собственно гуминовых и сапропелевых кислот, в современных осадках колеблется от 1 до 76% (Т. И. Горшкова, 1968 г.).

Разложение биохимических компонентов исходного материала всегда сопряжено с реакциями синтеза гуминовых и сапропелевых кислот. Исходным продуктом для образования собственно ГК могут быть как фенол-пропановые единицы лигнина, так и уроновые кислоты углеводов. ГК субкальварных отложений образуются из фенольных структурных единиц, которые, по Флайгу (Flaig, 1966), в дальнейшем переходят в бензохиноны, сополимеризующиеся с образованием поперечных связей.

Помимо группы собственно ГК, в молекуле которых обязательно наличие конденсированных ароматических структур, из природных образований (Караваяев и др., 1966) выделены так называемые сапропелевые кислоты, которые также дают темно-коричневый раствор со щелочью и осаждаются из него при поокислении. Однако в них отсутствуют конденсированные ароматические структуры. Образование сапропелевых кислот целиком связано с углеводно-белковым синтезом, дающим меланоидины, тогда как эта реакция в образовании собственно гуминовых кислот имеет второстепенное значение.

Углеводный и белковый материал в процессе разложения дает фрагменты с функциональными группами, способными к конденсации. Аналогичные реакции возможны и с аллохтонными фрагментами лигнина, в то время как липидный материал, представленный в основном эфирами, не способен к реакциям конденсации (Кальвин, 1971). Поэтому нам представляется, что полимеры липидов не могут составлять основу небиотаминной части ОВ, происхождение которой связано с преобразованием углеводно-белкового и лигнинного материала.

Наряду с гуминовыми и сапропелевыми кислотами уже в осадках нами установлено присутствие гуминов и сапроинов. Гумины — это ангидридные и эфирные формы гуминовых кислот, а также коллоидно-состарившиеся ГК, потерявшие способность растворяться в водной щелочи. Сапроины¹ — аналогичные формы, обязанные своим образованием сапропелевым кислотам. Количество гуминов и сапроинов в ОВ осадков колеблется от 8 до 30%, что вместе с щелочнорастворимой фракцией составляет более половины всего ОВ в осадках.

Гуминовые и сапропелевые кислоты в осадочных породах встречаются в количествах от 0,5 до 65% в расчете на ОВ. В отложениях кайнозоя, как правило, эти продукты имеют широкое распространение, в мезозойских встречаются лишь спорадически, в разрезе палеозоя они отмечены только в терригенных породах среднего карбона и, крайне редко, нижнего карбона. В более древних, чем карбон отложениях щелочнорастворимых продуктов в ОВ не встречено.

¹ Ранее эту фракцию веществ мы называли сапрогумины. По рекомендации Н. М. Караваяева мы вводим новый термин сапроины, который более правильно определяет нерастворимые в водных щелочах формы сапропелевых кислот.

Содержание сапропелевых кислот при сходных условиях залегания всегда ниже, чем гуминовых. Если максимальное количество ГК в ОВ — 65%, то сапропелевых — 30%.

Изменение количества кислот в ОВ с глубиной погружения вмещающих пород происходит скачкообразно. В интервале глубин до 1500 м (чокрак — караган Западного Предкавказья) гуминовые кислоты составляют 30—60% как на глубине 400 м, так и на глубине 1500 м. Резко сокращается их количество на глубине 2000—2500 м (3—5%), а глубже ГК в ОВ пород практически не встречаются. Количество сапропелевых кислот в породах, залегающих до глубин 1000 м, как правило, около 10% на ОВ, их содержание падает до 1—3% на глубине 1500—1800 м, а глубже они не встречены.

Количество гуминов и сапроинов, нерастворимых форм этих кислот, в отложениях кайнозоя до глубин 500 м составляет, как правило, от 10 до 30%, в среднем 20,5% в расчете на ОВ пород, а вместе с соответствующими кислотами их доля в балансе ОВ повышается до 20—50%.

В кайнозойских породах, погруженных на глубины более 500 м, а также и в более древних породах, устанавливаются довольно четкие различия по содержанию гуминов и сапроинов. Первые, как правило, составляют 20—30% (в среднем 26%) от ОВ в породах, залегающих или залежавших до глубин менее 3000 м; глубже их количество падает до единиц процентов. Сапроинов в ОВ пород несколько меньше, 10—20% (в среднем 25%) и падение их содержания (менее 10%) отмечается на меньших глубинах (с 2500 м). Прямой зависимости в содержании фракций гуминов и сапроинов в ОВ пород от глубины их залегания в интервале глубин от 500 до 3000 м не установлено.

Так же как гуминовые и сапропелевые кислоты, гумины и сапроины характерны для определенной стадии преобразования РОВ в литогенезе, видимо, начального катагенеза пород.

Таким образом установлено, что небитуминозная часть РОВ пород в основном сложена нерастворимой формой гуминовых и сапропелевых кислот, что соответствует воззрениям Брегера, с той только разницей, что мы разделяем группу гуминовых веществ на собственно гуминовые и сапропелевые.

Подтверждения концепций о преимущественно липидном составе нерастворимой (в низкокипящих растворителях) части ОВ мы не получили. Главное, что противоречит этим представлениям, — низкое содержание водорода в этой части РОВ.

По нашим данным, количество водорода в нерастворимой части ОВ колеблется от 3,1 до 8,2%, по данным ВНИГРИ, — от 4 до 10%, по данным Макайвера, — от 4 до 7%. При исследовании нами коллекции из 150 образцов был встречен только один с содержанием водорода 10% в нерастворимой части ОВ.

Если предположить, что небитуминозная часть ОВ представлена полимерлипидами, то в его составе должно быть около 9—10% водорода. Имеющийся фактический материал свидетельствует лишь о возможной примеси этого вещества в большем или меньшем количестве.

Для наиболее полной характеристики небитуминозной части ОВ необходимо применение следующего комплекса методов:

- 1) выделение гуминовых и сапропелевых кислот из дебитуминированной породы;
- 2) выделение концентрата и его обезволивание;
- 3) элементный состав концентрата;
- 4) углепетрографическая характеристика концентрата по Г. М. Парпаровой;
- 5) спектры ЭПР концентрата;
- 6) ИК-спектры концентрата по Е. М. Файзулиной;
- 7) рентгенография концентрата;

8) экстракция пиридином;

9) гидролиз в спиртопиридиновом растворе щелочи;

10) характеристика гуминовых и сапропелевых кислот, гуминов и сапроинов по элементному составу, количеству и составу функциональных групп, спектрам ЭПР, ИК-спектрам и рентгенографии, величине оптической плотности в видимой области спектра и порогу коагуляции.

Описания перечисленных методов исследования даны в соответствующих публикациях, ниже мы остановимся на некоторых вопросах интерпретации и усовершенствованиях.

Выделение концентрата ОВ рекомендуется проводить обработкой породы соляной и плавиковой кислотами при нагревании в платине с отдымливанием фторидов из обрабатываемой пробы. Многократная обработка углей показала, что изменения в элементном составе ничтожно малы и составляют 1% по углероду и 0,5% по водороду. Очень важным моментом выделения концентратов РОВ является их обеззоливание, так как повышенная зольность (более 20%) дает значительные ошибки во всех последующих определениях. Обеззоливание проводится центрифугированием концентрата в растворе тяжелой жидкости с удельным весом 2,2; тонкий помол образца в мельнице очень помогает разделению. Концентраты чисто сапропелевых разностей можно обеззолить и с более легкой жидкостью (удельный вес 1,6), в частности CCl_4 , работа с которым технически проста. Важно определить состав золы, что удается под микроскопом, а также рентгенографически. При наличии в золе фторидов дальнейшее изучение концентратов не имеет смысла.

Определение элементного состава проводится в стандартных условиях микроанализа с добавлением поглотителя на окись азота и повышенной навеской до 5 мг. Данные элементного анализа имеют очень большое значение при характеристике концентрата ОВ, особенно при выделении фациально-генетического типа. Атомные отношения Н/С (табл. 1) достаточно четко различаются в основных генетических типах

Таблица 1

Пределы колебаний содержаний С и Н в элементном составе небитуминозной части РОВ (в %)

Элементы	Гумусовое	Смешанное	Сапропелевое
С	64,0—77,0	65,0—76,0	62,0—82,0
Н	3,0—5,5	4,0—6,5	5,5—10,5
Н/С (атомное)	0,60—0,90	0,85—1,1	0,95—1,45

ОВ: гумусовом, сапропелевом и смешанном. Более дробного деления внутри каждого типа по данным элементного состава провести не представляется возможным.

Изменение небитуминозной части РОВ в процессе катагенеза изучалось на основании подсчета парных коэффициентов корреляции, вычисленных по содержанию углерода в исследуемой фракции РОВ.

Для выборки по породам одного литолого-фациального и стратиграфического комплекса, включающим однотипное ОВ с различиями в глубине погружения от 1 до 3 км, как правило, не получено значимых коэффициентов корреляции, за исключением единичных случаев. Анализ этих единичных случаев показал, что при погружении пород от 1 до 3 км и изменении температуры от 60 до 90°С происходит рост обуглерожённости концентрата только в сапропелевом веществе. Эта зависимость не установлена для сапропелевого вещества, исследованного в интервале от 2 до 3 км, где температура менялась от 75 до 90°С. Она не установлена и для гумусового ОВ, изученного на глубинах от 0,8 до 2,8 км.

Более чутким индикатором катагенных изменений вещества является рассчитанная по В. С. Веселовскому (1963) степень ассоциированности (сА) ОВ. Эта величина на основании данных элементного анализа позволяет установить долю углерод-углеродных связей в структуре вещества. Зависимость величины сА от глубины погружения вмещающих пород установлена в большей части изученных случаев (80%). Не установлены зависимости ($r=0,1$) для ОВ гумусового окисленного типа и для сапропелевого вещества пород палеозойского возраста в интервале глубин от 2 до 3 км.

Явление парамагнитного резонанса, установленное как в концентрациях ОВ, так и во фракциях гуминовых и сапропелевых кислот, гуминов и сапроинов, связано с наличием в структуре сопряженных систем, которые могут принадлежать конденсированной ароматике. Установленная ранее зависимость («Современное состояние...», 1969) количества парамагнитных центров (ПМЦ) (на 1 г вещества) от соотношения водорода и углерода в элементном составе вещества в отдельных случаях нарушается из-за наличия кислородных группировок (хинонных и семихинонных). В общем случае количество ПМЦ равно $1-30 \cdot 10^{17}/1$ г при $H/C > 1$ и $30-100 \cdot 10^{17}/1$ г при $H/C = 1-0,5$.

Дифракция рентгеновских лучей (на приборе ДРОН-1) мелкодисперсными порошками концентрата РОВ показывает наличие относительно четких максимумов в области малых углов. Удалось получить структурные параметры на основании дифракции при 3,54—4,6 Å. Эти величины интерпретируются как расстояния между углеродными слоями. (Они оказались характеристичными для определенных типов ОВ). Полуширина соответствующего максимума дифракции, рассчитанная как отношение интегральной интенсивности и высоты пика, позволила определить один из параметров пакета, составленного из нескольких углеродных слоев. Высота пакета, деленная на расстояние между слоями, дает число слоев в пакете.

Интерпретация данных рентгеноструктурного анализа проводилась с учетом положений структурной химии углей («Структурная химия углерода и углей», «Наука», 1969).

Оказалось, что для концентратов РОВ гумусового типа характерно расстояние между слоями около 3,4 Å, а для сапропелевого РОВ — около 4,4 Å, в гумусовом веществе установлено большее число слоев в пакете (четыре-пять), чем в сапропелевом (два-три).

Эти данные еще раз подтверждают принципиальные отличия в строении гумусового и сапропелевого РОВ, заключающиеся в наличии в первых слоев конденсированного ароматического углерода и отсутствии таковых во втором. Была установлена возможность отдельного расчета межплоскостных расстояний и полуширины пика в случае наличия двух дифракционных максимумов при 3,5 и 4,4 Å и соответственно подсчет доли ароматической и неароматической составляющих вещества.

Применение пиридиновой экстракции концентрата ОВ и последующего гидролиза его щелочным спирто-пиридином («Современное состояние...», 1969) позволяет выделить фракции гуминов и сапроинов, а также в очень редких случаях фракцию нейтральных продуктов. Идентифицировать последнюю как полимерлипиды нельзя, так как содержание водорода в ней (6,8—9,6%) ниже, чем в липидах. В ОВ пород доминирующей фации содержится до 10% нейтральных продуктов пиридинового экстракта. Можно полагать, что в количестве 1—3% на ОВ эта фракция присутствует в любом сапропелевом веществе.

Гумины и сапроины выделяются после обработки концентрата спирто-пиридиновой щелочью в водный раствор в виде солей калия («Современное состояние...», 1969). Они осаждаются при подкислении и по составу сходны с гуминовыми и сапропелевыми кислотами, что подтверждается данными табл. 2. ГК и гумины отличаются от сапропеле-

Характеристика гуминовых и сапропелевых веществ осадочных пород

Показатели	Гуминовые кислоты	Гумины	Сапропелевые кислоты	Сапроины
Элементный состав, %				
С	59,0—65,4	59,5—68,8	57,5—61,6	58,1—64,1
Н	3,9—4,5	3,0—4,6	5,50—6,13	4,70—6,35
N	0,7—2,2	0,8—2,5	2,4—4,4	2,1—3,7
H/C (атомное)	0,7—0,9	0,5—0,9	1,1—1,3	0,9—1,2
ПМЦ $n \cdot 10^{17}/1 \text{ г}$	17—45	40—120	1—4	6—14
Функциональные группы:				
ОН + СООН, мг-экв/г	5,1—6,9	5,0—7,1	5,16—5,62	5,10—6,8
ОН/СООН	0,6—2,0	0,7—1,8	0,8—1,2	0,8—1,4
ОСН ₃ , %	0,1—1,3	—	0,19—0,44	0,1—0,3
Порог коагуляции, мг-экв/л	6—15	5—9	17—25	13—22
Оптическая плотность при $\lambda = 465 \text{ мкм}$	1,7—2,3	2,0—2,8	1,3—2,0	1,7—1,8

вых кислот и сапроинов по соотношению H/C, количеству парамагнитных центров, величине порога коагуляции и оптической плотности. Эти данные позволяют предполагать наличие в первых конденсированных ароматических структур и отсутствие таковых во вторых. Данные табл. 2 подтверждают положение о том («Современное состояние...», 1969), что гумины от гуминовых кислот и сапроины от сапропелевых кислот отличны только по растворимости, а не по строению.

Комплекс примененных методов позволил дать характеристику основных химических параметров гумусового и сапропелевого ОВ РОВ и подразделить их на типы.

Материалом для составления классификации РОВ послужило изучение сапропелевого вещества девонских и нижнекаменноугольных отложений Урало-Поволжья с глубин от 1 до 3 км и палеогеновых (0,2—1,5 км) и верхнеюрских (1,0—3,5 км) отложений Средней Азии. Гумусовое вещество исследовано в четвертичных отложениях Анадырской впадины (0,2—1,0 км), в мезозойских отложениях Средней Азии (0,5—3,0 км) и отложениях карбона Урало-Поволжья (0,7—2,5 км).

Гумусовое РОВ характеризуется низким содержанием водорода в элементном составе концентрата (H/C атомное—0,6—0,9), большим числом в нем парамагнитных центров ($60—100 \cdot 10^{17}/1 \text{ г}$), дифракционным максимумом при 3,5 Å и присутствием гуминов. Эти данные указывают на конденсированную ароматическую структуру гумусового РОВ, что связано либо с унаследованностью элементов лигнина, которые, как правило, являются аллохтонными по отношению к бассейну осадконакопления, либо с преобразованием автохтонного углеводного материала в ароматические структуры, что возможно в окислительных условиях.

В табл. 3 приведена характеристика основных типов гумусового РОВ. Наиболее распространенным является тип Г-III, для которого характерно высокое содержание гуминов (20—40%) с отношением H/C 0,6—0,7 (атомное). В битумоидной части в составе УВ велика доля нафтеново-ароматических структур, что отражает унаследованность или парагенез битуминозной и небитумоидной частей ОВ.

Гумусовое ОВ типа Г-I характеризуется наиболее низким содержанием водорода как в самом веществе, так и в выделенных из него гуми-

Характеристика типов РОВ

Тип РОВ	Глубина погружения вмещающих пород, м	Число проб	С, %		Н/С	Пиридиновый экстракт	Гумины или сапроны	ПМЦ · 10 ¹⁷ /1 г вещества в концентрате	Углеводородный коэффициент (μ ₂)	Метаново-нафтеновые УВ в маслах
			в концентрате ОВ							
Гумусовое вещество										
Г-I	200—3000	10	65—73	0,5—0,6	10	20—40	80—120	0,2—0,4	70—90	
Г-II	200—3000	17	68—74	0,6—0,9	10	Следы 10	20—30	0,5—1,0	70—90	
Г-III	200—3000	38	65—73	0,6—0,9	10	20—40	60—90	0,3—0,8	20—40	
Сапропелевое вещество										
С-I	200—1500	18	62—70	0,9—1,4	10—20	10—30	0,5—10	0,5—2,0	60—90	
С-I	1500—2500	15	68—76	0,9—1,4	10—20	10—25	10,0—21,0	0,8—3,5	60—80	
С-II	300—1500	6	62—70	1,0—1,3	15—25	Нет	10,0—21,0	1,0—3,0	70—80	
С-II	1500—3500	30	72—80	0,9—1,4	15—25	»	10,0—21,0	4,0—8,0	70—80	

нах, оно образовано из окисленных органических остатков и аналогично по структуре фюзеновым компонентам углей. Доля УВ в нем очень мала, мало и ароматических УВ, так как, видимо, окисленный гумусовый материал не продуцировал последних.

Гумусовое вещество типа Г-II характеризуется либо отсутствием гуминов, либо их невысоким содержанием (до 10%), в нем повышено содержание битумоидов и УВ. Отнесение этого вещества к гумусовому проведено по данным элементного состава и физических исследований концентрата. Органическое вещество этого типа встречается обычно в тех же толщах и на тех же глубинах залегания пород, что и гумусовое вещество типа Г-III. Как ранее отмечено («Основные закономерности...», 1972), гумусовое вещество характерно для толщ, формировавшихся в прибрежно-болотных, прибрежно-морских и мелководно-морских условиях из терригенного материала. Можно предположить, что особенности состава вещества типа Г-II определяются относительно более интенсивными его катагенетическими превращениями по сравнению с веществом типов Г-I и Г-III, при воздействии одинаковых термодинамических условий.

Обогащенность УВ ароматическими структурами характерна только для гумусового вещества типа Г-III, в котором велико содержание гуминов с атомным отношением Н/С — 0,6—0,7, т. е. установлено сходство структур УВ только с фракцией гуминов. Не выявлено существенных различий параметров гумусового РОВ, связанных с изменением возраста и глубины погружения пород при изучении керна пород, погружавшихся до глубин 3 км.

Сапропелевое РОВ резко отличается от гумусового более высоким содержанием водорода (атомное отношение Н/С = 0,95—1,45), небольшим количеством ПМЦ на 1 г вещества (1—30 · 10¹⁷), положением дифракционного максимума при 4,4 Å. Такие параметры указывают на отсутствие конденсированных ароматических структур в основе его строения. Можно полагать, что исходным материалом для формирования этого типа ОВ были углеводы, белки и липиды, из продуктов деградации которых образовались али- и гетероциклические структуры, доля прямоцепочечных полимеров, состоящих из СН₂-групп, на нашем мнению, не может быть велика, так как сапропелевое вещество, рассеянное в породах, как правило, содержит недостаточное количество водорода (6—7%) для образования подобных структур.

Сапропелевое вещество характерно для пород морских фаций глинисто-карбонатного и карбонатного состава («Основные закономерности...», 1972). Как показано в табл. 3, удалось выделить два сапропелевых типа. Вещество типа С-I характеризуется присутствием сапроинов — меланоидиновых структур (продуктов углеводно-белкового синтеза) в количестве 10—20% на ОВ. Параметры, характеризующие вещество этого типа, изменяются в зависимости от степени катагенетической превращенности вещества, возраста вмещающих пород и глубины их погружения. С увеличением степени превращенности увеличиваются количество углерода в элементном составе концентрата РОВ, количество битумоидов и УВ в РОВ (β и μ_3).

Сапропелевое вещество, не содержащее сапроинов, отнесено к типу С-II. Для него характерны повышенная растворимость в пиридине и более высокие битумоидные и углеводородные коэффициенты (μ_3), чем для вещества типа С-I. Можно полагать, что доля липидных компонентов в нем относительно повышена.

Сапропелевое ОВ двух типов не отличается по элементному составу. Для того и другого характерно преобладание метаново-нафтенных УВ в маслах. Зависимость изменения параметров с глубиной для них также одинаковая. Небитуминозная часть ОВ, как полагают, является источником образования УВ при катагенезе пород. Высказано предположение, что они образуются из полимерлипидов. Группы гуминовых и сапропелевых веществ могут рассматриваться как возможный источник УВ после того, как будет доказана возможность деструкции их с образованием моноциклических структур, в которых весь кислород расщифровывается в функциональные группы. Принципиально такая схема возможна при выходе УВ в количестве 10—20% от ОВ, рассеянного в породах.

По степени метаморфической превращенности ОВ пород, погруженных до глубины 3 км, обычно остается на стадии, соответствующей буроугольно-длиннопламенной гумусовых углей. Можно предположить, что преобразование вещества, находящегося в тесном контакте с минеральной частью породы, может идти более медленно, чем томогенного (концентрированные формы). Если представить процесс превращения как конденсационный, с отщеплением кислородных связей, то образование солеобразных комплексов гуминовых кислот с катионами («Современное состояние...», 1969), должно затруднять этот процесс. Превращение сапропелевых разностей, лишенных ароматических структур, видимо, идет по другому механизму, не аналогичному метаморфизму угольного вещества.

На примере исследования мезозойских пород Средней Азии можно проследить изменение степени обуглероженности и степени ассоциированности гумусового и сапропелевого РОВ (табл. 4) с увеличением глубины погружения вмещающих пород. Палеоглубины от современ-

Таблица 4

Изменение параметров концентрата с глубиной погружения пород

Возраст	Тип ОВ	Глубина, км	Число проб	Элементный состав, %		r_1	сА	r_2
				С	Н			
Сг ₁	Г-I	0,9—2,8	15	67,2—76,6	3,0—4,7	0,3	0,66—0,74	0,2
Ж ₃	С-II	1,0—3,1	11	67,5—78,5	5,6—7,5	0,9	0,59—0,66	0,7
Ж ₂	Г-II	1,6—3,2	11	71,9—80,2	3,8—4,8	0,4	0,68—0,77	0,7
Ж ₂	Г-III	1,7—3,0	14	66,0—76,5	4,3—5,4	0,5	0,63—0,72	0,7

Примечание: r_1 — коэффициент корреляции содержания С в элементном составе концентрата и глубины погружения пород; r_2 — коэффициент корреляции величины сА и глубины погружения пород.

ных существенно не отличались, максимальные современные температуры достигают 90—95° С. Из табл. 4 следует, что прямая зависимость роста обуглероженности и ассоциированности с глубиной установлена только для сапропелевого вещества. Для гумусового вещества не получены значимые коэффициенты корреляции содержания углерода с глубиной (значимость коэффициентов определялась по *t*-критерию). Коэффициент корреляции, связывающий степень ассоциированности (сА) с глубиной, значим для выборок по двум типам гумусового вещества (Г-II и Г-III). Для фюзенового типа (Г-I) никаких изменений не установлено.

Вещество гумусовых типов (Г-III и Г-II) было выделено из пород одной и той же среднеюрской толщи, залегающих на одинаковых глубинах, однако установлено различие РОВ по степени обуглероженности и ассоциированности (см. табл. 4).

Этот факт позволяет отметить, что гумусовое и сапропелевое вещество меняются различно под влиянием одних и тех же термодинамических условий, а специфика гумусового вещества приводит к более интенсивному протеканию процесса катагенетической превращенности в одних и более медленному в других.

Результаты исследования пород мезозоя Средней Азии, а также палеозоя Урало-Поволжья позволяют утверждать, что изменение небитуминозной части РОВ в нефтегазопроизводивших породах платформенных областей до глубин 3 км не выходит за рамки, аналогичные бурогольно-длиннопламенной стадии превращений углей.

Полученный материал позволяет сделать следующие выводы.

1. Небитуминозная часть гумусового и одного из типов сапропелевого ОБ сложена в основном гуминовыми и сапропелевыми кислотами, которые в процессе литогенеза переходят соответственно в гумины и сапроины.

2. В строении гуминовых веществ, слагающих небитуминозную часть ОБ, значительную долю составляют конденсированные ароматические структуры, а сапропелевые вещества представлены преимущественно али- и гетероциклическими структурами.

3. Катагенетическая превращенность РОВ пород, обеспечивших нефтегазообразование, невелика и сопоставима с бурогольно-длиннопламенной стадией превращения углей.

Л и т е р а т у р а

- Богданов Ю. А., Лисицин А. П., Романкевич Е. А. Органическое вещество взвеси и донных осадков морей и океанов.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков», М., «Наука», 1971.
- Веселовский В. С. Испытание горючих ископаемых. М., Госгеолтехиздат, 1963.
- Кальвин М. Химическая эволюция. М., «Мир», 1971.
- Карааев Н. М., Венер Р. А., Королева К. Л. Исследование сапропеля месторождения Олера.— В сб. «Химическая переработка топлив». М., «Наука», 1966.
- Основные закономерности в изменении состава органического вещества осадочных пород основных нефтегазоносных областей СССР.— Труды ВНИГНИ, вып. 85, 1972.
- Радченко О. А. Об особенностях химического преобразования ископаемого органического вещества различного генетического типа в процессе углефикации.— Химия твердого топлива, 1969, № 1.
- Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. М., «Недра», 1966.
- Современное состояние исследований органического вещества осадочных пород.— Труды ВНИГНИ, вып. 68, 1969.
- Структурная химия углерода и углей. М., «Наука», 1969.
- Abelson P. H. Conversion of biochemical to kerogen and n-paraffins.— In «Researches in Geochemistry», 1968.
- Breger I. A. Origin and classification of natural carbon contained substances.— In «Organic geochemistry». Ed. I. A. Breger, 1963.
- Flaig W. Chemistry of humic substances in relation to coalification.— Coal Sci., Am. chem. Soc., Adv. Chem. Ser. 55, 1966, pp. 58—68.

А. С. Лопухин

К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ДОКЕМБРИЙСКИХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Происхождение органического вещества (ОВ) в первично-осадочных породах докембрия представляет собой очень важную проблему современной геологии, принципиальная сторона которой сводится прежде всего к альтернативе: биогенный или абиогенный углерод является составной частью докембрийских осадков, широкое распространение которых в настоящее время установлено во всех районах земного шара. От выбора той или иной точки зрения зависит методическая направленность исследований и в значительной мере определяется перспективная широта развития рассматриваемой темы. В данной статье уточняется по данным микропалеофитологических исследований роль некоторых ископаемых растительных организмов в продуцировании ОВ в докембрии.

В последние годы многие исследователи проявляют значительный интерес к выявлению различного рода биогенных остатков в древнейших осадочных породах. Этот интерес в еще большей степени распространяется на рассеянное органическое вещество (РОВ), продуцентами которого являлись простейшие растительные организмы Земли, сыгравшие исключительно большую роль в геологических процессах осадконакопления, рудообразования, нефте- и газообразования, в концентрации редких элементов и прежде всего в образовании кислородсодержащей атмосферы Земли. Будучи впервые рассмотрены академиком В. И. Вернадским, эти вопросы получили дальнейшее развитие в работах А. П. Виноградова, Н. М. Страхова, В. А. Успенского, Н. Б. Васоевича, К. Ф. Родионовой, С. М. Манской, Т. В. Дроздовой и других ученых.

Исследованию ОВ в осадочно-метаморфических породах докембрия посвящены работы А. В. Сидоренко и Св. А. Сидоренко (1968, 1970, 1971). Анализируя литературные данные и опираясь на собственные наблюдения, эти исследователи приходят к выводу, что углеродистая компонента, как правило, является обязательной составляющей для всех первично-осадочных образований докембрия и что в докембрийское время было накоплено во много раз больше элементарного углерода, чем в отложениях всех последующих периодов фанерозоя (А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, 1971, стр. 18). Развивая данную мысль, эти исследователи в той же работе высказывают предположение о возможности биохимического преобразования ископаемого ОВ в докембрии в битуминозные продукты. Превалирующее значение РОВ для нефте- и газообразования подчеркивает в своих работах и Н. Б. Васоевич (1971), который определяет среднее содержание углерода для осадочных пород в 0,55—0,6% или, ориентировочно, 13—15 кг в 1 м³ породы.

Св. А. Сидоренко (1971), основываясь на данные изотопного, химико-битуминологического, люминесцентного и других анализов, приходит к выводу о биогенной природе ОВ в осадочно-метаморфических породах докембрия, содержание которого в количественном отношении сопоставимо, по ее мнению, с породами фанерозоя и с современными пелагическими осадками. Биогенная природа ОВ и его присутствие в большем или меньшем количестве практически во всех первично-осадочных породах докембрия находит в настоящее время прямое подтверждение при палеобиологических исследованиях. Сведения о находках биогенных структур в раннем докембрии содержатся в работах Баргхорна, Тилера, Наги, Шопфа, Клауда и других зарубежных ученых.

По данным Энгель и др. (Engel а. о., 1968), наиболее древние отложения, в которых были установлены морфологически выраженные биогенные структуры, слагают так называемую серию Онфервахт системы Свазиленд в Южной Африке. Абсолютный возраст пород серии Онфервахт установлен в 3,2 млрд. лет (по другим данным 3,7 млрд. лет). Водорослеподобные микроископаемые удовлетворительной сохранности были обнаружены в сравнительно слабо метаморфизованных черных сланцах с высоким содержанием углерода и в кремнистых аргиллитах, переслаивающихся с вулканогенными породами. Самые нижние горизонты представлены туфами с тонкими прослоями полосчатого углеродсодержащего сланца со следами размыва и диагональной слоистостью, что указывает на образование этих пород в прибрежной части водного бассейна. Мощность отложений серии Онфервахт достигает 11 000 м.

Изучение углеродистого вещества, главным образом его нерастворимой керогенной фракции, показало присутствие ароматических структур и углеводородов (УВ) с низким молекулярным весом. По мнению М. Кальвина (1969), тип хроматографического спектра, полученного при изучении экстракта насыщенных УВ из отложений серии Онфервахт, отвечает спектру, который получается от смеси абиогенных и биогенных веществ. Вероятными продуцентами биогенного углерода в породах серии Онфервахт являются установленные в них сфероидальные и нитевидные микроископаемые, причем первые из них близки по строению к *Archaeosphaeroides Schopf et Barghoorn* из вышележащей серии Фиг-Три, а некоторые из изображенных экземпляров весьма напоминают представителей *Menneriaceae* (Schopf, Barghoorn, 1967; Engel, Nagy, 1968; фиг. 3; Лопухин, 1971а, б). Отложения серии Фиг-Три представлены грауваккой, аспидными сланцами, кремнистыми известняками, яшмой и железорудными породами. Абсолютный возраст по рубидий-стронциевому методу установлен в 3,1 млрд. лет. В черных углисто-кремнистых сланцах Шопфом и Баргхорном были установлены водорослеподобные микрофоссилии сферической формы размером от 14 до 24 мк с гладкой, почти гладкой или неравномерно-сетчатой поверхностью, которые были выделены в упомянутый новый род *Archaeosphaeroides*. Более разнообразные микроископаемые были установлены в черных кремнистых сланцах формации Ганфлинт в Северной Америке, возраст которой определен в 1,9 млрд. лет. ОВ, входящее в состав пород указанных формаций, было исследовано с биохимических позиций Кальвиным (1969), Бруксом (Brooks, 1970), Руттенем (Rutten, 1971), которые установили сходство его структуры с биогенными УВ.

Таким образом, несмотря на некоторую фрагментарность, исследования зарубежных ученых свидетельствуют о присутствии биогенного ОВ, в породах нижнего докембрия и дают представление о его вероятных продуцентах — водорослеподобных микроископаемых.

На территории Советского Союза отложения нижнего докембрия, в отличие от Южной Африки, представлены главным образом глубоко метаморфизованными породами и поэтому до последнего времени с позиций палеобиологии не изучались. Установление первично-осадочного происхождения докембрийских отложений, проводимое под руководством А. В. Сидоренко, определило целесообразность поисков в них морфологически выраженных следов жизни, что в свою очередь привело к исключительно интересным результатам — установлению в раннем докембрии Алданского и Балтийского щитов остатков микроскопических водорослеподобных организмов, близких по строению к протерозойским формам. Сходные микроископаемые были установлены нами также в архее южной Индии и Северном Тянь-Шане. Как будет показано ниже, это открытие не было случайным, а явилось следствием последовательных поисков в нижнедокембрийских отложениях определенных биогенных структур, генетически связанных с установленным ранее семейством Menneriaceae (Лопухин, 1971б).

Впервые эти микроископаемые были обнаружены в 1960 г. в кремнисто-карбонатных отложениях нижнего — среднего кембрия и субкембрийских тиллитоподобных породах в Срединном Тянь-Шане. Они представляли собой сфероидальные оболочки размером 18—40 мк, светло-серого цвета с зернистой (мелкобугорчатой) поверхностью. Выделенные единично эти микрофоссилии были условно отнесены к *Lophosphosphaera rugosa* Naumova, msc. (Лопухин, 1966). В дальнейшем, применяя различные варианты обработки пород и сепарации дисперсных органических остатков, был найден метод, благодаря которому удалось получить из тех же отложений и образцов, а также из углисто-кремнистых сланцев и известняков верхнего докембрия множество аналогичных микрофоссилий, которые составляли до 1% от веса породы. Исследование показало, что удельный вес этих микроископаемых близок к единице, т. е. существенно отличается от удельного веса так называемых акритарх, выделение которых основано на сепарации диспергированной породы в тяжелой жидкости с последующим осаждением в многократно разбавленной водой среде. Этот метод дает удовлетворительные результаты при выделении органических остатков удельным весом 1,4 и более; при меньшем удельном весе они смываются в процессе декантации водой и тем самым теряются в ходе обработки проб. На основании морфологического сходства выделенные микрофоссилии были отнесены к новому виду и описаны в составе рода *Archaeopsophosphaera* Naumova (Лопухин, 1969).

Аналогичные находки, судя по литературным данным, были сделаны в кремнистых породах бриовера Нормандии французской исследовательницей Робло, которая по соотношению изотопов углерода C_{12} и C_{13} , а также с помощью электронного микронзонда установила растительную природу этих микроископаемых и предложила выделить их в самостоятельный род (Roblot, 1963a, 1964, 1967)¹. К этому времени нами были изучены докембрийские отложения ряда регионов СССР, а также исследованы коллекции пород из Северной Монголии (Хубсугул) и Западной Африки (синеклиза Таудени) (Лопухин, Трофимов, 1972). Разработанный метод водной сепарации позволил установить рассматриваемые микрофоссилии практически во всех породах докембрия, в том числе и в вулканогенно-осадочных. Характерные структурно-морфологические особенности, малый удельный вес, а также чрезвычайно широкое распространение этих остатков древнейшей растительности

¹ Статья Робло 1967 г., в которой предлагается выделение нового рода под названием *Hutenophacoides*, была получена в 1971 г. после состоявшейся в Новосибирске III Международной палинологической конференции и потому не была учтена при выделении новых таксонов.

определили необходимость выделения их в новое семейство *Menneriaceae*, род *Menneria*, насчитывающий несколько видов (Лопухин, 1971б).

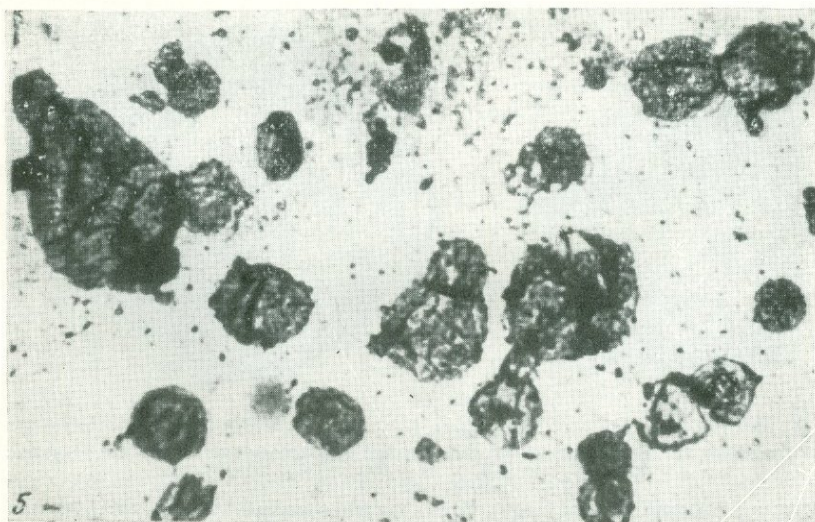
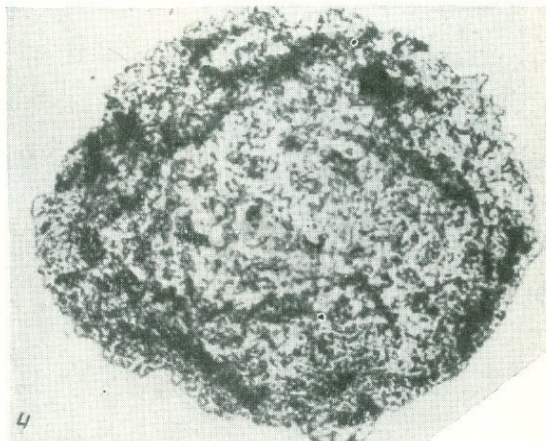
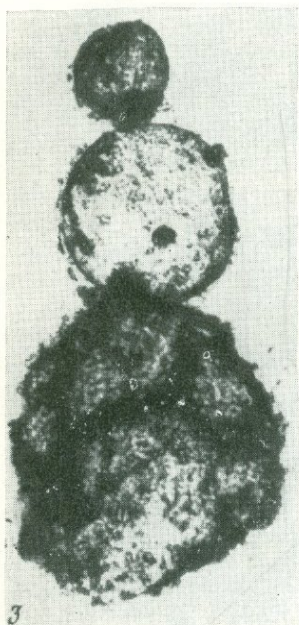
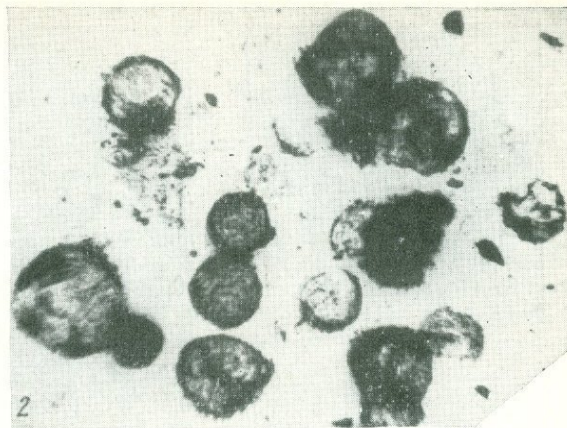
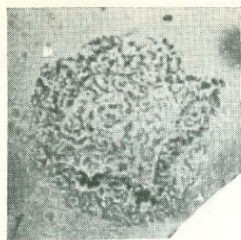
Исследование докембрийских отложений было продолжено на материалах из среднего и нижнего протерозоя и архея. Как показали анализы, представители *Menneriaceae* аналогичной структуры присутствуют в первично-осадочных метаморфических породах архея Алданского и Балтийского щитов, южной Индии и предположительного архея Тянь-Шаня. Раннедокембрийский возраст метаморфических комплексов определяется радиогенным методом в 3,0—3,5 млрд. лет. Микроскопаемые установлены в кальцифирах, кварцитовых песчаниках, амфиболовых и хлоритовых сланцах, в графитовых гнейсах. Графитовые гнейсы индостанского (додхарварского) комплекса южной Индии содержат две разновидности органических структур, которые могут рассматриваться как биогенные. Это остатки оболочек с гладкой или шероховатой поверхностью, которые могут быть близкими к *Archaeosphaeroides* Schopf et Baghoop из формации Фиг-Три. Другие остатки с характерной зернистой структурой весьма напоминают представителей *Menneriaceae*. Последние вполне удовлетворительной сохранности удалось получить из железистого кварцитовидного песчаника вышележащего дхарварского комплекса отложений (верхний архей).

В предварительно изученных породах раннего докембрия Алданского и Балтийского щитов органические остатки редки и представлены главным образом обрывками форм с зернистой структурой, но все же позволяющими установить их первоначальную сферичность (табл. I; II). Хорошо сохранившиеся зернистые оболочки рода *Menneria* удалось получить из шунгитовых пород протерозоя Карелии. Разрушенные формы образовывали в препаратах сплошной фон из структурных элементов. Можно предположить, что именно эти микроскопические протозодоросли послужили исходным материалом для накопления ОВ и образования пород, именуемых шунгитами. Биогенная природа углеродистого вещества в шунгитах показана в работе А. В. Сидоренко и Св. А. Сидоренко (1971)², которые провели детальные люминесцентно-битуминологические и ИК-спектрометрические исследования этих пород из различных регионов СССР.

Таким образом, вслед за этими исследователями на основании микропалеоботанических данных мы также приходим к выводу о биогенной природе ОВ в первично-осадочных породах докембрия. Вопрос о значении тех или иных уже известных нам организмов в накоплении ОВ в породах докембрия не может решаться однозначно, хотя резко преобладающая роль фитопланктона, в силу его колоссальной продуктивности, никем как будто не оспаривается. Тем не менее, чрезвычайно широкое пространственное распространение *Menneriaceae*, уже установленное между 15 и 75° с. ш., а также громадный временной (стратиграфический) интервал (архей — палеозой) выдвигают их в отношении продуцирования ОВ на первый план. Так, может считаться установленным, что ОВ некоторых горизонтов углекисло-кремнистых и карбонатных пород в нижнем кембрии и верхнем докембрии Тянь-Шаня и сопредельных районов почти целиком состоит из остатков протофитопланктонных форм рода *Menneria*. Превалирующее значение эти организмы имели и при накоплении ОВ в отложениях рифея северо-восточной части Сибирской платформы, хотя заметное участие в накоплении ОВ принимали и другие микрофоссилии, относящиеся к группе акритарх. Это многочисленные представители нового вида рода *Granomarginata* Naumova, а также остатки своеобразных микроорганизмов каркасного строения, по-видимому, тоже растительного происхождения, относящиеся к роду *Costatosphaerina* Lopuchin. Нужно отметить, что если указанные пред-

² Автор пользуется случаем выразить искреннюю признательность А. В. Сидоренко и Св. А. Сидоренко за любезно переданный ему для исследований каменный материал.

Таблица I



1 — *Menneria* sp.

Алданский щит; ранний докембрий; размер 40 мк (коллекция Г. Б. Гиммельфарба);

2, 3 — *Mennerai roblotae* Lop.

Скопление форм; южная Индия; дарварский комплекс, архей; размер от 50 до 240 мк (коллекция В. М. Моралева);

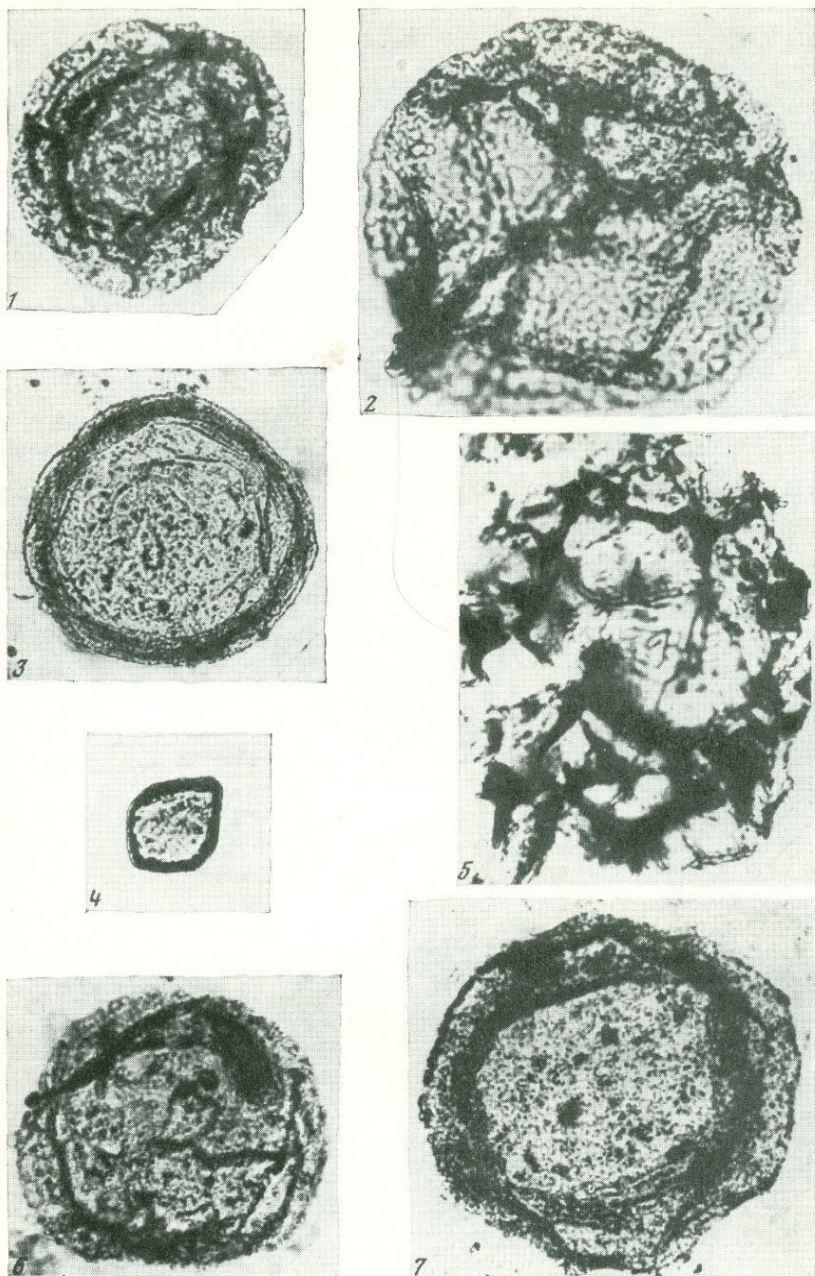
4 — *Menneria* sp.

Северный Тянь-Шань; актюзская серия, предположительный архей; размер 140 мк (коллекция О. Бакирова);

5 — *Menneria foraminis* Lop.

Скопления форм на стадии деления; Тянь-Шань, Таласский хребет; верхний докембрий; размер от 20 до 300 мк

Таблица II



1 — *Menneria levis* Lop.

Характерный представитель микроскопаемых, встречающихся в массовом количестве в шунгитах протерозоя Карелии; размер 90 мк (коллекция Св. А. Сидоренко)

2 — *Menneria levis* Lop.

Русская платформа, верхний рифей; размер 110 мк (коллекция А. А. Клевцовой);

3 — *Menneria levis* Lop.

Северо-восточное Прианабарье, Чекуровка; средний рифей; размер 90 мк.

4 — *Granomarginata typica* Lop.

Северо-восточное Прианабарье, Чекуровка; средний рифей; размер 20 мк

5 — *Costatosphaerina ramosa* Lop.

Северо-восточное Прианабарье, Чекуровка; средний рифей; размер 100 мк

6 — *Menneria levis* Lop.

Тянь-Шань, Малый Каратау; верхний докембрий; размер 50 мк

7 — *Menneria levis* Lop.

Западная Африка, синеклиза Тауденни; верхний докембрий; размер 115 мк (коллекция Д. М. Трофимова)

ставители акритарх, сепарированные в растворе Туле удельным весом 2,2, переполняли препараты отдельных образцов, то представители «легких» микрофоссилий рода *Menneria* содержались по всему разрезу рифея и во многих пробах при выделении образовывали на стенках колб эмульсионную пленку, состоящую из обрывков и мельчайших структурных элементов. Пленка пачкала руки, с трудом отмывалась от стенок колб и была настолько плотной, что поднимала на своей поверхности более тяжелые микрофоссилии упомянутых родов. По облику она весьма напоминала нефтяную пленку.

В целом акритархи сыграли, по-видимому, также значительную роль в накоплении ОВ, особенно в позднем докембрии. Из них наиболее часто и нередко в значительном количестве встречаются представители родов *Archaeopsophosphaera* Naumova, *Polyforama* Naumova, *Spumiosa* Naumova, полностью или частично тождественные *Orygmatosphaeridium* Timofeev, *Kildinella* Timofeev, *Asperatopsophosphaera* Schepeleva, *Bavlinella* Schepeleva, *Costatosphaerina* Lopuchin, и некоторые другие. Однако, как представляется в настоящее время, распространение указанных родов в определенной степени локализовано и нередко контролируется фациальными условиями. Представители «легких» микрофоссилий Меппегіасеае в этом отношении менее консервативны и устанавливаются в значительном количестве почти во всех разностях пород, включая красноцветы. Малый удельный вес, способность образовывать эмульсионную пленку, пачкающую руки и стенки колб, — все эти особенности косвенно свидетельствуют о наличии в их составе тех компонентов РОВ, которые экстрагируются из пород органическими растворителями и называются битумоидами, т. е. наиболее подвижной органической компонентой, исходной для образования нефтей. На существование в породах легкой фракции растительных остатков, типичных для нефтей, указывает в своей работе также П. И. Мотовилов (1972), который подчеркивает возможность их потери при обычных методах обработки образцов.

В ряде случаев установлено, что массовому присутствию в породах представителей рода *Menneria* сопутствует повышенное содержание некоторых редких элементов, в частности ванадия. Эта закономерность проявляется не только в пределах регионов Средней Азии, но подмечена также и при исследовании образцов из Западной Африки и Монголии. Поэтому не исключено, что данные растительные организмы являлись древнейшими концентраторами различных элементов и в этом направлении могут представлять исключительно интересный материал для исследования.

Многочисленные анализы показали, что наиболее благоприятными породами, в которых можно ожидать массовое скопление представителей Меппегіасеае, являются фтаниты, углисто-кремнистые сланцы, темно-серые алевролиты, черные известняки. Иногда оказываются переполненными этими микроископаемыми красноцветные терригенные осадки (Русская платформа, Тянь-Шань, южная Индия). Повышенное содержание их удавалось наблюдать в цементе конгломератов (Тянь-Шань, Западная Африка). Зеленоцветные породы также содержат данные микроископаемые, но в значительно меньшем количестве. Наблюдаемая количественная дифференциация в содержании микрофоссилий Меппегіасеае обусловлена палеогеографическими условиями, которые влияли на распространение, развитие и продуктивность протофитопланктона, точно так же, как это наблюдается в современном Мировом океане. Надо полагать, что избирательная приуроченность микроископаемых к определенным типам пород, иначе — распространение протофитопланктона в бассейне обитания, носило не случайный характер и подчинялось тем же закономерностям, которые определяют развитие современного фитопланктона и условия захоронения отмирающих организмов. Сведения, которыми мы располагаем в настоящее время, позволяют отметить, что

интенсивное развитие протофитопланктона и, следовательно, накопление ОВ в докембрии, характеризовалось несколькими этапами и приуроченностью к локализованным участкам древних бассейнов либо к вытянутым в широтном направлении зонам, тяготеющим к береговой линии или областями сноса. В этом отношении роль рассматриваемых органических остатков в комплексе с другими методами может оказаться весьма перспективной для восстановления палеогеографии докембрия, включая самые ранние этапы этого периода.

Данные, которые получены при изучении новой группы древнейших растительных остатков Меппегасеае, ограничиваются пока установлением их чрезвычайно длительного периода существования — более 3 млрд лет — при весьма обширной территории обитания (практически вся Евразия и Западная Африка). Есть основание полагать, что эти микроископаемые будут установлены и на других континентах. Организмы, характеризующиеся таким широким развитием, не могли не сыграть значительной роли в образовании кислородсодержащей атмосферы и, следовательно, оказали значительное влияние на формирование биосферы в целом, а также на геохимические процессы осадконакопления и рудообразования. Уже теперь представляется очевидным тот большой интерес, какой они могут представить для исследований в самых различных направлениях: установление периода образования атмосферы, роль в накоплении ОВ как исходного материала для нефтегазообразования, связь с редкими элементами, палеогеографические построения и стратификация докембрийских отложений, значение и место в происхождении и эволюции растительности на Земле.

Л и т е р а т у р а

- Вассоевич Н. Б.* Источник нефти — биогенное углеродистое вещество.— Природа, 1971, № 3.
- Вернадский В. И.* Избранные сочинения, т. V. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М., «Наука», 1965.
- Виноградов А. П.* Химия Земли.— В сб. «Глазами ученого». М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Виноградов А. П.* Органическое вещество в химии Земли.— В кн. «Геохимия органического вещества». М., Изд-во АН СССР, 1964.
- Кальвин М.* Химическая эволюция. М., «Мир», 1971.
- Лопухин А. С.* Растительные микрофоссилии древнейших отложений Северного Тянь-Шаня.— В кн. «Значение палинологического анализа для стратиграфии и палеофлористики». М., «Наука», 1966.
- Лопухин А. С.* Новые находки растительных микрофоссилий в кремнях ванадиеносной углисто-кремнисто-сланцевой формации Тянь-Шаня.— Докл. АН СССР, 189, 1969, № 6.
- Лопухин А. С.* Новые микрофоссилии из докембрия Тянь-Шаня.— Геология и разведка, 1971а, № 3.
- Лопухин А. С.* Фитопланктон протерозоя и палеозоя Евразии.— В сб. «Дисперсные остатки ископаемых растений Киргизии». Фрунзе, 1971б.
- Лопухин А. С., Трофимов Д. М.* О находке микрофоссилий в тиллитах, подтиллитовых и надтиллитовых отложениях верхнего докембрия синеклизы Тауденни (Западная Африка).— Геология и разведка, 1972, № 11.
- Манская С. М., Дроздова Т. В.* Геохимия органического вещества. М., Изд-во АН СССР, 1964.
- Манская С. М., Дроздова Т. В.* Органическое вещество осадочных пород.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков», М., «Наука», 1971.
- Мотовилов П. И.* Условия формирования и сохранность нефтяных и газовых залежей. Автореф. канд. дисс. Л., 1972.
- Наумова С. Н.* Зональные комплексы растительных микрофоссилий докембрия и нижнего кембрия Евразии и их стратиграфическое значение.— В сб. «Стратиграфия нижнего палеозоя Центральной Европы». Междунаро. геол. конгресс. XXIII сессия. Докл. сов. геологов. Проблема 9. М., «Наука», 1968.
- Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А.* О распространенности предположительно биогенного углерода в докембрии.— Докл. АН СССР, 183, 1968, № 1.
- Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А.* Об «углеводородном дыхании» докембрийских графитосодержащих толщ.— Докл. АН СССР, 192, 1970, № 1.
- Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А.* Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах и некоторые геологические проблемы.— Сов. геология, 1971, № 5.
- Сидоренко С. А.* Органическое вещество в осадочно-метаморфических породах до-

- кембрия. Автореф. канд. дисс. М., 1971.
- Engel A., Nagy B. et al.* Alga-like forms in Onverwacht Series, South Africa: oldest recognized lifelike form on Earth.— *Science*, **161**, 1968.
- Brooks J.* Organic matter in Archean rocks. 1970.
- Roblot M. M.* Geologie-decouverte de sporomorphes dans les sediments anterieurs à 550 m. a. brioveren.— *C. r. Acad. sci. Paris*, **256**, 1963.
- Roblot M. M.* Sporomorphes du precambrian Normand.— *Rev. micropaleontol.*, **7**, 1964.
- Roblot M. M.* Nouveaux Acritarches du precambien Normand. Leur étude à la microsonde électronique.— *C. r. Acad. sci. Paris*, **264**, 1967.
- Roblot M. M., Chaigneau M.* Les sporomorphes antecambrien sont d'origine végétale.— *C. r. Acad. sci. Paris*, **256**, 1963.
- Schopf J., Barghoorn E.* Alga-like fossils from the Early Precambrian of South Africa.— *Science*, **156**, 1967.
- Rutten M.* The origin of life. 1971.

Г. М. Сырова

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БИТУМОИДОВ
В ПОРОВОЙ СИСТЕМЕ ПОРОД,
СОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОМЕТАМОРФИЗОВАННОЕ
РАССЕЯННОЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО**

Сравнительное изучение хлороформенных экстрактов из недробленных и дробленных пород (Белецкая, Сырова, 1972 а), проведенное на большой серии образцов различного возраста, литологического состава, с разным содержанием рассеянного органического вещества (РОВ), метаморфизованного от бурогоугольной до антрацитовых стадий, позволило установить, что битумоид, извлекаемый хлороформом из труднодоступных участков после дробления предварительно проэкстрагированной породы (ХБ_д), более близкий по составу к сингенетичному, также принимает участие в процессах перераспределения битумоида в породе, а следовательно, в процессах миграции. Участие битумоида закрытых пор в этих процессах одностороннее и выражается в отдаче легких подвижных битуминозных компонентов в открытые поры породы. Таким образом, несмотря на лучшую по сравнению с битумоидом открытых пор (ХБ_{нд}) сохранность, этот битумоид может быть и зачастую является остаточным.

Основными признаками остаточности битумоида закрытых пор являются:

Характеристика пород

Таблица 1

Район отбора	Место отбора пробы, № скв.	№ обр.	Глубина отбора, м	Палеоглубина, м	Породы	Возраст отложений
Восточная Сибирь	Река Гремяка, Г-13	Г-13/1	130—140	4500—4700	Мергели известково-доломитистые	Сп ₂
То же	Там же, Г-16	Г-16/1	46—48	4500—4700	Мергели	Сп ₁
»	Там же, Г-20	Г-20	450—570	4500—4700	»	Сп ₃
Северный Кавказ	Река Хасаут	9Б ₁	Обнажение	6000—8000	Сланцы	S
То же	Река Анрючиха	5А ₁	»	6000—8000	Сланцы аспидные	D
Сибирь	О-в Новая Земля	203-45-Е-4	»	8000—9000	Известняки органические	D ₂

* По данным Г. М. Парпаровой.

1) аномально низкое в ряде случаев содержание углеводородов (УВ) и соответственно остаточное накопление асфальто-смолистых компонентов;

2) Отношение $Me+Np/Ag < 1$, тогда как, как правило, оно в битумоиде закрытых пор значительно выше единицы и выше, чем в битумоиде открытых пор;

3) остаточное накопление полициклических ароматических УВ;

4) отсутствие или низкое содержание легких метаново-нафтеновых УВ с коэффициентом преломления n_D^{20} до 1,47.

Подсчет, проведенный по формуле С. Г. Неручева (1969)

$$K = \frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{эм} - C_{ост}}$$

позволил ориентировочно оценить в каждом конкретном случае величину отдачи подвижного битумоида из запечатанных пор и показал, что на глубине погружения около 4000 м и более величина отдачи из запечатанных пор достигает 90%.

При последовательной экстракции хлороформом пород, ОВ которых находится на высоких стадиях метаморфизма, выявились некоторые специфические особенности, выделившие эти породы в отдельную группу. Было исследовано шесть образцов пород, подробная характеристика которых приведена в табл. 1.

Последовательное извлечение битумоидов из пород проводилось следующим образом. Недробленая порода в виде кусочков размером 3×5 см экстрагировалась хлороформом в стаканах или гильзах аппарата Сокслета без применения обогрева («холодная» экстракция), почти до полного исчезновения свечения под люминесцентной лампой (ХБ_{нд}). Затем порода дробилась и повторно экстрагировалась в аппарате проточного типа конструкции Н. П. Силиной (1969) (ХБ_д). Для экстракции применялся очищенный с помощью разгонки нелюминесцирующий хлороформ. В полученных экстрактах определялись элементный, групповой и групповой углеводородный составы (Силина, 1969; Жестков, 1959). Результаты последовательной экстракции рассматриваемой группы пород приведены в табл. 2 и 3.

Содержание нерастворимого в НС1 остатка породы, %	Сорг., % на породе	β	Плотность, г/см ³	Показатели пористости				$\frac{ХБ_{нд}}{ХБ_{д}}$	Генетическая принадлежность РОВ *	Степень метаморфизма РОВ	Автор коллекции
				П _{общ}	П _о	П _з	$\frac{П_о}{П_з}$				
49,0	0,35	1,8	2,59	5,93	2,22	3,91	0,6	0,11	Сапропелиты	Т	Т. К. Баженова
62,5	0,80	0,5	2,62	4,69	0,80	3,89	0,2	0,20	»	Т	»
50,0	0,30	0,5	2,67	4,43	0,50	3,93	0,13			Т	»
88,7	0,56	0,6	2,60	6,63	3,02	3,61	0,8	0,07	»	ПА—А	С. Г. Неручев
77,5	0,60	1,2	2,68	6,39	2,75	3,64	0,8	0,06	»	ПА—А	»
15,0	3,76	0,1	2,57	5,63	1,88	3,75	0,5	0,24	»	А	Д. К. Патрунов

Состав хлороформенных экстрактов из недробленных и дробленных пород

Место отбора пробы, № скв.	№ обр.	Глубина отбора, м	Характер экстракта	Содержание битумоида, %	Состав битумоида, %					Состав битумоида, г на 1 кг породы			Содержание легких УВ с n_D^{20} до 1,47%	Элементарный состав, %		Распределение Аг, %		
					Me+Nn	Аг	Σ УВ	Σ смол	асфальтены	УВ	Σ смол	асфальтены		С	Н	I n_D^{20} до 1,53	II n_D^{20} до 1,58	III n_D^{20} > 1,58
Река Гремяка, Г-13	Г-13/1	130—140	ХБ _{нд}	0,0003	35,0	8,8	43,8	46,2	10,0	0,0035	0,0037	0,0003	32,5	79,79	8,93	40	29	31
			ХБ _д	0,0073	36,6	27,8	64,4	27,7	7,9	0,0470	0,0202	0,0053	36,6	62,60	9,30	1, тв. 39	52	8
			ХБ	0,0031	36,4	25,9	62,3	29,5	8,2	0,0505	0,0239	0,0068	36,2	—	—	—	—	—
Там же, Г-16, Г-20	Г-16/1 Г-20	46—48 450—570	ХБ _{нд}	0,0007	34,3	8,6	42,9	47,1	10,0	0,0030	0,0033	0,0007	31,4	79,79	8,93	40	29	31
			ХБ _д	0,0032	44,3	19,1	63,4	27,8	8,8	0,0203	0,0089	0,0028	44,4	78,00	10,50	тв. 39	42	19
			ХБ	0,0039	42,5	17,2	59,7	31,3	9,0	0,0233	0,0122	0,0035	42,0	78,46	10,00	—	—	—
Река Хасаут	9Б ₁	Обнажение	ХБ _{нд}	0,0003	23,3	10,0	33,3	53,3	13,4	0,0010	0,0016	0,0004	13,3	—	—	47	20	33
			ХБ _д	0,0041	42,0	21,7	63,7	29,5	6,8	0,0261	0,0121	0,0028	36,1	—	—	1—6, тв. 9	9	11
			ХБ	0,0046	40,7	20,9	61,6	31,1	7,3	0,0271	0,0137	0,0032	34,5	79,11**	11,75	Max n_D^{20} —65	—	—
Река Андричуха	5А ₁	»	ХБ _{нд}	0,0005	23,0	6,0	32,0	50,0	18,0	0,0016	0,0025	0,0009	20,0	—	—	42	53	—
			ХБ _д	0,0037	39,8	44,5	84,3	13,3	2,4	0,0733	0,0116	0,0021	39,6	—	—	1—0,3, тв. 15	1	9
			ХБ _{лл*}	0,0032	39,0	42,4	81,4	15,3	3,3	0,0749	0,0141	0,0030	38,5	72,18**	10,82	Max n_D^{20} 74,9	—	—
				0,0033	—	—	86,3	11,3	2,4	0,1063	—	—	—	—	—	—	—	—
О-в Новая Земля	203-45-Е-4	»	ХБ _{нд}	0,0006	15,0	10,0	25,0	43,4	31,6	0,0015	0,0026	0,0019	—	—	—	22	—	78
			ХБ _д	0,0025	39,1	13,9	53,0	38,8	8,2	0,0133	0,0037	0,0020	38,8	81,89	10,95	43	7	50
			ХБ	0,0031	34,5	13,2	47,7	39,7	12,6	0,0148	0,0123	0,0039	31,3	77,35**	10,01	—	—	—

* лл—легкая часть битумоида, улетучивающаяся при групповом и групповом углеводородном анализе.

** По данным А. И. Горской для битумоида, извлеченного из сразу раздробленной породы.

Отношения различных аналитических показателей

Место отбора пробы, № скв.	№ обр.	$\frac{УВ \cdot ХБ_{нд}^*}{УВ \cdot ХБ_{д}^*} \cdot \%$		$\frac{УВ \cdot ХБ_{нд}^*}{УВ \cdot ХБ_{д}^*} \cdot \%$		$\frac{(См+Асф) \cdot ХБ_{нд}^{**}}{(См+Асф) \cdot ХБ_{д}^*} \cdot \%$			$\frac{Ме+Na}{Ag}$		Дефицит или избыток в открытых порах от ХБ, %
		$\frac{УВ \cdot ХБ_{нд}^*}{УВ \cdot ХБ_{д}^*} \cdot \%$	$\frac{УВ \cdot ХБ_{нд}^*}{УВ \cdot ХБ_{д}^*} \cdot \%$	$\frac{(См+Асф) \cdot ХБ_{нд}^{**}}{(См+Асф) \cdot ХБ_{д}^*} \cdot \%$	ХБ _{нд}	ХБ _д	ХБ	Ме + Na по Ag			
								УВ по Асф			
Река Гремяка, Г-13	Г-13/1	0,07	0,7	0,17	4,0	1,3	1,4	-2,2	-6		
Там же, Г-16, Г-20	Г-16/1, Г-20	0,15	0,7	0,35	4,0	2,3	2,5	-5,6	-9		
Река Хасаут	9Б ₁	0,04	0,5	0,13	2,3	1,9	1,9	-3,4	-5		
Река Андручиха	5А ₁	0,02	0,4	0,25	4,3	0,9	0,9	-6,7	-15		
О-в Новая Земля	203-45-Е-4	0,10	0,5	0,40	1,5	2,8	2,5	-9,3	-12		

* Отношения содержания УВ и (Асф + См) в г и % в битумоидах открытых и закрытых пор.

** См + Асф — сумма смолистых и асфальтеновых компонентов.

Применяемые при сравнительном анализе приемы расчетов и интерпретации результатов опубликованы (Белецкая, Сырова, 19726).

Описание петрографических шлифов пород сделано А. В. Стахеевой. Характер распределения ОВ и битумоидов с помощью люминесцентной микроскопии определялся А. Р. Великовой.

Образцы р. Гремяка Г-13/1, Г-16/1 и Г-20 отобраны с глубины от 46 до 570 м из разных скважин, вскрывших кембрийские отложения Восточной Сибири (Норильский район). Максимальная глубина погружения отложений 4500—4700 м. Породы представляют собой мергели линзовидно-слоистые, известково-доломитистые, слабоалевритистые (5—7%). Карбонат тонко-мелкозернистый. Углефицированное ОВ присутствует в рассеянном состоянии и в тонких линзовидных прослоях. Параллельно напластованию отмечаются горизонтальные (а в обр. Г-13/1 и под углом к напластованию) извилистые открытые микротрещины с четкими стенками ($v=10-15$, $l=10-30$ мм). В образцах Г-13/1 и Г-20 по ходу открытых трещин отмечаются редкие вторичные пустоты выщелачивания (0,2—0,4 мм) — около 0,5—2% к площади шлифа. В поле шлифа обр. Г-16/1 вторичных пар не наблюдалось.

Под люминесцентным микроскопом исходная порода обр. Г-13/1 имеет сплошные голубовато-серые пятна на тусклом буром основном фоне породы. Структура породы не просматривается. В шлифе, изготовленном после экстракции хлороформом недробленной породы (шлиф после удаления ХБ_{нд}), на тускло-буром основном фоне четче проступает структура породы, неясно очерченные пятна голубовато-серого свечения сохранились, причем свечение их стало более интенсивным, чем в исходном шлифе.

Исходная порода обр. Г-16/1 свечения не имеет, выделяются ромбики доломита тускло-серого цвета. Детали строения породы не фиксируются. После экстракции порода почти не отличалась от исходной.

Порода обр. Г-20 в ультрафиолетовом свете имеет равномерное тусклое желтовато-серое свечение. Вся поверхность шлифа покрыта голубоватой дымкой легкого битумоида, не приуроченного к каким-либо участкам породы. В шлифе после удаления ХБ_{нд} исчезает голубо-

ватая дымка, покрывавшая поверхность исходного шлифа, и на ровном тускло-сером фоне просматриваются мелкие точечные выделения легкого битумоида с голубым свечением (из запечатанных пор, вскрытых при шлифовке).

Обр. 9Б₁ отобран из отложений силура, вышедших на поверхность в районе р. Хасаут в 25 км к югу от Кисловодска (Северный Кавказ). Отложения испытали максимальное палеопогружение, равное 6000—8000 м. Порода представляет собой сланец кварцево-серицитовый (типа филлита), сильно пиритизированный, с поперечными жилками кварца. Метаморфизованное ОВ черного цвета распределено в жилках, тонких линзочках и прослойках, параллельных напластованию породы и занимающих около 15—20% от поверхности шлифа.

В ультрафиолетовых лучах на равномерно-белесоватом фоне просматривается переслаивание черных и тускло-серых полос с горизонтальными кальцитовыми прожилками, имеющими равномерное голубовато-белесоватое свечение средней интенсивности. В шлифе после удаления ХБ_{нд} свечение породы заметно ослабевает, свечение кальцитовых жилок становится прерывисто-пятнистым, более голубым, Черные участки сохраняют свечение.

Обр. 5А₁ взят из обнажения девонских отложений в районе р. Андричи на Северном Кавказе. Палеоглубина — 6000—8000 м. Это сланец слюдяной, имеющий примесь кварца (около 15%), карбоната (около 8%) и черного ОВ (?) в виде линзочек черного, редко красновато-темно-коричневого цвета. Порода сильно деформирована. Наблюдаются единичные открытые поры (возможно, образованные в результате шлифования).

В ультрафиолетовых лучах на темном несветящемся фоне просматриваются тусклые, голубовато-серые неясных очертаний пятна. После удаления ХБ_{нд} свечение породы не изменилось.

Обр. 203-45-Е-4 отобран из обнажений среднего девона в южной части о-ва Новая Земля. Порода испытала максимальное из всех исследованных образцов палеопогружение 8000—9000 м и представляет собой известняк обломочно-органогенный, остракодово-пеллециподовый (70% от площади шлифа; часть органических обломков перекристаллизована до средне-крупнозернистого), погруженный в цементирующую тонкозернистую глинисто-карбонатную массу, интенсивно пигментированную тонкодисперсным метаморфизованным ОВ.

В ультрафиолетовых лучах на черном несветящемся фоне основной породы наблюдаются мелкие органические остатки с голубовато-белым и желтым свечением карбоната. Наблюдаются трещинки с темно-коричневым и черным свечением. В поле шлифа — открытая трещинка, стенки которой имеют ярко-голубую и беловато-желтую люминесценцию. Отдельные участки карбоната разбиты системой перпендикулярных трещин, выполненных черным веществом.

Таким образом, все исследованные породы испытали частичную перестройку поровой системы, причиной которой могли быть процессы перекристаллизации, доломитизации, выщелачивания (наличие пор выщелачивания в образцах Г-13/1, Г-20 и 5А₁), тектонические сдвиги (наличие микротрещин в образцах Г-13/1, Г-16/1, Г-20 и 203-45-Е-4) и т. п. процессы, которые могли способствовать перераспределению битумоида в поровой системе пород.

Плотность исследованных пород, испытавших палеопогружение на 5—9 км, довольно большая и колеблется в узком интервале от 2,57 до 2,68 г/см³ (см. табл. 1). Содержание глинистого материала 15—88,7%. Максимальное содержание ОВ в образце с о-ва Новая Земля (С_{орг} = 3,75%), в остальных образцах его меньше 1% (С_{орг} от 0,35 до 0,8%).

По данным Г. М. Парпаровой, ОВ пород относится к группе сапропелитов и метаморфизовано от тощей до антрацитовых стадий.

Общая пористость пород колеблется от 4,43 до 6,63%. Следует особо отметить практически одинаковое количество закрытых пор во всех рассматриваемых образцах (P_3 от 3,61 до 3,93%). Количество открытых пор разное, в образцах Г-16/1 и Г-20 даже меньше 1%, но во всех породах без исключения количество открытых пор меньше, чем закрытых. Вследствие того отношение P_0/P_3 , характеризующее распределение пор в породе, во всех случаях меньше единицы.

Одной из отличительных особенностей рассматриваемой группы пород является тот факт, что из открытых пор извлекалась очень небольшая доля от всего содержащегося в породах ХВ: $(ХВ_{нд} \cdot 100)/ХВ = 5,4—21,8\%$, а отношение $ХВ_{нд}/ХВ_д$, характеризующее распределение битумоида в породе, ниже единицы и ниже, чем отношение P_0/P_3 для тех же пород.

Все это является свидетельством того, что открытые поры этих пород потеряли большую часть подвижных компонентов. Именно поэтому под люминесцентным микроскопом почти не видна разница в свечении пород до и после экстракции.

Следует отметить, что битумоид закрытых пор большинства исследованных пород очень легкий, подвижный. Так, молекулярный вес $ХВ_д$ обр. 9Б₁ равен всего 189. При проведении группового и группового углеводородного анализа в результате сушки были потеряны наиболее легкие летучие (углеводородные) компоненты. Количество их равно выходу $ХВ_{нд}$ в обр. 9Б₁ и превышает его в 6,5 раза в обр. 5А₁. При проведении всех расчетов, в том числе и состава битумоидов, количество летучих УВ не учитывалось.

Другой отличительной особенностью этой группы пород является то, что битумоиды закрытых пор, составляя основную долю от всего содержащегося в породах битумоида, имеют и более «благородный» состав: УВ в них в 1,5—2,5 раза больше, чем в битумоидах открытых пор, а смол и асфальтенов в 1,7—3,8 и 1,5—7,5 раза меньше. О лучшей сохранности битумоидов закрытых пор свидетельствует также большее, чем в битумоидах открытых пор, содержание легких, с n_D^{20} до 1,47, метаново-нафтеновых УВ, а в образце о-ва Новая Земля — большее содержание моноклических ароматических УВ.

Третья особенность: при большом содержании УВ в битумоидах закрытых пор по сравнению с битумоидами открытых пор отношение $(Me+Np)/Ag$ в них, как правило, меньше: в $ХВ_д$ это отношение равно 0,9—2,3, а в $ХВ_{нд}$ — 2,3—4,3. Исключение составляет образец с о-ва Новая Земля, в котором наблюдается обратная картина. Пониженное по сравнению с $ХВ_{нд}$ отношение $(Me+Np)/Ag$ в битумоиде закрытых пор может свидетельствовать, с одной стороны, о потере закрытыми порами части наиболее легких метаново-нафтеновых УВ, а с другой — о подтоке метаново-нафтеновых УВ в открытые поры породы. Скорее всего имеют место оба эти процесса. Кроме того, следует учитывать, что легкие УВ, улетучившиеся в процессе сушки в ходе анализов, могли быть преимущественно метаново-нафтенового состава.

Ориентировочный коэффициент отдачи для битумоидов закрытых пор рассматриваемых пород равен 0,6—0,9, т. е. в закрытых порах сохранилось всего 0,1—0,4 от того битумоида, который в них должен был находиться, если бы не было отдачи из этих пор. Большая остаточность битумоида закрытых пор при «благородном» его составе — еще одна (четвертая) особенность этой группы пород, являющаяся результатом превышения процессов метаморфизма над процессами отдачи на больших глубинах погружения.

Естественно, что остаточность битумоидов открытых пор гораздо значительнее. На это в первую очередь указывает очень низкое содержание $ХВ_{нд}$. Даже по сравнению с остаточным битумоидом закрытых пор в открытых порах недостает 5—15% УВ (от суммарного ХВ). (Под-

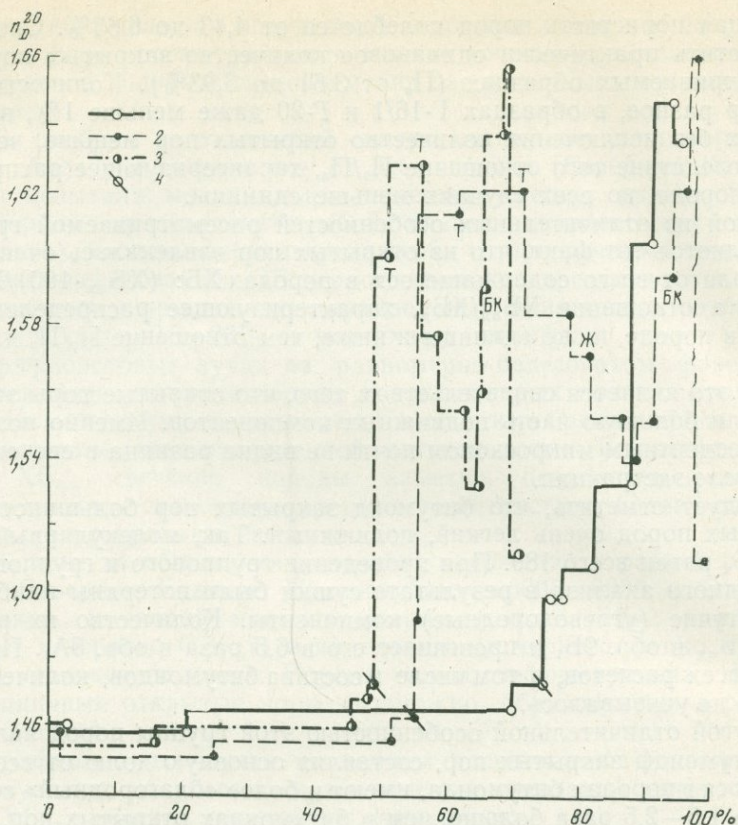


Рис. 1. Хроматограммы масел битумоидов, извлеченных при последовательной экстракции хлороформом образцов Г-13, Г-16 и Г-20

Образцы: 1, 2 — Г-13/1; 3 — Г-16/1 и Г-20/1; 4 — граница метаново-нафтеновых и ароматических УВ.
Т — твердые УВ; Ж — жидкие УВ; БК — начальная фракция «бензольного» кольца
1 — ХБ_{нд}; 2, 3 — ХБ_д

счет производился по соотношению углеводородных и асфальтово-смолистых компонентов в битумоиде закрытых пор.)

Небольшой избыток метаново-нафтеновых УВ в битумоидах открытых пор (см. табл. 3), подсчитанный по соотношению метаново-нафтеновых и ароматических УВ в битумоидах закрытых пор и равный 0,2—2,3% от ХБ является результатом сравнения с остаточным битумоидом (по метаново-нафтеновым УВ в первую очередь) закрытых пор. Если предположить, что отношение $(Me+Nn)/Ar$ в битумоидах закрытых пор должно быть, например, около 3 (величина отношения $(Me+Nn)/Ar$ в битумоидах закрытых пор на меньших глубинах часто выше и достигает 4—5), то тогда недостающее количество метаново-нафтеновых УВ в битумоидах открытых пор составляло бы 5—40% от ХБ.

И, наконец, еще одна, пятая особенность этой группы пород связана с составом ароматических УВ битумоидов закрытых пор.

При хроматографическом анализе масляных фракций ХБ_д в составе ароматических УВ были обнаружены твердые УВ, вымываемые петролейным эфиром и имеющие коэффициент преломления n_D^{20} около 1,61—1,63. На рис. 1, 2, 3 приведены хроматографические кривые масляных фракций ХБ_{нд} и ХБ_д образцов Г-13/1, Г-16/1, Г-20, 9Б₁ и 5А₁. На всех рисунках хорошо видно, что хроматограммы масел (или суммы масел и смол) ХБ_{нд} имеют обычный вид, а хроматографические кривые масел ХБ_д в зоне ароматических УВ имеют дополнительный «пик», небольшой по доле в ароматических УВ у образцов Г-13/1,

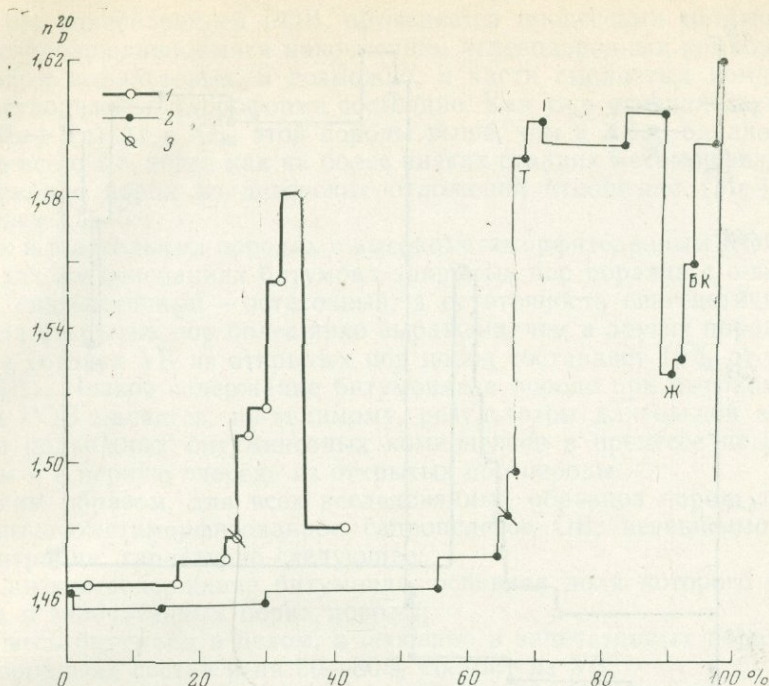


Рис. 2. Хроматограммы масел битумондов, извлеченных при последовательной экстракции хлороформом обр. 9Б₁

1, 2 — обр. 9Б₁; 3 — граница метаново-нафтеновых и ароматических УВ. Объяснения буквенных обозначений см. на рис. 1

Г-16/1 и Г-20 (39%) и максимальный в обр. 5А₁ (90%). По мнению Н. А. Шейнерман, исследовавшей спектры люминесценции этих фракций ароматических УВ, основным компонентом в них является скорее всего один из производных дифенила. В образцах 9Б₁, Г-16/1, Г-20/1 обнаружены, кроме того, следы УВ, имеющего полосы поглощения $\lambda = 3978$ и 4076 \AA .

Таким образом, независимо от возраста, от района отбора пород и от того, является ли исследованная порода кернавым материалом или обнажением, на высоких стадиях метаморфизма РОВ сапропелевого типа в битумоиде закрытых пор большинства исследованных пород наблюдалось накопление в ощутимых количествах ароматического УВ, являющегося, возможно, производным дифенила. Такой картины не наблюдалось в образце с о-ва Новая Земля.

Нужно отметить также, что по формальному распределению показателей экстракции (см. табл. 3), используемых нами при интерпретации результатов последовательной экстракции,

$$\frac{P_0 (AcF + Cm)_{XB_{нд}}, \text{ г}}{P_3 (AcF + Cm)_{XB_{д}}, \text{ г}} > \frac{XB_{нд}}{XB_{д}} > \frac{UB_{XB_{нд}}, \text{ г}}{UB_{XB_{д}}, \text{ г}}$$

при

$$\frac{UB_{XB_{нд}}, \%}{UB_{XE_{д}}, \%} < 1,$$

все исследованные породы относятся к разряду сингенетичных остаточных с небольшим перераспределением подвижного битумоида в открытые поры.

Учитывая все особенности рассмотренных пород, битумоид закрытых пор образцов Г-13/1, Г-16/1, Г-20, 9Б₁ и 5А₁ можно считать

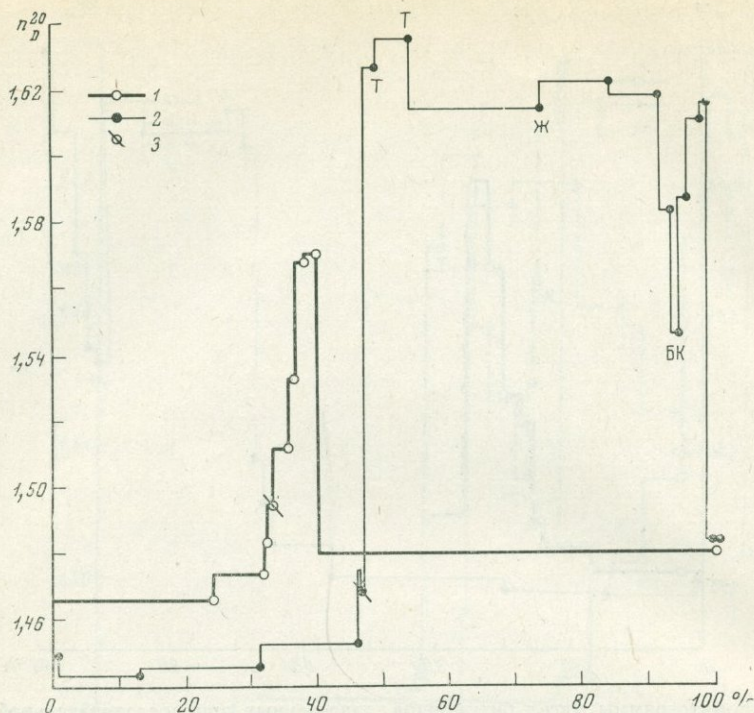


Рис. 3. Хроматограммы масел битумоидов, извлеченных при последовательной экстракции хлороформом обр. 5А₁

1, 2 — обр. 5А₁; 3 — граница метаново-нафтеновых и ароматических УВ. Объяснения буквенных обозначений см. на рис. 1

сингенетичным — остаточным, но имеющим «благородный» состав в силу превышения процессов метаморфизма над процессами отдачи.

Битумоид открытых пор также сингенетичный, остаточный в значительно большей степени, чем битумоид закрытых пор, но обогащенный легкими метаново-нафтеновыми УВ, скорее всего за счет межпорового перераспределения.

Образец с о-ва Новая Земля отличается от остальных значительно большим содержанием РОВ ($C_{орг} = 3,75\%$, тогда как в остальных породах $C_{орг} = 0,3—0,6\%$), однако количество извлеченного ХБ того же порядка, что и в других породах этой группы ($ХБ_{нд} = 0,0006\%$, $ХБ_{д} = 0,0025\%$).

На более низких стадиях метаморфизма в девонских отложениях с таким же количеством РОВ, как в образце с о-ва Новая Земля, содержание битумоида достигает 1,8%, причем основную долю в нем составляют асфальтово-смолистые компоненты (до 90%), особенно в битумоиде закрытых пор. Кроме того, при таких концентрациях РОВ на более низких стадиях метаморфизма значительную долю составляют поры, запечатанные тяжелым битумоидом, а битумоид из таких пор извлекается до дробления породы.

В образце с о-ва Новая Земля, испытавшем погружение на 8—9 км, ОВ метаморфизовано. Поры, запечатанные тяжелым битумоидом, по степени доступности перешли в разряд пор, недоступных для хлороформа, вскрываемых только при дроблении породы. При очень низком содержании битумоида в породе основная его доля сосредоточена в закрытых порах.

Более «благородный» состав битумоида, особенно из закрытых пор, по сравнению с битумоидом других менее погруженных пород девона с

такой же концентрацией РОВ, объясняется процессами метаморфизма РОВ, сопровождающимися накоплением углеводородных компонентов и переходом асфальтовых, а возможно, и части смолистых компонентов в нерастворимое в хлороформе состояние. Как уже отмечалось, отношение $(Me+Nn)/Ag$ в XB_d этой породы выше, чем в $XB_{нд}$, однако его величина всего 2,8, тогда как на более низких стадиях метаморфизма РОВ в битумоиде пород из девонских отложений отношение $(Me+Nn)/Ag$ достигает 3,5—5.

Как и в остальных породах с высокометаморфизованным РОВ и почти на тех же основаниях битумоид закрытых пор образца с о-ва Новая Земля сингенетичный — остаточный, а остаточность сингенетичного битумоида открытых пор более ярко выражена, чем в других породах этой группы (отдача УВ из открытых пор пород составляет 12% от суммарного ХВ). Низкое содержание битумоида в породе при высоком содержании РОВ является, по-видимому, результатом длительной активной отдачи подвижных битуминозных компонентов в процессе погружения породы и в первую очередь из открытых пор породы.

Таким образом, для всех исследованных образцов пород, содержащих высокометаморфизованное сапропелевое ОВ, независимо от его концентрации, характерно следующее:

1) низкое содержание битумоида, основная доля которого сосредоточена в запечатанных порах породы;

2) весь битумоид в целом, а особенно в запечатанных порах, имеет «благородный» состав и на 50—80% состоит из УВ;

3) битумоид закрытых пор имеет остаточный характер, о чем свидетельствуют относительно низкое отношение $(Me+Nn)/Ag$, накопление только в битумоиде закрытых пор твердых ароматических УВ типа дифенила и коэффициент отдачи битумоида из закрытых пор, равный 0,6—0,9;

4) даже при сравнении с составом остаточного битумоида закрытых пор в битумоиде открытых пор исследованных пород фиксируется дефицит в результате эмиграции до 15% УВ (от суммарного битумоида).

Литература

- Белецкая С. Н., Сырова Г. М. Сравнительное изучение хлороформенных экстрактов из недробленных и дробленных пород.—Геология нефти и газа, 1972а, № 3.
- Белецкая С. Н., Сырова Г. М. Совместное изучение хлороформенных и газовых экстрактов недробленных и дробленных осадочных пород.— В кн. «К познанию природы органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1972б.
- Жестков Д. К. Опыт исследования битумов в малых навесках. Южно-Сахалинск, 1959.
- Силина Н. П. Методика определения группового состава битумоидов на колонке.— В кн. «Геохимический сборник», № 10. Л., «Недра», 1969.
- Силина Н. П., Кайданова С. Н. Опыт применения давления и ультразвука при экстракции битумов из пород.— Нефтегазовая геология и геофизика, 1969, № 2.
- Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., «Недра», 1969.

Н. Б. Вассоевич, М. Г. Бергер

**О ПРАВИЛАХ ОБРАЗОВАНИЯ
ОПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ
ПРИ НАИМЕНОВАНИИ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ
(НА ПРИМЕРЕ НАЗВАНИЯ НЕФТЕЙ И МИКРОНЕФТЕЙ
ПО ИХ УГЛЕВОДОРОДНОМУ СОСТАВУ)**

**Современное состояние вопроса о наименовании нефтей
и других нефтидов по углеводородному составу**

В настоящее время существуют два основных принципиально различных способа наименования нефтей и других нефтидов, а также их фракций по углеводородному составу. Различие между этими способами состоит в последовательности расположения наименований трех классов углеводородов (УВ)—метановых (алканов), нафтеновых (цикланов) и ароматических (аренов)—в зависимости от соотношений между количественным содержанием каждого из этих классов.

В Большой Советской Энциклопедии (1954, т. 29, стр. 529), в «Справочнике по геологии нефти» (1960, стр. 87), в работах С. С. Наметкина (1955), А. А. Карцева (1954, 1969а, б), В. И. Будникова и А. Э. Конторовича (1965), авторов данной статьи (Вассоевич, Стригалева, 1955 и др.; Вассоевич, Бергер, 1968 и др.) и ряда других авторов наименования нефтей (и их фракций) строятся таким образом, что последовательность расположения названий классов УВ в общем наименовании нефти соответствует последовательности увеличения содержания этих классов в нефти. Например, при содержании в нефти 10% ароматических, 20% метановых и 70% нафтеновых УВ, она согласно этой позиции именуется ароматико-метано-нафтеновой.

Вместе с тем ряд авторов (Добрянский, 1948; Шиманский, 1960; Радченко, 1965; Суббота, 1969; и др.) придерживается по данному вопросу диаметрально противоположной точки зрения и располагает названия классов УВ при наименовании нефтей и их фракций в обратной последовательности¹.

Многие авторы вообще не придерживаются в данном вопросе каких-либо определенных принципов, в связи с чем нередко даже в одной и той же работе фигурируют наименования нефтей и их фракций, самым различным образом соотносящиеся с их углеводородным составом (Смит, 1967; Старобинец, 1968; и др.).

Сохранение подобного положения, когда наименование нефтей и других нефтидов, а также их фракций по углеводородному составу осуществляется на основе диаметрально противоположных принципов или вообще без каких-либо определенных последовательно проводимых принципов, причем, как правило, принцип наименования специально не оговаривается и зачастую остается неизвестным, недопустимо. Оно пре-

¹ В недавно вышедшей работе О. А. Радченко и В. А. Успенского (1972) используется принцип наименования сапропелевого органического вещества по содержанию «липидного» и «гумоидного» материала, соответствующий изложенной выше первой точке зрения: при содержании «липидного» материала 50—75%, а «гумоидного» 25—50% подкласс сапропелевого ОВ именуется «гумоидно-липидным», а при обратном количественном соотношении между, липидным (25—50%) и «гумоидным» (50—75%) материалом — «липидно-гумоидным».

пятствует взаимопониманию между специалистами, затрудняет обработку информации в данной области, является источником недоразумений и ошибок.

То или иное решение данного вопроса не может быть осуществлено простым декретированием, учетом мнения большинства и тому подобными методами. Оно требует специального обоснования, к которому мы и переходим в последующих двух разделах данной статьи.

Необходимо остановиться также еще на одной особенности существующих наименований нефтей и их фракций по групповому углеводородному составу. Она состоит в том, что при одном и том же или весьма близком углеводородном составе нефти или ее дистиллята одни авторы используют для их обозначения простое (односоставное) название, учитывающее состав лишь преобладающего класса УВ (типа «нафтенная»), другие — двухсоставное, учитывающее состав двух преобладающих классов УВ (типа «метано-нафтенная»), третьи — трехсоставное, в котором в той или иной последовательности (в зависимости от позиции автора по рассмотренному выше вопросу) перечислены названия всех трех классов УВ, естественно, при условии их присутствия в нефти или ее дистилляте (типа «ароматико-нафтенно-метановая»). Путь в данном вопросе также весьма нежелательна.

Существует разноречивость и в употребляемых формах наименования отдельных классов УВ в общем названии нефти или ее фракции. Так, для одних и тех же составов одни авторы предпочитают использовать краткие формы типа «метано-» («метано-нафтенная») другие же используют более полные формы типа «метаново-» («метаново-нафтенная»). Этот вопрос также требует упорядочения и стандартизации.

Некоторые общие принципы совершенствования геологической терминологии и номенклатуры

Несмотря на значительные усилия многих геологов, состояние геологической терминологии и номенклатуры продолжает оставаться во многих отношениях неудовлетворительным. Одной из причин такого положения является далеко не всегда правильный и обоснованный подход многих авторов к решению различных вопросов геологической терминологии и номенклатуры. В данном разделе мы остановимся на анализе ряда общих принципов терминологической работы в геологии, имеющих самое непосредственное отношение к рассматриваемым в настоящей статье вопросам и дискуссии, возникшей в последние годы при их обсуждении.

При решении вопросов терминологии и номенклатуры в геологии в качестве основных или даже единственных аргументов нередко используют ссылки на первое употребление термина («принцип приоритета»), на сложившиеся в той или иной области науки исторические традиции и на степень распространенности той или иной точки зрения в настоящее время. В значительной мере именно такой характер носит, в частности, аргументация редакционного разъяснения, опубликованного в журнале «Геология нефти и газа» (1972, № 2) («От редколлегии») по дискуссии о наименовании нефтей и их фракций по углеводородному составу. Ниже мы еще вернемся к этому разъяснению. Здесь же попытаемся показать, что, хотя все отмеченные моменты, разумеется, необходимо учитывать в терминологической работе, однако ни один из них, безусловно, не может рассматриваться в качестве достаточного аргумента для обоснования того или иного окончательного решения терминологических вопросов.

По поводу некоторых из подобных аргументов хорошо сказал в свое время Ю. А. Жемчужников (1948, стр. 50) при обсуждении вопроса о фациях: «Как же следует подойти к раскрытию содержания понятия

фация? Некоторые склонны выводить его из буквального перевода этого латинского слова, образующего термин... Другие исходят из того значения, которое придавал этому слову первый автор, предложивший его хотя бы более ста лет тому назад. Они придают главное значение приоритету. Филологические принципы неприемлемы, однако, потому что, оставаясь постоянными при движении науки вперед, они ограничивают возможности ее развития и создают впечатление неподвижности науки во времени.

Принцип приоритета также не удовлетворяет нас. Он вкладывает развитие научных идей и представлений в прокрустово ложе застывших понятий, определяемых состоянием знаний в давно минувшее время.

При абсолютизации принципа приоритета мы оказываемся в полной зависимости от результатов поисков первого употребления того или иного термина и, естественно, от того, насколько удачным было его первое употребление. Причем, при таком подходе мы оказываемся вынужденными принять и продолжать использовать каждый термин в значении, соответствующем его первому употреблению, и в том случае, если его первое употребление было (а это бывает очень часто) весьма неудачным или даже неправильным в том или ином отношении или целом ряде отношений.

В частности, при таком подходе получается, например, что в вопросе о геологических фациях (о значении термина «фация»), согласно этой точке зрения, необходимо строго следовать отнюдь не А. Грессли (к чему, исходя из принципа приоритета, призывают некоторые геологи), а Н. Стенону, как известно, введшему в употребление термин «фация» задолго до А. Грессли (при этом необходимо заметить, что А. Грессли, несомненно, не изобрел данный термин независимо от Н. Стенона, а заимствовал его у Н. Стенона. Французский перевод работы Н. Стенона был выполнен Эли де Бомоном и вышел в свет в 1832 г., приобретя сразу же очень широкую известность. Первые работы А. Грессли по данному вопросу были опубликованы в 1836 и 1838 гг. Писал же он их в течение 1834—1837 гг. Несомненно, что А. Грессли не мог не знать о работе Н. Стенона). Этот весьма немаловажный (особенно при широко распространенном в настоящее время методическом подходе к решению вопроса о фациях и некоторых других вопросов) момент в истории учения о фациях обычно, однако, замалчивается и игнорируется. Причина, по которой обычно стараются обойти данный факт, состоит в том, что его признание, совместно с распространенной в геологии абсолютизацией так называемого «принципа приоритета», неизбежно влечет за собой требование возвратиться в вопросе о фациях к представлениям Н. Стенона, что является в настоящее время невозможным и вообще абсурдным. Это, однако, со всей очевидностью указывает соответственно на недопустимость и абсурдность абсолютизации принципа приоритета при определении научных понятий и употреблении терминов.

К сказанному можно добавить, что если бы в результате кропотливых поисков оказалось, что и Н. Стенон отнюдь не изобрел термин «фация», не первым предложил и ввел его в употребление, а лишь заимствовал его у кого-либо из предшественников, в той или иной мере видоизменив значение данного термина, то согласно позиции сторонников строгого соблюдения «принципа приоритета» получается, что за термином «фация» следовало бы закрепить уже не то значение, которое вкладывал в него А. Грессли, и не то, которого придерживался Н. Стенон, а иное, то, которого придерживался предшественник Н. Стенона, до него пользовавшийся этим термином. Неприемлемость такого подхода, такой аргументации при решении терминологических вопросов вряд ли может вызывать какие-либо сомнения.

Степень распространенности тех или иных наименований и принци-

пов их построения также, естественно, не может быть решающим аргументом при их оценке: какое бы широкое распространение ни получали неправильные положения, они не становятся от этого более правильными и требуют вмешательства с целью их устранения.

Основным, наиболее существенным аргументом при решении терминологических вопросов является то, в какой мере термин удовлетворяет требованиям точности, однозначности, соответствия существующим языковым нормам, системной согласованности с другими терминами той же области знаний и т. п. При этом неудачные в указанных отношениях, неправильные термины должны устраняться из употребления вне зависимости от перечисленных моментов — особенностей их возникновения (первого употребления), сложившихся традиций, степени распространенности в настоящее время и тому подобных обстоятельств. Данная позиция находится в соответствии, в частности, и с результатами специальных терминологических исследований, например, исследований Э. А. Натансона (1966, стр. 23), который, «рассмотрев противоположные позиции в подходе к принципу научно обоснованного употребления технических терминов», пришел к выводу «о целесообразности устранять дефектные термины вне зависимости от их широкой распространенности».

В свете изложенного представляется в ряде отношений принципиально неправильным упоминавшееся в данном разделе разъяснение редколлегии журнала «Геология нефти и газа» («От редколлегии»), опубликованное в связи с дискуссией о принципах наименования нефтей и их фракций по углеводородному составу. В этом разъяснении содержатся ссылки именно на такие моменты, как первые классификации нефтей по углеводородному составу, существующие традиции, степень распространенности того или иного подхода к построению названий нефтей. В связи с этим необходимо еще раз подчеркнуть, что *случаи неправильного терминообразования* не так уж редки, но они (независимо от степени их распространенности, от того, что может быть, именно таким было первое употребление этих терминов и тому подобных обстоятельств) *не могут рассматриваться в качестве аргументов* в пользу сохранения, поддержки и распространения использованных при таком терминообразовании принципов.

В связи с указанным разъяснением («От редколлегии») необходимо подчеркнуть также недопустимость существования разнобоя, неупорядоченности в геологической (как и любой другой) терминологии и номенклатуре, недопустимость нарушения правил образования и употребления терминов даже при условии, что это нарушение будет всякий раз специально оговариваться с целью обратить на него внимание и, таким образом, по возможности, уменьшить связанные с ним отрицательные последствия.

Образование и употребление терминов во всех случаях должно быть основано на одних и тех же принципах; при этом оно обязательно должно быть правильным, т. е. прежде всего соответствующим существующим языковым нормам.

Приведенные соображения, естественно, должны учитываться при решении любых терминологических вопросов в геологии. Самые непосредственные отношения охарактеризованные в данном разделе принципы имеют, в частности, и к рассматриваемому в настоящей статье вопросу о наименовании нефтей и других нефтидов, а также их фракций по углеводородному составу.

К обоснованию рациональных правил построения наименований нефтей и других нефтидов, а также их фракций по углеводородному составу

Какими же конкретно должны быть правильные принципы (или правила) построения наименований геологических объектов сложного состава и, в частности, нефтидов и их фракций по углеводородному составу?

Конкретная формулировка этих правил в применении к рассматриваемому вопросу приведена в следующем разделе статьи. Предварительно, однако, представляется необходимым остановиться на обосновании одного из этих правил, являющегося в настоящее время наиболее дискуссионным, а именно правила о последовательности расположения отдельных элементов (в рассматриваемом случае — это названия отдельных классов УВ) в общем составном наименовании нефтей и других нефтидов, а также их фракций по углеводородному составу.

В соответствии с изложенным в решении вопроса о наиболее рациональных правилах построения наименований нефтей, других нефтидов и их фракций по углеводородному составу должны учитываться прежде всего существующие языковые нормы, а также (при обязательном соблюдении первого условия) общие принципы построения наименований природных объектов, принятые в других областях науки, так или иначе соприкасающихся с геологией, геохимией и химией нефти, в связи с недопустимостью межотраслевых расхождений в терминологии и номенклатуре, настоятельной необходимостью межотраслевой унификации терминологии и номенклатуры, включая согласование структурных моделей и вообще правил построения терминов и единиц номенклатуры (Белахов, 1967; Бергер, 1967; Заварицкий, 1947; Ревзин, 1962; и др.).

В этой связи необходимо отметить, что для русского языка практически общепринятым является такой тип определительных конструкций, когда последовательность расположения отдельных элементов определяющей части соответствует последовательности нарастания значения (в частности, содержания) признаков объекта и, таким образом, наименование преобладающего, основного признака является ближайшим к наименованию самого объекта (учитывая нормальный для русского языка порядок слов, при котором в определительной конструкции типа «прилагательное+существительное» определяющая часть обычно предшествует определяемой). Это, кстати, хорошо известно и некоторым геологам и уже отмечалось в геологической литературе. Так, например, В. И. Попов (1957, стр. 262) пишет следующее: «при образовании названия породы вначале ставятся эти прочие характеристики (структурные, текстурные, генетические, фациальные и пр.—*Н. В. и М. Б.*), затем дополнительные названия (прилагательные), отражающие наличие составных частей породы в *возрастающем порядке*, а в конце — главное название (существительное).

Такой порядок слов общепринят в русском языке и потому сохраняется автором» (курсив наш — *Н. В. и М. Б.*).

Такой порядок, кстати, существовал в русском языке и ранее. В частности, один из выдающихся русских филологов прошлого столетия Г. Павский (1842), посвятивший в своей работе специальный раздел (§ 134) данному вопросу², писал: «в составных наших именах корень главного имени должен занимать последнее место, а имя подчиненное или дополнительное должно стоять впереди» (стр. 234).

Необходимо отметить также, что отмеченный и рекомендуемый нами (Вассоевич и др., 1967; Вассоевич, Бергер, 1968 и др.) в качестве

² Этот раздел книги Г. Павского (1842) имеет заголовок: «В составных именах которое из двух должно стоять на первом месте, а которое на втором?»

единственно правильного принцип построения сложных наименований природных объектов (в частности, нефтей и других нафтидов, их фракций, а также горных пород, подземных вод и др.) справедлив отнюдь не только для русского, но и для других языков, например для немецкого, на котором, в частности, написана книга Г. Винклера (1969), вышедшая затем в русском, английском и французском переводах. В этой книге в главе, посвященной существующей номенклатуре метаморфических пород, указывается: «для большей точности перед названием породы перечисляются все входящие в ее состав породообразующие минералы. При этом *на первое место помещается минерал, присутствующий в наименьшем количестве* (курсив наш — Н. В. и М. Б.). Названия минералов, количества которых не превышают 5%, обычно не включаются в название породы. Пример: хлоритоид — хлорит-альбитовый филлит; флогопит-кальцитовый филлит» (стр. 235).

На основании учета этого общего принципа А. М. Даминова (1963), например, совершенно справедливо указала, что санидин, ортоклаз и микроклин «обычно называются кали-натриевыми полевыми шпатами, но правильнее называть их натри-калиевыми, так как в громадном большинстве случаев в составе их калий преобладает над натрием» (стр. 63, подстрочное примечание).

Аналогичным, совершенно справедливым является принцип построения наименований самых различных геологических объектов, использованный в работах Е. М. Сергеева (1959), С. В. Калесника (1958), В. Г. Васильева и др. (1966), Г. И. Теодоровича (1956, 1967), Н. В. Логвиненко (1967), И. В. Высоцкого и В. Б. Оленина (1972), Е. К. Лазаренко и И. С. Квитко (1972), Г. Ф. Крашенинникова (1939), Е. Т. Шаталова (1937), А. М. Овчинникова (1954, 1955), В. И. Будникова и А. Э. Конторовича (1965), О. А. Радченко и В. А. Успенского (1972), А. Г. Коссовской (1962), В. Д. Шутова (1967, 1972), Н. Н. Верзилина (1962), Е. Э. Разумовской (1962), И. К. Зайцева (1961), М. С. Гуревича (1964), П. В. Зарицкого (1964), В. В. Копериной и З. В. Тимофеевой (1959), В. А. Супрычева (1962), А. И. Гинзбург (1969), Л. М. Зорькина (1969) и очень многих (несомненно, большинства) других геологов-минералогов, петрографов, литологов и др.

Весьма определенное высказывание по данному вопросу содержится, в частности, в работе Е. Т. Шаталова (1937, стр. 6), который пишет: «В двух- и трехкомпонентных породах компоненты с меньшими количествами ставятся в названии впереди». И далее (стр. 8): «В двухкомпонентной породе прежде всего приходится обычно считаться с тем, что одного компонента больше, чем другого, и этот факт всегда хочется как-то отметить. В наших названиях это отражено тем, что на первом месте становится компонент с меньшим содержанием».

В связи с этим высказыванием и многочисленными принципиально аналогичными ему совершенно справедливыми высказываниями других авторов необходимо лишь отметить, что в подобных случаях быть может правильнее говорить не вообще о первом или последнем месте, а о первом (ближайшем) или последнем (наиболее удаленном) месте определения (например, «метановый», «нафтенный» и т. п.) по отношению к определяемому слову (например, «нефть») в определительных конструкциях типа «метано-нафтенная нефть». При этом оказывается, что на первом, ближайшем к определяемому слову месте, при сформулированном принципе построения подобных конструкций, находится название именно основного, преобладающего компонента.

В связи с рассматриваемым вопросом представляет интерес недавно опубликованная монография одного из основателей и руководителей Комитета научно-технической терминологии АН СССР Д. С. Лотте

(1969) «Образование и правописание трехэлементных научно-технических терминов»³.

Одним из основных положений этой работы является вывод о необходимости наиболее точного отражения моделью (структурой) термина объема и содержания выражаемого им понятия, т. е. сущности обозначаемого им объекта.

Элементы термина Д. С. Лотте (1969) обозначает буквами X , Y и Z , за которыми он закрепляет следующие значения:

« X — вторичный (второстепенный, дополнительный, видовой — уточнение наше — *Н. В.* и *М. Б.*) определяющий элемент; например, в термине «горизонтальная паровая машина» через X обозначается элемент «горизонтальная» (или, например, элемент «молодая» в термине «молодая складчатая область» и элемент «метано-» в термине «метано-нафтеновая нефть» — *Н. В.* и *М. Б.*);

Y — первичный (главный, родовой — *Н. В.* и *М. Б.*) определяющий элемент, который вместе с определяемым составляет определяемую часть в сочетании; например, элемент «паровая» в термине «горизонтальная паровая машина» (или, например, элемент «складчатая» в термине «молодая складчатая область» и элемент «нафтеновая» в термине «метано-нафтеновая нефть» — *Н. В.* и *М. Б.*);

Z — определяемый элемент; например, «машина» в термине «горизонтальная паровая машина».

«Таким образом, пишет далее Д. С. Лотте (1969, стр 5), сочетание «горизонтальная паровая машина» можно изобразить так:

$X \rightarrow (Y \rightarrow Z)$ ⁴ горизонтальная \rightarrow (паровая \rightarrow машина)⁵.

Основываясь на реальном положении, существующем в технической терминологии, Д. С. Лотте (1969, стр 83) отмечает наличие разнобоя во взаимном расположении элементов сложных терминов: «иногда элемент X не предшествует элементу Y , а вкрапливается между последним и элементом Z ... Но так как структура термина обусловливается местом, занимаемым соответствующим понятием в классификационной схеме, элементы термина могут иметь лишь одно расположение.

Конструкция $(Y \leftarrow X) \rightarrow Z$ ⁶ должна быть отвергнута в пользу конструкции $X \rightarrow (Y \rightarrow Z)$ или $X \rightarrow (Y \rightarrow Z)$ ⁷.

Изложенные положения, несомненно, должны быть учтены в правилах наименования нефтей и других нафтидов по углеводородному составу.

Вопросу о рациональных принципах построения наименований геологических объектов, об отражении в структуре названия признаков объектов (на примере минералов) большое внимание уделили Е. К. Лазаренко и И. С. Квитко, которые совершенно справедливо пишут по данному поводу, в частности, следующее: «Очень распространены в минералогии и так называемые грамматические синонимы, т. е. термины, различающиеся словообразовательными элементами, синтаксическими отношениями между компонентами или порядком их расположения. Например,

³ Имеются в виду термины типа «метано-нафтеновая нефть», «титано-циркониевая россыпь», «сульфатно-хлоридные воды», «свинцово-цинковое месторождение», «нефтематеринская толща», «газоносный пласт», «главная фаза нефтеобразования», «молодая складчатая область» и т. п.

⁴ Знак « \rightarrow » (стрелка) означает «определяет» — *Н. В.* и *М. Б.*

⁵ «Если определяющий и определяемый элементы в совокупности представляют собой не словосочетание, а сложное слово (типа «метано-нафтеновая» или «нефтематеринская» — *Н. В.* и *М. Б.*), то \rightarrow заменяется \rightarrow » (Лотте, 1969, стр. 6).

⁶ И принципиально подобные ей (*Н. В.* и *М. Б.*)

⁷ Или конструкции $(X \rightarrow Y) \rightarrow Z$, примером которой могут быть термины «метано-нафтеновая нефть», «нефтематеринская толща», «крутопадающий пласт» и т. п. (*Н. В.* и *М. Б.*).

гранат железистый, содержащий титан, в одних случаях именуется *гранат железисто-титанистый*, а в других — *титанисто-железистый гранат*.

Здесь следует учесть, что сложные имена прилагательные, образованные из двух основ прилагательных и обозначающие оттенки цветов или качество с дополнительным оттенком, строятся так, что первым стоит уточняющее слово, указывающее на дополнительный оттенок значения. Это подтверждается и детальным анализом структуры терминов, произведенным Д. С. Лотте (1969). В приведенном выше примере прилагательное «титанистый» является определением к понятию «железистый гранат», поэтому нормальным с точки зрения законов и логики, и языка будет термин «титанисто-железистый гранат». Из структуры термина «боксит бемито-гипбситовый» следует, что в боксите гипбсита больше, чем бемита, и т. д.

Еще больший разнобой наблюдается в написании цветов минералов. Здесь также следует иметь в виду, что первым ставится слово, уточняющее смысл понятия (например, *сине-зеленый*: — в первую очередь — *зеленый* и меньше — *синий*). Если первое слово сложного прилагательного дается не просто в сокращенном виде, а с суффиксами -оват (-еват), -ист, придающими значение неполноты, незавершенности (например, *синевато-зеленый*, *золотисто-коричневый*), то здесь дополнительный оттенок выражен еще меньше, чем в первом случае. Например, постепенный переход от зеленого к синему показывается таким рядом сложных слов: *зеленый — синевато-зеленый — сине-зеленый — зелено-синий — зеленовато-синий — синий*⁸.

Таким образом, представляется целесообразным в тех случаях, когда отношения между компонентами термина, выраженного сложным прилагательным, строятся по способу подчинения, считать главной вторую часть слова (слева направо) согласно возрастанию ее значения» (Лазаренко, Квитко, 1972, стр. 445—446).

На основании изложенного можно считать вполне обоснованной справедливость именно такого принципа построения наименований нефтей и других нафтидов, их фракций, а также любых других геологических объектов, при котором названия отдельных признаков (в частности, компонентов состава) объекта располагаются в порядке возрастания значения (в частности, содержания) этих признаков. И если в некоторых областях геологической терминологии и номенклатуры и получил то или иное распространение противоположный принцип построения наименований природных объектов, то в соответствии с изложенным подобное положение является неудовлетворительным, неправильным и требует изменения.

В этой связи необходимо также хотя бы очень кратко остановиться (частично это было сделано ранее — Вассоевич, Бергер, 1971) на рассмотрении положений, высказанных по данному вопросу М. И. Субботой (1969).

В обоснование иного, чем сформулированный и аргументированный выше, принципа наименования нефтей и других геологических объектов М. И. Суббота ссылается, в частности, на формулу главных составных частей воды М. Г. Курлова. В этой связи необходимо заметить, что названия вод, в том числе учитывающие формулу М. Г. Курлова (как и любые другие формулы, классификации, определители и т. п.), могут и должны строиться правильно, как это сделано, например, в работе А. М. Овчинникова (1955, стр. 185), где можно найти, в частности, следующее высказывание: «Согласно формулам Курлова, воду кяриза нужно называть гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридной магниево-кальциевонатриевой, а воду родника — гидрокарбонатной магниево-кальциевой,

⁸ Этим же правилам придерживаются в профессиональных стилях (например, в языке художников первым словом всегда обозначают дополнительный оттенок цвета).

так как названия воды даются по компонентам, содержащимся в растворе в количестве более 25% мг-экв, причем *правильнее называть компоненты в порядке возрастания*» (курсив наш — Н. В. и М. Б.). Этому же совершенно правильного принципа придерживался А. М. Овчинников и в других работах, в одной из которых (Овчинников, 1954, стр. 39) он писал, в частности, что «исходя из требований более правильного наименования, ион, находящийся в подчиненном количестве, следует производить первым». Таким образом, принцип построения формулы М. Г. Курлова не находится и не может находиться в каком-либо противоречии с правильными принципами наименования вод, применяемыми А. М. Овчинниковым (1954, 1955), И. К. Зайцевым (1961), Е. В. Посоховым (1965) и другими гидрогеологами и гидрохимиками. В работах этих авторов можно найти весьма характерные, совершенно правильные высказывания по данному вопросу.

Так, например, И. К. Зайцев (1961, стр. 155) в очень интересной и весьма обстоятельной работе указывает на недопустимость существования разнобоя в химической номенклатуре воды и подчеркивает, что «при составлении химического названия воды необходимо соблюдать элементарные правила русского языка, которые гласят о том, что в сложных прилагательных основное прилагательное, т. е. прилагательное, указывающее на основное свойство предмета, пишется полностью, а прилагательное, указывающее на второстепенное свойство предмета, пишется сокращенно. Так, например, серый цвет с зеленоватым оттенком называется зеленовато-серым, а не серовато-зеленым. Следовательно, воду, содержащую, например, 85% мг-экв хлора, 10% сульфат-иона, 90% натрия и 5% кальция, необходимо называть сульфатно-хлоридной кальциево-натриевой, а не хлоридно-сульфатной натриево-кальциевой...». Принципиально аналогичное высказывание можно найти и у Е. В. Посохова (1965, стр. 33).

Еще ранее весьма сходное совершенно справедливое указание по данному поводу было сделано С. В. Калесником (1958, стр. 268), отметившим, что в «русском языке в таких выражениях, как «кристально-чистый», «холодно-пренебрежительный», «бледно-розовый», второе слово главное (оттого оно и дается в полной форме), а первое подчиненное; основное в том, что перед нами нечто «чистое», «пренебрежительное», «розовое», а «кристальный», «холодный» и «бледный» — это уже подробности. В названии «дерново-подзолистая почва» «подзолистая» обозначает наиболее существенный признак, а «дерновая» — осложнение этого признака... Давно пора согласовать значение подобных терминов, взяв за мерило их правильность с точки зрения законов словообразования».

В аргументации иных принципов построения наименований М. И. Суббота ссылается также на классификации вод В. А. Александрова и Ч. Пальмера. Из этих классификаций, однако, отнюдь не следует и не может следовать, что наименования вод надо строить по принципу, приверженцем которого является М. И. Суббота, а не по рекомендуемому нами (Вассоевич, Бергер, 1968). Интересно, что сам В. А. Александров (1932) в своей классификации вообще не придерживался каких-либо определенных принципов в данном вопросе. Хотя в его классификации приводятся наименования вод сложного состава типа «хлоридно-гидрокарбонатные», однако, в состав вод, например, хлоридно-гидрокарбонатного типа В. А. Александров (1932) включает вообще все воды с высоким содержанием HCO_3' и Cl' (независимо от количественных соотношений между ними) и низким содержанием SO_4'' . Разграничение хлоридно-гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-хлоридных вод не проводится.

Необходимо отметить, однако, что в гидрогеологии широко распростран (Альтовский, Швец, 1956; Бродский, 1953 и др.) такой подход

при наименовании подземных вод по химическому составу, когда названия ионов располагаются по убыванию их содержания в воде. Однако аргументация в обоснование такой позиции либо вообще не приводится, либо же является совершенно несостоятельной, основанной, например, на смешении терминологических определительных конструкций типа «сульфатно-хлоридная вода» со свободными объединениями типа «известняк с прослоями мергеля» и т. п.

Ссылаясь в подтверждение своего мнения на работу М. С. Швецова (1948), в которой, кстати, о принципах образования наименований, являющихся сложными прилагательными, ничего не говорится, М. И. Суббота (1969) не упомянул, однако, о том, что подавляющее большинство литологов придерживается именно того принципа построения названий горных пород и других образований, который рекомендуется и обосновывается нами (Вассоевич, Бергер, 1968 и др.) в качестве единственно правильного. В частности, этого принципа придерживаются и Н. В. Логвиненко (1967), автор наиболее нового учебного руководства по петрографии осадочных пород, и авторы «Атласа структур и текстур осадочных горных пород» (1962) (научный редактор А. В. Хабаков), и авторы «Геологического словаря» (1960, т. 1, стр. 26 и др.), и очень многие другие.

С целью же анализа представлений М. С. Швецова по данному вопросу необходимо обратиться прежде всего к его обстоятельной статье (Швецов, 1938), специально посвященной «терминологии, классификации и кратким характеристикам осадочных пород». В этой связи М. С. Швецов (1938, стр. 307) замечает лишь, что в наименованиях смешанных пород «породы каждой группы должны писаться всегда в определенном порядке без особых букв, например, псефито-пелитовые породы — в порядке убывания величины зерна от псефитов к пелитам» (и, соответственно, вне зависимости от количественных соотношений между содержаниями зерен различной величины, т. е. как при преобладании крупных, так и при преобладании мелких зерен).

Таким образом, совершенно очевидно, что приведенные М. И. Субботой (1969) соображения ни в какой мере не могут служить возражением против построения сложных наименований геологических объектов по возрастанию значения учитываемых в названии признаков объектов.

Резюмируя изложенное, можно сформулировать основные выводы.

1. Существующий разноречивый в принципах наименования геологических объектов недопустим. Необходимы упорядочение и стандартизация принципов наименования геологических объектов.

2. Неправильные принципы наименования нефтей, а также подземных вод и других геологических объектов, независимо от степени их распространенности, исторических традиций и т. п., должны быть устранены и заменены правильными.

3. В качестве одного из принципов необходимо принять, что наименования нефтей, природных газов, подземных вод и других геологических образований сложного состава должны строиться таким образом, чтобы последовательность расположения названий отдельных компонентов в общем наименовании объекта соответствовала последовательности увеличения содержания компонентов.

Правила построения наименований нефтей и других нефтидов, а также их фракций по углеводородному составу

Принимая во внимание все изложенное выше, а также учитывая желательность того, чтобы в названии нефти (или другого объекта) находили отражение не только особенности количественных соотношений между отдельными компонентами состава нефти, но и непосредственные све-

дения о содержании каждого из компонентов, можно сформулировать следующие конкретные правила построения наименований нефтей и других нафтидов, а также их фракций по углеводородному составу:

1. Содержание каждого класса УВ отражается формой названия этого класса.

1а. Если некоторый класс УВ является преобладающим, то, независимо от его содержания (которое, учитывая трехкомпонентный в общем случае углеводородный состав нафтидов, не может быть лишь меньше 33, (3) %), для его обозначения употребляется полная форма названия данного класса, например, «нафтенный», «нафтенная» (нефть).

1б. Если некоторый класс УВ содержится в количестве более 25%, но не является преобладающим (т. е. существует по крайней мере один другой такой класс УВ, который содержится в большем количестве), то для его обозначения употребляется близкая к первой, слабо усеченная форма названия данного класса, например, «нафтенно-», «ароматическо-».

1в. Если некоторый класс УВ содержится в количестве от 10 до 25%, то для его обозначения употребляется сильно усеченная форма названия данного класса, например, «нафтенно-», «ароматико-».

1г. Если содержание некоторого класса УВ составляет менее 10%, то его название не включается в общее наименование нафтида и может быть отражено лишь в виде того или иного добавления в тексте, типа «с примесью...»

Таким образом, в зависимости от содержания различных классов УВ название нефти (или другого нафтида) по углеводородному составу может быть простым (односоставным, типа «нафтенная», «метановый») и сложным (двух- и трехсоставным, типа «метано-нафтенная» и «ароматико-метано-нафтенная»).

В соответствии с правилами 1а—г при содержании, например, в нефти каждого из трех классов УВ в количестве более 10%, нефть имеет трехсоставное название. В этой связи может возникнуть мнение о том, что введение в название нефти названия третьего, наименьшего по содержанию класса УВ является излишним, поскольку и двухсоставное название, естественно, уже указывает на характер количественных соотношений между УВ различных классов и, в частности, на то, что класс УВ, не участвующий в наименовании нефти, является наименьшим по содержанию. По-видимому, именно подобными соображениями объясняется относительно небольшая распространенность случаев употребления в литературе трехсоставных наименований нефтей и их фракций.

Однако введение правила о включении при определенных условиях в общее название нефти названия третьего, наименьшего по количеству класса УВ отнюдь не является излишним по следующим соображениям. Трехсоставное название нефти, с учетом правила 1г, точно указывает на нижний предел (10%) (а двухсоставное при правиле 1г соответственно на верхний предел) в содержании наименьшего по количеству класса УВ, тогда как при ином подходе, вообще исключающем трехсоставные названия, двухсоставное название нефти ничего не говорит об этом и может принадлежать как чисто двухкомпонентной нефти, так и нефти с весьма значительным содержанием (например, 30%) третьего компонента. Введение же правил 1б и 1в делает еще более информативными трехсоставные названия, поскольку с введением указанных правил эти названия точно указывают и на верхний предел в содержании наименьшего по количеству класса УВ—25% при сильно усеченной форме его наименования и 33, (3) при слабо усеченной форме.

В соответствии с изложенным, например, описанная В. И. Будниковым и А. Э. Конторовичем (1965, стр. 24) нефть из скв. 29-0, содержащая 40,32% метановых, 40,85% нафтенных и 18,44 ароматических УВ, должна быть названа ароматико-метаново-нафтенной, а не метаново-

нафтенной (В. И. Будников и А. Э. Конторович именуют ее «нефть метаново-нафтенная со значительным содержанием ароматических углеводородов»). Преимущество первого из этих названий (трехсоставного — «ароматико-метаново-нафтенная») перед вторым (двухсоставным — «метаново-нафтенная») состоит в его большей информативности, поскольку оно в соответствии с правилами 1в и 1г указывает на значительность содержания в нефти ароматических УВ (в пределах от 10 до 25%), тогда как второе название при отсутствии правил 1в и 1г является значительно менее информативным, поскольку указывает лишь на то, что ароматические УВ по содержанию уступают нафтовым и метановым, но слишком мало говорит о количественном содержании в нефти ароматических УВ, допуская их присутствие в количестве от 0 до примерно 33%. В связи с этим В. И. Будникову и А. Э. Конторовичу и потребовалось дать в тексте соответствующее уточнение: «со значительным содержанием ароматических углеводородов». Это уточнение, однако, во-первых, значительно длиннее, чем добавление в названии нефти одного усеченного слова «ароматико-», а, во-вторых, более неопределенно по смыслу, чем добавление «ароматико-» при наличии правил 1в и 1г.

И еще одно правило наименования нефтей и других нафтидов, а также их фракций по углеводородному составу, обоснованное выше:

2. Количественные соотношения между содержаниями различных классов УВ отражаются последовательностью расположения названий каждого из классов в общем наименовании нефти (или другого объекта), причем эта последовательность соответствует возрастанию содержания классов УВ.

Таким образом, в сложном (двух- и трехсоставном) названии нефти (или другого объекта) по углеводородному составу полная форма названия класса УВ всегда, естественно, идет последней (слева направо), а сильно усеченная всегда предшествует слабо усеченной. Если же в одном названии присутствуют две в равной мере усеченные формы (например, «ароматико-метано-нафтенная нефть»), то первая из них соответствует классу с наименьшим содержанием.

Классификация нефтей и других нафтидов, а также их фракций по углеводородному составу

В нефтях и других нафтидах, а также их фракциях, как известно, обычно содержатся в том или ином количестве смешанные («гибридные») формы УВ. Ниже, однако, рассматриваются условные метановые, нафтенные и ароматические компоненты группового углеводородного состава нафтидов и их фракций.

В соответствии с изложенным наиболее полная из возможных классификация нафтидов и их фракций по углеводородному составу может быть представлена в следующем виде (таблица, рис. 1).

Поле, в пределах которого находится обычно состав известных в природе нефтей, выделено на рис. 2. (Некоторые крайне редко встречающиеся в природе типы нефти, например нефти, почти нацело лишённые нафтенных УВ, имеют состав, выходящий за пределы очерченного поля, однако, естественно, весьма близкий к нему).

Выделенные в приведенной классификации (см. таблицу и рис. 1) подгруппы 28—33 в связи с близостью их состава целесообразно, видимо, объединить между собой и рассматривать в качестве единой подгруппы или, во всяком случае, в качестве одной (может быть, более крупной, чем подгруппа) единицы, одной категории трехкомпонентных, равномерно смешанных (по углеводородному составу) нефтей (а также других нафтидов или их фракций) (рис. 3).

Могут быть предложены, естественно, и другие, еще более упрощенные варианты классификации нефтей и других нафтидов, а также их

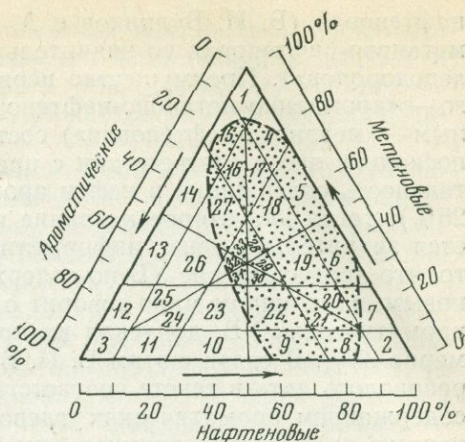
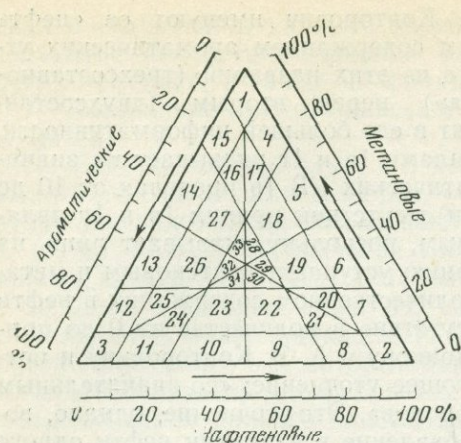


Рис. 1. Классификация нефтей и других нафтидов, а также их фракций по углеводородному составу.

На рис. 1—4 цифры в треугольнике отвечают номерам подгрупп в таблице

Рис. 2. Углеводородный состав наиболее распространенных в природе нефтей (фигуративные точки)

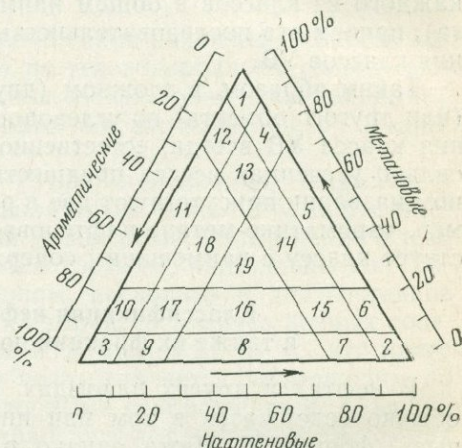
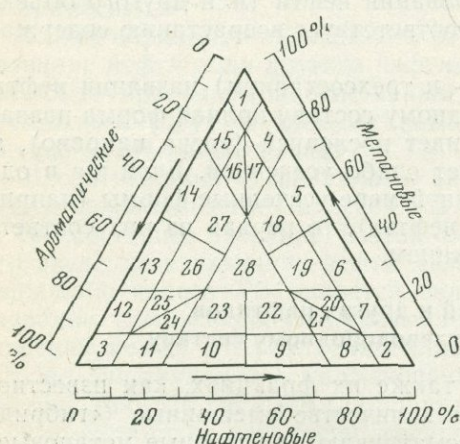


Рис. 3. Упрощенная классификация нафтидов и их фракций по углеводородному составу (вариант 1)

Рис. 4. Упрощенная классификация нафтидов и их фракций по углеводородному составу (вариант 2)

фракций по углеводородному составу. Один из таких вариантов представлен на рис. 4. Согласно этому варианту упрощенной классификации выделяются следующие типы нафтидов и их фракций по углеводородному составу:

1. Однокомпонентные (подгруппы 1—3).
2. Двухкомпонентные:
 - 1) неравномерно смешанные (подгруппы 4, 6, 7, 9, 10, 12),
 - 2) равномерно смешанные (подгруппы 5, 8, 11).
3. Трехкомпонентные:
 - 1) неравномерно смешанные (подгруппы 13—18),
 - 2) равномерно смешанные (подгруппа 19).

Однако для точного определения наименования нефтей и других нафтидов, а также их фракций по углеводородному составу необходи-

Классификация и наименования нефтей и их фракций по углеводородному составу
по Н. Б. Вассоевичу и М. Г. Бергеру

Группа	Подгруппа		Состав, %			Индексы вариантов		
	№ под-группы	Наименование	М (Ал)	Н (Ц)	А (Ар)	1	2	
I. Одноком- понентные	1	Метановая (алкановая, парафиновая)	80—100	0—10	0—10	М	Ал	
	2	Нафтеновая (циклановая)	0—10	80—100	0—10	Н	Ц	
	3	Ароматическая (ареновая)	0—10	0—10	80—100	А	Ар	
II. Двухкомпонентные	4	Нафтено-метановая (циклано-алкановая)	65—90	10—25	0—10	нМ	цАл	
	5	Нафтеново-метановая (цикланово-алкановая)	45—75	25—50	0—10	НМ	ЦАл	
	6	Метаново-нафтеновая (алканово-циклановая)	25—50	45—75	0—10	МН	АлЦ	
	7	Метано-нафтеновая (алкано-циклановая)	10—25	65—90	0—10	мН	алЦ	
	8	Ароматико-нафтеновая (арено-циклановая)	0—10	65—90	10—25	аН	арЦ	
	9	Ароматическо-нафтеновая (ареново-циклановая)	0—10	45—75	25—50	АН	АрЦ	
	10	Нафтеново-ароматическая (цикланово-ареновая)	0—10	25—50	45—75	НА	ЦАр	
	11	Нафтено-ароматическая (циклано-ареновая)	0—10	10—25	65—90	нА	цАр	
	12	Метано-ароматическая (алкано-ареновая)	10—25	0—10	65—90	мА	алАр	
	13	Метаново-ароматическая (алканово-ареновая)	25—50	0—10	45—75	МА	АлАр	
	14	Ароматическо-метановая (ареново-алкановая)	45—75	0—10	25—50	АМ	АрАл	
	15	Ароматико-метановая (арено-алкановая)	65—90	0—10	10—25	аМ	арАл	
	III. Трехкомпонентные	16	Нафтено-ароматико-метановая (циклано-арено-алкановая)	50—80	10—25	10—25	наМ	царАл
		17	Ароматико-нафтено-метановая (арено-циклано-алкановая)	50—80	10—25	10—25	анМ	арцАл
		18	Ароматико-нафтеново-метановая (арено-цикланово-алкановая)	37,5—65	25—45	10—25	аНМ	арЦАл
19		Ароматико-метаново-нафтеновая (арено-алканово-циклановая)	25—45	37,5—65	10—25	аМН	арАлЦ	
20		Ароматико-метано-нафтеновая (арено-алкано-циклановая)	10—25	50—80	10—25	амН	аралЦ	
21		Метано-ароматико-нафтеновая (алкано-арено-циклановая)	10—25	50—80	10—25	маН	аларЦ	
22		Метано-ароматическо-нафтеновая (алкано-ареново-циклановая)	10—25	37,5—65	24—45	мАН	алАрЦ	
23		Метано-нафтеново-ароматическая (алкано-циклано-ареновая)	10—25	25—45	37,5—65	мНА	алЦАР	
24		Метано-нафтено-ароматическая (алкано-циклано-ареновая)	10—25	10—25	50—80	мнА	алцАР	

Таблица (окончание)

Группа	Подгруппа		Состав, %			Индексы вариантов	
	№ под-группы	Наименование	М (Ал)	Н (Ц)	А (Ар)	1	2
III. Трехкомпонентные	25	Нафтенно-метано-ароматическая (циклано-алканово-ареновая)	10—25	10—25	50—80	нМА	цАлАр
	26	Нафтенно-метаново-ароматическая (циклано-алканово-ареновая)	25—45	10—25	37,5—65	нМА	цАлАр
	27	Нафтенно-ароматическо-метановая (циклано-ареново-алкановая)	37,5—65	10—25	25—45	нАМ	цАрАл
	28	Ароматическо-нафтенно-метановая (ареново-циклано-алкановая)	33,(3)—50	25—37,5	25—33,(3)	АНМ	АрЦАл
	29	Ароматическо-метаново-нафтенная (ареново-алканово-циклановая)	25—37,5	33,(3)—50	25—33,(3)	АМН	АрАлЦ
	30	Метаново-ароматическо-нафтенная (алканово-ареново-циклановая)	25—33,(3)	33,(3)—50	25—37,5	МАН	АлАрЦ
	31	Метаново-нафтенно-ароматическая (алканово-циклано-ареновая)	25—33,(3)	25—37,5	33,(3)—50	МНА	АлЦАр
	32	Нафтенно-метаново-ароматическая (циклано-алканово-ареновая)	25—37,5	25—33,(3)	33,(3)—50	НМА	ЦАлАр
	33	Нафтенно-ароматическо-метановая (циклано-ареново-алкановая)	33,(3)—50	25—33,(3)	25—37,5	НАМ	ЦАрАл

Примечание: М(Ал) — метановые (алкановые) УВ в количестве 25% и более; м(ал) — то же, до 25%; Н(Ц) — нафтенные (циклановые) УВ в количестве 25% и более; н(ц) — то же, до 25%; А(Ар) — ароматические (ареновые) УВ в количестве 25% и более; а(ар) — то же, до 25%.

мо пользоваться наиболее детальной их классификацией (см. рис. 1 и таблицу).

Приведенная классификация учитывает лишь углеводородный состав нафтидов и, естественно, не отражает других их геохимических и иных особенностей (сернистости, смолистости, фракционного состава и т. п.). Это, однако, ни в коей мере не свидетельствует о каких-либо недостатках приведенной классификации, ибо никакая одна классификация не может (и не должна) отразить все особенности классифицируемых объектов.

Литература

Александров В. А. Классификация минеральных вод.— В сб. «Основы курортологии», 1. М., Госмедиздат, 1932.

Альтовский М. Е., Швеиц В. М. К вопросу о номенклатуре химического состава подземных вод.— В сб. «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии», № 14. М., Госгеолтехиздат, 1956.

Атлас структур и текстур осадочных горных пород, ч. 1. М., Госгеолтехиздат, 1962.

Белахов Л. Ю. Проблемы стандартизации

терминологии в СССР.— Стандарты и качество, 1967, № 1.

Бергер М. Г. Некоторые вопросы геологической терминологии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 6.

Бергер М. Г., Вассоевич Н. Б. Некоторые вопросы геологической терминологии и номенклатуры.— Сов. геология, 1969, № 12.

Большая Советская Энциклопедия. Изд. 2, 29. М., Изд-во БСЭ, 1954.

Бродский А. А. Один из методов графической обработки результатов химических

- анализов подземных вод.—В Сб. «Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии». М., Госгеолгиздат, 1953.
- Будников В. И., Конторович А. Э.** Зависимость состава нефтей от степени постадиогенетического изменения пород и метаморфизма углей.—Геология нефти и газа, 1965, № 8.
- Васильев В. Г., Ерофеев Н. С., Коробов С. С., Розжков Э. Л., Старосельский В. И.** О номенклатуре и классификации залежей и месторождений нефти и газа.—Геология нефти и газа, 1966, № 6.
- Вассоевич Н. Б.** О некоторых терминах, связанных с изучением органического вещества осадков и осадочных горных пород. В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков.» М., «Наука», 1971.
- Вассоевич Н. Б., Бергер М. Г.** К наименованию нефтей и их фракций по углеводородному составу.—Геология нефти и газа, 1968, № 12.
- Вассоевич Н. Б., Бергер М. Г.** О некоторых принципах построения наименований геологических объектов.—Вестн. МГУ, серия 4. Геология, 1971, № 6.
- Вассоевич Н. Б., Стригалева Н. В.** О групповом составе некоторых нефтей Северо-Восточного Кавказа и новом типе нефти. Докл. АН СССР, 191, 1955, № 1.
- Вассоевич Н. Б., Хомизури П. И., Бондарук Г. П.** Об упорядочении литологической и петрографической терминологии.—Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 6.
- Верзилин Н. Н.** К вопросу о классификации смешанных осадочных пород.—Уч. зап. ЛГУ, серия геол. наук, вып. 12, № 310, 1962.
- Винклер Г.** Генезис метаморфических пород. М., «Мир», 1969.
- Высоцкий И. В., Оленин В. Б.** Теоретические основы нефтегеологического районирования.—В сб. «Горючие ископаемые. Проблемы геологии и геохимии нафтидов». Междунардн. геол. конгресс., XXIV сессия. Докл. сов. геол. Проблема 5. М., «Наука», 1972.
- Геологический словарь, I. М., Госгеолтехиздат, 1955.
- Гинзбург А. И.** Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев.—Литология и полезные ископаемые, 1969, № 4.
- Гуревич М. С.** Типы и палеоклиматические условия образования подземных вод хлоридно-кальциевого состава.—В сб. «Химия земной коры», 2. М., Изд-во АН СССР, 1964.
- Даминова А. М.** Породообразующие минералы. М., «Высшая школа», 1963.
- Добрянский А. Ф.** Геохимия нефти. Л., Гостоптехиздат, 1948.
- Жемчужников Ю. А.** Что такое фация? Литолог. сборник, № 1. Л., Гостоптехиздат, 1948.
- Заварицкий А. Н.** Заметки о геологической терминологии.—Изв. АН СССР, серия геол., 1947, № 2.
- Зайцев И. К.** Некоторые вопросы терминологии и классификации подземных вод.—Материалы ВСЕГЕИ, нов. серия, вып. 46, 1961.
- Зарицкий П. В.** Об изоморфном вхождении СаСО₃ в сидеритовые и магневосидеритовые конкреции Донбасса.—Докл. АН СССР, 155, 1964, № 6.
- Зорькин Л. М.** Растворенные газы пластовых вод нефтегазовых бассейнов. Автореф. докт. дисс. М., 1969.
- Калесник С. В.** О языке научных работ. Изв. Всесоюз. геогр. общ-ва, вып. 3, 1958.
- Карцев А. А.** Геохимическая классификация нефтей. Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1954, № 3.
- Карцев А. А.** Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969а.
- Карцев А. А.** К вопросу о геохимической систематизации нефтей. Изв. высш. учебн. завед. Нефть и газ, 1969б, № 6.
- Коперина В. В., Тимофеева З. В.** Диагенетические карбонатные минералы угленосных толщ.—В сб. «К познанию диагенеза осадков». М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Коссовская А. Г.** К вопросу о классификации песчаных пород по минералогическому составу. Уч. зап. ЛГУ, серия геол. наук, вып. 12, № 310, 1962.
- Крашенинников Г. Ф.** К литологии и стратиграфии угленосных толщ Челябинского бурогоугольного бассейна.—Труды ВИМС, вып. 152, 1939.
- Лазаренко Е. К., Квитко И. С.** О минералогической номенклатуре и терминологии.—Зап. Всесоюз. мин. об-ва, вып. 4, 1972.
- Логвиненко Н. В.** Петрография осадочных пород. М., «Высшая школа», 1967.
- Лотте Д. С.** Образование и правописание трехэлементных научно-технических терминов. М., «Наука», 1969.
- Наметкин С. С.** Химия нефти. М., Изд-во АН СССР, 1955.
- Натансон Э. А.** О двух принципиальных проблемах упорядочения технической терминологии. — Научно-техническая информация, 1966, № 6.
- Овчинников А. М.** О систематизации состава подземных вод.—Разведка и охрана недр, 1954, № 5.
- Овчинников А. М.** Общая гидрогеология. М., Госгеолтехиздат, 1955.
- От редколлегии.—Геология нефти и газа, 1972, № 2.
- Павский Г.** Филологические наблюдения над составом русского языка. Второе рассуждение. СПб., 1842.
- Попов В. И.** К вопросу о рациональных наименованиях осадочных пород (четвертичных и более древних).—Труды Комисс. по изуч. четвертич. периода, т. XIII, 1957.
- Посохов Е. В.** Гидрохимия. Ростов-на-Дону, Изд-во Ростов. Гос. ун-та, 1965.
- Радченко О. А.** Геохимические закономерности размещения нефтеносных областей мира. Л., «Недра», 1965.
- Радченко О. А., Успенский В. А.** Об основах классификации органического вещества сапропелевого типа (в аспекте про-

- блемы нефтеобразования).— Докл. АН СССР, 207, 1972, № 4.
- Разумовская Е. Э.* Классификация и номенклатура соляных горных пород. Труды ВСЕГЕИ, нов. серия, 72, 1962.
- Ревзин И. И.* Некоторые замечания о методах введения математических терминов в лингвистику. Сборн. Словенска лингвистична терминологија. София, 1962.
- Сергеев Е. М.* Грунтоведение М., изд-во МГУ, 1959.
- Смит Х. М.* Некоторые важные данные о составе нефти. В сб. «Органическая геохимия», вып. 1. М., «Недра», 1967.
- Справочник по геологии нефти*, т. I. М., Гостоптехиздат, 1960.
- Старобинец И. С.* О связи распространения геохимических типов нефтей с тектоническими условиями.— Докл. АН СССР, 180, 1968, № 6.
- Суббота М. И.* О принципах наименования сложных природных соединений (нефтей, газов, вод).—Геология нефти и газа, 1969, № 11.
- Супрычев В. А.* Схема районирования современных осадков Сиваша по терригенным компонентам.— Докл. АН СССР, 144, 1962, № 6.
- Теодорович Г. И.* О классификации песчанников по вещественному составу.— Разведка и охрана недр, 1956, № 12.
- Теодорович Г. И.* Расширенная классификация песчанников по вещественному составу.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 6.
- Шаталов Е. Т.* К рациональному наименованию некоторых осадочных и пирокластических пород.— М.—Л., ОНТИ, 1937.
- Швецов М. С.* К вопросу о терминологии, классификации и о кратких характеристиках осадочных пород.— Бюлл. МОИП, отд. геол., вып. 4, 1938.
- Швецов М. С.* Петрография осадочных пород. М., Госгеолиздат, 1948.
- Шиманский В. К.* Байкальская нефть.— Геохим. сборн., № 6. Труды ВНИГРИ, вып. 155, 1960.
- Шутов В. Д.* Классификация песчанников.— Литология и полезные ископаемые, 1967, № 5.
- Шутов В. Д.* Классификация терригенных пород и граувакк. В кн. «Граувакки». М., «Наука», 1972.

Н. Б. Васюевич, А. Н. Гусева, Е. М. Заславский

К ИЗУЧЕНИЮ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СЕДИМЕНТИТОВ (КРИТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ)

Органическое вещество (ОВ) — один из обязательных, хотя обычно малых компонентов любого осадка, любой осадочной породы¹. Изучение ОВ важно для решения самых разнообразных вопросов современной науки — от происхождения жизни на Земле до геохимии литогенеза и генезиса полезных ископаемых (Виноградов, 1964; Манская, Дроздова, 1964; Дегенс, 1967; Кальвин, 1971).

Изучение любых объектов невозможно без их научной классификации и системы соответствующих терминов. В этом отношении с изначально рассеянным в осадках органическим веществом (РОВ) дело обстоит не очень хорошо. Авторам данной статьи приходится в своей педагогической и/или исследовательской работе иметь дело с РОВ главным образом в связи с проблемой нефтегазообразования. Поэтому они выбрали в качестве первого объекта своего рассмотрения те классификации РОВ, которые созданы в головном институте по проблеме генезиса нефти — ВНИГРИ. В дальнейшем авторы надеются преодолеть односторонность своего подхода.

Некоторые вопросы органо-геохимической терминологии

Постепенно все большее число ученых осознает исключительную важность усовершенствования терминологического языка науки, недостатки которого нередко оказываются тормозом в развитии наших знаний о природе.

Термин — это ходовое обозначение *понятия*, объединяющего ряд объектов или явлений по совокупности специфических признаков и соответственно отделяющего данную группу от других объектов, не обладающих этими признаками. В силу этого к научным терминам предъявляется жесткое требование строгой *однозначности*. Один термин — одно понятие. В противном случае неизбежно наступит такой момент, когда *различие* понятий, обозначаемых одним термином, станет источником фактических и/или логических ошибок в научном мышлении.

Другое важное требование — системность: каждый термин должен быть членом определенной терминклатурной системы, элементом классификации понятий. Необходимо учитывать их связь как по вертикали, по линии подчиненности (термины для понятий разной иерархии), так

¹ В качестве интернационального для осадочных пород за рубежом все чаще применяют термин «седиментиты». Его достоинство — системность; он хорошо вписывается в систему терминов для пород других генетических типов (*магматиты, вулканиты, метаморфиты, резидиты*).

и по горизонтали, по линии соподчиненности (термины для понятий, стоящих на одной классификационной ступени).

Логическая связь между терминами в каждой системе должна ощущаться в самых терминах, в их наименованиях. Поэтому крайне желательна правильная ориентированность термина, т. е. соответствие буквального («ближайшего», по А. А. Потебне) значение слова (слов), используемого (используемых) в качестве научного термина, стоящему за ним понятию. К сожалению, многие химики-органики и углепетрографы, вероятно, из-за неосведомленности в правилах научной терминологии допускают терминклатурные ошибки, нарушая указанные требования. Примеры будут приведены ниже.

Обратимся к терминам *гумусовое* ОВ и *сапропелевое* ОВ, играющим важную роль в описании и классификации типов рассеянного органического вещества (РОВ).

Нам не известны работы, в которых бы давалось четкое определение этих двух понятий (терминов). Анализ контекстов из многочисленных публикаций, в которых фигурируют один или оба эти термина, показывает, что в современном употреблении под термином *гумусовое* ОВ чаще всего понимают (порознь или в различных комбинациях) следующее: 1) фоссиллизованные остатки высшей растительности; 2) продукт преобразования ОВ в аэробных и полуаэробных условиях почв и торфяников; 3) гуминовые вещества (гуминовые и фульвовые кислоты, гумины и т. д.); 4) ОВ, характеризующееся если не преобладанием, то существенной ролью конденсированно-ароматических структур; 5) ОВ, аллохтонное для бассейна седиментации.

Под термином *сапропелевое* ОВ обычно понимают (также или что-либо одно или в различных сочетаниях): 1) остатки низших растительных (иногда и животных) организмов, обычно планктонных; 2) продукт преобразования ОВ в анаэробных условиях в застойных водоемах или возникающих в осадках на небольшой глубине в обычных бассейнах; 3) продукты постседиментационных изменений биополимеров (нерастворимые в своей массе); 4) ОВ, характеризующееся преобладанием алифатических и/или алициклических структур; 5) ОВ, автохтонное бассейну седиментации.

Многозначность рассматриваемых терминов обуславливает их неопределенность и существенно затрудняет пользование ими в строго научной литературе. Когда ОВ субаквальных осадков описывается как *сапропелевое* или *гумусовое*, возникает вопрос — по каким признакам (необходимым и достаточным) произведено определение?

Если принять равнозначность перечисленных пяти признаков истинно *гумусового* и истинно *сапропелевого* ОВ, то недоказанность хотя бы одного признака ставит под сомнение возможность соответствующей диагностики РОВ. По одному-двум признакам оно может быть подобно собственно гумусовому (или сапропелевому), а по другим — отличаться от него.

При такой ситуации выходом из положения могло бы явиться признание всеми авторами непреложности решения о признании в качестве наиболее существенного («решающего») одного признака для разграничения *сапропелевого* и *гумусового* типов ОВ, одного основания для деления этих понятий, как это требуется правилами логики для научных классификаций. К великому сожалению, рассчитывать на успех этого мероприятия, по крайней мере в ближайшие годы, нельзя. Узко профессиональные интересы специалистов в разных областях знания ставятся ими выше требования нашего века об унификации и универсализации терминологии по меньшей мере в смежных науках, а вообще, в идеале, к которому должны стремиться ученые с широким кругозором, к общенаучности всех терминов, к тому, чтобы они стали межотраслевыми, «сквозными» (см. «Предисловие» к данной книге).

При существующем положении дел при выделении сапропелевого или гумусового ОВ, особенно в случае рассеянных форм, требование наличия всех перечисленных признаков часто не соблюдается — и не столько по субъективным, сколько по объективным причинам, так как нередко некоторые сочетания этих признаков (каждый из коих особенно важен для определенного подхода к пониманию природы РОВ) вообще не отмечаются.

В самом деле, гумусовое ОВ, являющееся в ботаническом (биологическом, биогенетическом) смысле макрофитогенным, всегда содержит панлипоидины (липиды, липоиды и полимерлипоидины), т. е. вещества «сапропелевые» в химическом смысле. ОВ, образовавшиеся в области педофаций и привнесенные в бассейн седиментации («гумусовое» ОВ), может быть унаследовано от низших организмов, например, почвенных водорослей, т. е. быть «сапропелевым» в ботаническом смысле и одновременно «сапропелевым» или «гумусовым» в химическом смысле.

С другой стороны, посмертное преобразование биоорганического вещества, например, порожденного низшими растениями планктона, т. е. вещества, являющегося прогенитором «сапропелевого» (с биогенетической точки зрения) ОВ, всегда сопровождается образованием гуминовых веществ — «гумусовых» в химическом смысле. Автохтонное («сапропелевое») ОВ может быть унаследовано от морских макрофитов, т. е. быть «гумусовым» в биологическом (ботаническом) смысле, и т. д. С такими несоответствиями при штудировании литературы по РОВ, приходится встречаться очень часто.

Полисемантизм — самый страшный терминологический порок. Нельзя не согласиться с мнением наших крупнейших геологов, когда они пишут: «Не секрет, что геологи *перестают понимать друг друга*, поскольку под одним и тем же названием они зачастую подразумевают различные природные явления или объекты. Не случайно многочисленные геологические публикации изобилуют пояснениями к применяемой терминологии: без этих пояснений исследователь рискует быть понятым превратно. Задача состоит в достижении между геологами *договоренности* в том, чтобы в одни и те же термины все... вкладывали однозначный смысл» (Богданов и др., 1972, стр. 3, курсив наш — Н. В., А. Г. и Е. З.).

Для того чтобы избежать смысловой и логической путаницы, необходимо, по меньшей мере, оговаривать свое понимание терминов *сапропелевое* ОВ и *гумусовое* ОВ или (что в ряде случаев предпочтительно) использовать другие термины, такие, как макрофитогенное, альгогенное, планктоногенное, автохтонное (талассогенное и лимногенное), аллохтонное («терригенное») ОВ и т. д.; говорить о гуминовых веществах, об *изначально липоидиновом* ОВ и т. п. Можно прибегать к помощи префиксов: *эв-, квази-, седи-, педо-, антра-, семи-* и др.

Термины «гумусовый(-ое)» и «сапропелевый(-ое)» применяются в очень широком смысле. Легко установить на примере даже только одной работы В. А. Успенского (1970), что можно говорить о «насыщенной гумусовыми веществами водной²» среде (стр. 37), а можно планктонному материалу противопоставить «гумусовый детрит» (стр. 71). Можно говорить о присутствии «ингредиентов гумусового типа, как фюзен, ксилен, витрен» (стр. 71) и можно говорить о «миграции гумусовых растворов» (стр. 83). С одной стороны, есть «разрыхленный до состояния тонкого детрита или коллоидального раствора континентальный гумусовый материал», «континентальные формы гумуса» (стр. 67), а с другой стороны, «источники гумусового органического вещества могут быть не только аллохтонные, но и местные, за счет донной растительности» (стр. 132). В детрите можно

² Здесь и далее разрядка наша — Н. В., А. Г. и Е. З.

выделить «элементы гумусовой природы» (стр. 86); осадки могут иметь «гумусовый состав» (стр. 78); отмечается «вымывание гумусового материала в некоторых разностях гумусовых бурых углей» (стр. 76), образование «гумусовых отложений типа почв и торфяников» (стр. 77), «частный случай гумусового типа накопления» (стр. 93) и т. д.

Аналогично этому есть «сапропелевые продукты разложения» (Успенский 1970, стр. 79); «отложения органического вещества имеют сапропелевый характер» (стр. 78); в детрите можно выделить «элементы сапропелевой природы» (стр. 86); можно сказать о контрасте между «сапропелевыми и гумусовыми разностями пород (стр. 150); оценить нефтематеринский потенциал РОВ по концентрации в нем «сапропелевых (липидных и полимерлипидных) элементов» (стр. 156) и т. д.

В других работах можно прочесть о «преобразованиях планктоногенного (сапропелевого)» ОВ (Неручев, Парпарова и др., 1972, стр. 23), о «сапропелевом веществе (альгините)» (Радченко, Успенский, 1972, стр. 962) и т. д.

Примеров такого широкого использования слов *гумусовое* и *сапропелевое* с различными, зависящими от контекста, нюансами можно привести множество. Между тем смысл, содержание, строго научных терминов не должно зависеть от контекста.

Применительно к характеристике РОВ термины *гумусовое* и *сапропелевое* ОВ употребляют исходя из представлений о большем или меньшем сходстве (или из необоснованной уверенности в тождественности) РОВ седиментитов и ОВ гумусовых и сапропелевых углей (и/или сапропелитов). Чаще всего (но не всегда) имеется в виду химическое сходство.

Исходя из существенных различий в условиях образования, с одной стороны, собственно гумусового вещества в наземных условиях (в болотах) и собственно сапропелевого в пресноводных озерах, а с другой — в морской (*s lato*) обстановке, когда исходное ОВ во многом было диспергировано до молекулярного уровня, Н. Б. Вассович, А. Н. Гусева, Ю. И. Корчагина, Н. В. Лопатин, И. Е. Лейфман (1970) предложили именовать РОВ в субкавальных осадках *гумоидным*, если оно химически близко к классическому гумусовому ОВ наземных фаций, и *сапроидным* — при химической близости к сапропелитам. В данном случае авторы проявили огромную осторожность. Окончание «*оидный*» понималось ими в буквальном смысле, т. е. как «подобный» (гумусоподобное ОВ). Конечно, эти понятия нуждались в существенном уточнении³.

К сожалению, без какого бы то ни было упоминания о «гумоидном» ОВ в понимании названных пяти авторов, этот термин был взят на вооружение В. А. Успенским, употребившим его впервые в 1971 г. в кавычках. Начиная с 1972 г. О. А. Радченко и В. А. Успенский взяли этот термин на вооружение и стали широко использовать его (без кавычек). Они вкладывают в термин «гумоидные элементы» существенно иной, по их замыслу, более определенный смысл: «под этим термином мы понимаем продукты вторичного синтеза углеводно-белковых элементов, близкие, но не идентичные собственно гумусовому — углеводно-лигнинному материалу» (Радченко, Успенский, 1972, стр. 962).

Это определение не отвечает требованиям, предъявленным логикой к научным определениям понятий, в частности не удовлетворяет классическому способу — *definitio fit per genus proximum et differentiam specificam* (определение через ближайший род и видовое отличие).

³ По мнению Е. М. Заславского (1972), под «гумоидными компонентами РОВ» можно понимать общую сумму веществ нелипоидной природы (т. е. если применить новую терминологию — нелипоидинов и неполимерлипоидинов — углеводов, аминокислот, лигнина и их производных).

В чем именно выражаются отличия от гумусового ОВ (и что это такое?) из работ О. А. Радченко и В. А. Успенского выяснить нельзя.

Вообще с определением понятия о гумусовом веществе дело обстоит неважно. Ни во втором, ни в третьем новейшем издании Большой Советской Энциклопедии нет определений понятий о «гумусовом» материале или веществе. Из книги С. М. Манской и Т. В. Дроздовой (1964), являющихся ведущими специалистами в области гумусовых образований в современных и ископаемых осадках, можно узнать, что эти «вещества специфической природы, отличающиеся сложной структурой» (стр. 50). Их «довольно условно» подразделяют на гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумины (стр. 54). По мнению авторов, в основе строения гуминовых кислот, образующихся в природе из разнообразных соединений, лежат «шестичленные ароматические и гетероциклические кольца» (стр. 87). В другом месте авторы более решительно утверждают, что основное место занимают ароматические кольца (стр. 95).

Это мнение разделяется подавляющим большинством исследователей ОВ почв, торфов, ископаемых углей, РОВ. Почти все авторы отмечают, что при большом разнообразии гуминовых веществ, в частности гуминовых кислот, все они характеризуются наличием конденсированных ароматических углеродных ядер и связанных с ними боковых радикалов.

Н. М. Караваев, Р. А. Венер и К. И. Королева детально изучили состав сапропелевых кислот из месторождения Олера в Латвии. Они не обнаружили в составе сапропелевой массы ни остатков лигнина, ни гуминовых кислот, подобных торфяным или почвенным, хотя участие высших растений в формировании сапропелевой залежи Олера безусловно имело место. Авторы подчеркивают, что «сапропелевые кислоты резко отличаются от гуминовых не только их составом, но и строением, в основе которых лежат алифатические и, вероятно, гетероциклические азотсодержащие структуры. Следует думать, что эти вещества образуются из продуктов анаэробного распада органических остатков под влиянием синтетических реакций, в которых белкам, а также углеродным остаткам должна быть отведена, по-видимому, главенствующая роль» (Караваев и др. 1964), стр. 879; разрядка наша — Н. В., А. Г., Е. З.).

Совершенно очевидно, что *сапрокислотами* (1960), или *сапропелевыми кислотами* (1964) Н. М. Караваев с соавторами называет то, что О. А. Радченко и В. А. Успенский включили в объем своего понятия о «гумоидах».

«Гумоиды» включают в себя не только сапропелевые кислоты, но и те вещества, которые образуются после декарбоксилирования. О. П. Четверикова называет их «сапрогуминами», но предпочла бы назвать как-либо иначе, без слова «гумины», например *сапринами*. О. П. Четверикову смущает только неблагозвучность этого термина. Обсуждая другие термины, Н. М. Караваев в личной беседе упомянул о возможности именовать эти вещества *сапроинами*. По мнению Н. Б. Васоевича, предпочтительнее использовать совершенно новый термин, так как термины с приставкой «сапро» и «гумусо» («гумино») все больше и больше теряют определенность: связываемый с ними и фациальный и химический смысл сильно расширился. Можно напомнить, что еще в 1955 г. В. А. Успенский и О. А. Радченко писали: «признаком, объединяющим эти вещества разного генезиса в одну группу, являются уже не общность их происхождения, а некоторая общность свойств, вследствие чего центром тяжести определения понятия «гуминовые вещества» стала, так сказать, аналитическая, а не генетическая характеристика» (стр. 189).

Десять лет спустя крупный геохимик Эгон Дегенс (1967, Degens, 1965), высказал мысль, что развитие науки приведет к устарению из лексикона геохимиков-органиков таких привычных терминов, как *гуминовые кислоты* или *кероген*.

Продукты, образующиеся из аминокислот и углеводов в результате их химической, в частности, биохимической трансформации на этапах седиментогенеза и диагенеза, можно именовать *амикагинами*. Эта аббревиатура создана на основе двух слов: аминокислоты (*ами*) и карбогидраты (*ка+ги*). Термин химический, не связанный строго с фациальными обстановками, что, однако, не лишает исследователя возможности придать ему в какой-либо мере фациальный или другой оттенок. Так, например, говорить о *сапроамикагинах*, о *педоамикагинах* и т. п. Можно различать *амикагиновые кислоты* и просто *амикагины* (после декарбоксилирования кислот и других катагенетических изменений).

В случае необходимости слово *амикагины* можно заменить более краткой аббревиатурой АКГ.

Совершенно нетерпимо различное понимание одного и того же термина в двух смежных, тесно соприкасающихся научных дисциплинах, нередко изучающих один и тот же объект и преследующих одну и ту же цель. Углепетрография и углехимия — две смежные науки. И, конечно, одни и те же вещества в терминологии петрографов и геохимиков должны называться одинаково, а одни и те же термины — обозначать одно и то же явление, один и тот же предмет. Эта, казалось бы прописная истина все время нарушается, причем, что особенно досадно, лицами, работающими именно на стыке петрографии и химии. Мы остановимся здесь на путанице термина «липиды», «липоиды» и производных от них.

Естественно начать с трудов по химии угля, например, с работы, принадлежащей Н. А. Орлову, крупному химику-органику, учителю нашего выдающегося битуминолога В. А. Успенского. В «Очерках по химии угля», опубликованных в 1934 г., Н. А. Орлов пользовался термином *липоиды*. Он различал «...особую группу веществ, объединяемую под названием липоидов и характеризующуюся своей растворимостью в эфире и прочих обычных органических растворителях, как-то: бензол, хлороформ и проч». (стр. 16). Нигде в его книге нет указаний, что к липоидам можно относить также неэкстрагируемые жирорастворителями компоненты живого или захороненного ОВ, например, кутин и суберин.

К сожалению, в шестом десятилетии нашего века по какому-то недоразумению ленинградские углепетрографы Н. М. Крылова, И. Э. Вальц, А. А. Любер, А. И. Гинзбург решили, что термин «липоиды», по Н. А. Орлову (1934), может быть распространен не только на растительные жиры и масла, но также на кутин и суберин (Крылова и др., 1956, стр. 46). Не считаясь с тем, что термин «липоиды» широко используется биохимиками, что он правильно объяснен в таком авторитетном и популярном издании, как Большая Советская Энциклопедия (1954, т. 25, стр. 187), названные углепетрографы сильно расширили понятие о *липоидах*.

Первой, возможно допустила промах И. Э. Вальц, назвав одну группу микрокомпонентов углей «...группу липоидных (Орлов, 1934), или желтых тел, в которую входят оболочки спор (экзинит), кутикула (кутинит), смоляные тела (резинит) и остатки суберинизированных коровых тканей (суберинит)...» (Вальц, 1956, стр. 34). Ссылка на Н. А. Орлова вводила читателей в заблуждение, ведь он не относил к липоидам вещества, нерастворимые в мягких органических растворителях. Надо было все перечисленные И. Э. Вальц весьма устойчивые компоненты именовать лейптинитами, полимерлипоиданитами или еще как-либо иначе, но только не липоидами.

К сожалению, отдельные геохимики также стали неправильно использовать термин «липиды». Так, В. А. Успенский (1970), проявив в своем «Введении в геохимию нефти» свойственную ему эрудицию и осмотрительность, почему-то пытается навязать «липоидам» «незаконный» смысл. На стр. 66—67 он разъясняет: «Примыкающие по структуре и биологическим функциям к липидам вещества, инкрустирующие покровные ткани растений, как... суберин и кутин, как спорополленин... представляют собой, так сказать, полимерлипидные формы, химическая структура которых пока относительно слабо изучена. Для обозначения этих веществ, также весьма распространенных и характеризующихся особой стойкостью в условиях захоронения, как показывают исследования ископаемых углей, наиболее целесообразно было бы использовать в качестве общего наименования термин «липиды», применяющийся, к сожалению, в существенно ином значении» (курсив наш — Н. В., А. Г., Е. З.).

Конечно, с терминологической (и логической) точки зрения и сетования и пожелания В. А. Успенского совершенно неоправданы.

Неудачные формулировки допущены в ряде других более поздних работ с участием В. А. Успенского. Это тем более досадно, что иногда они удивительным образом сочетаются с прешествующими им весьма четкими определениями рассматриваемого круга веществ. Вот один из примеров. Мы сопоставили цитаты из двух смежных страниц статьи С. Г. Неручева, В. А. Успенского, И. А. Зеличенко и И. А. Шака (1972):

«Собственно липидные элементы в силу их способности извлекаться органическими растворителями, независимо от их химической структуры и биологических функций, регистрируются непосредственно как сумма растворимых веществ, именуемых в составе живых организмов липидами, а в составе природных продуктов их посмертного преобразования—битумоидами» (стр. 32; курсив наш и здесь и справа — Н. В., А. Г., Е. З.).

«В кукерсите почти 99% липидного материала [представляющего природный продукт посмертного преобразования организмов — Н. В., А. Г., Е. З.] представлено нежирными растворимыми формами» (стр. 33). Типичная катахреза — «нерастворимый липидный материал». Надо было не допускать такую терминологическую неряшливость и придерживаться собственных определений, на редкость удачных (просятся в учебник!) — они процитированы нами слева.

Конечно, в наши дни, когда все актуальней становится задача формализации понятий, логизации и математизации знаний, в том числе в области геологии и геохимии, долг ученых соблюдать все терминологические требования, в частности, стремиться к тому, чтобы смысл употребляемых терминов не зависел от контекста.

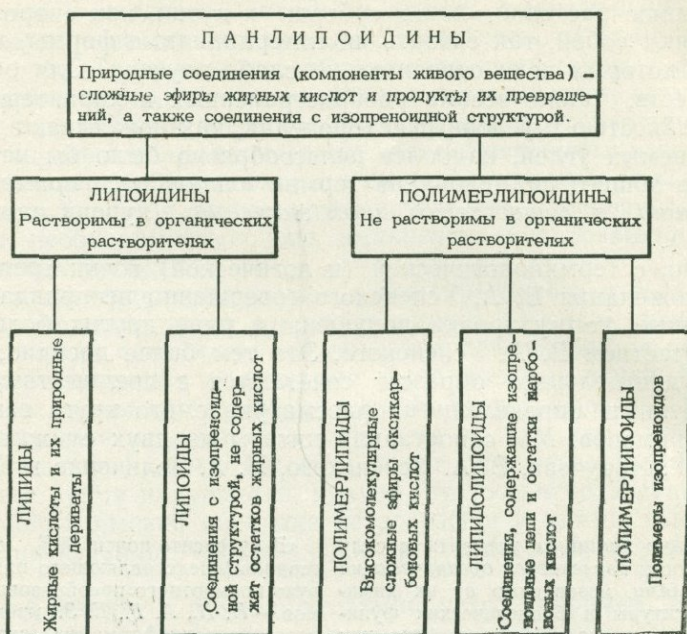
В недавней статье О. А. Радченко и В. А. Успенского (1972) под «липидным» материалом понимается нечто, что нельзя назвать липидами (а следовательно, и липидным веществом, материалом, компонентом и т. п.). В классе ОВ сапропелевого типа выделяется «липидный подкласс», содержащий... 75—100% «липидного» материала! Но ведь такого природного сапропелевого вещества, которое растворялось бы в мягких органических растворителях на 75—100%, в природе нет! Следовательно под «липидным материалом» О. А. Радченко и В. А. Успенский понимают нечто нелипидное (с химико-аналитической точки зрения), хотя некогда и бывшее, возможно, липидным.

Неправильно применяется термин «липиды» (наряду с «остаточным» ОВ) и Г. М. Парпаровой с соавторами, относящими к «липидным микрокомпонентам остаточного органического вещества» споры, кутикулу и смоляные тела (Парпарова и др., 1968). То же можно прочесть в статье Г. М. Парпаровой и С. Г. Неручева (1971, стр. 13) и т. д.

Итак, в трактовке понятий о липидах и липидах и о соотношении между ними существует большой разнобой. В большинстве биохимических классификаций липиды признаются за более высокий таксон, чем

липиды, хотя, следуя логике, следовало бы или поступить наоборот или признать их равноправными (одного ранга).

При сложившейся ситуации единственным разумным выходом пришлось признать создание новой классификации (конечно, с учетом всего положительного в прежних) — она приведена на схеме.



Классификация основных групп природных образований изначально липидной или ли-
пидной природы.

Составили Н. Б. Вассоевич, А. Н. Гусева и И. Е. Лейфман в 1973 г.

О принципах классификации рассеянного органического вещества с нефтегенетической точки зрения

В настоящее время среди нефтяников широко распространены так называемые генетические (точнее — биогенетические) классификации, в которых РОВ подразделяется на классы, определяемые типом стоящих у его истоков исходных организмов. Соответствующее заключение основывается на результатах элементного и микрокомпонентного состава концентратов углеродистой органики. В этом отношении характерна классификация, усиленно пропагандируемая Г. М. Парпаровой, автором (обычно с соавторами) многочисленных публикаций: «...основное подразделение НОВ (т. е. нерастворимого органического вещества — Н. В., А. Г., Е. З.) мы проводим на основании различий его исходного материала — выших и низших растений» (Парпарова, 1971, стр. 196). При этом «В основу... генетических суждений был положен вещественно-петрографический состав органического вещества»... (Парпарова, 1968, стр. 12).

В концентратах РОВ под микроскопом визуально выделяются группы микрообъектов, которые в описании Г. М. Парпаровой выглядят следующим образом: «обломки представляли собой бесструктурное однородное красновато-коричневое вещество большей частью с отчетливо видимыми прямоугольными и остроугольными очертаниями, желтые и темно-желтые частицы вытянутой, округлой и овальной формы, с гладкой, шагреновой и пористой поверхностью, светло-желтые пленки изо-

метрической и вытянутой формы, иногда со следами строения, напоминающими растительные ткани, бесструктурное желтовато-коричневое шагренево-зернистое и серовато-бурое однородное вещество, единичные округлой и неправильной формы образования черного цвета, в некоторых случаях со следами клеточного строения, желтовато-оранжевые прямоугольные обрывки» (Парпарова, 1967, стр. 79).

Из внешнего облика этих групп микрообъектов, конечно, никакой ботанической информации извлечь нельзя. На помощь приходит аналогия с микрокомпонентами углей, для которых ботаническая принадлежность исходных организмов в подавляющем большинстве случаев достаточно ясна. На основании подобия физических свойств микрокомпонентов РОВ и микрокомпонентов углей (или на основании некоторого их внешнего сходства) данные группы микрообъектов РОВ отождествляются с микрокомпонентами углей, а затем делаются соответствующие ботанические выводы.

Какова же достоверность генетической интерпретации главных микрокомпонентов РОВ — коллоальгинита и микстинита?

Вещество, относящееся к группе микстинита «Больше всего... напоминает... основную массу гумусово-сапропелевых углей Подмосковского бассейна» (Парпарова, 1967, стр. 79), а после удаления щелочнорастворимых соединений оно... «напоминает коллоальгинит рассеянного органического вещества»... (там же), который, в свою очередь, «напоминает сапропелевую основную... массу углей...» (там же). При этом коллоальгинит РОВ «от коллоальгинита сапропелевых углей отличается шагренево-зернистым строением, неоднородностью, ... оттенками цвета и... химическими показателями» (Парпарова, Неручев, 1971, стр. 3). Такова концовка этой цепочки подобия. Можно ли при этом утверждать, что коллоальгинит РОВ идентичен коллоальгиниту углей и, соответственно, является остатком именно нижней растительности?

Еще сложнее дело обстоит с интерпретацией вещества, определяемого как микстинит, вещества, составляющего 80—100% всего РОВ. На основании таких присущих микстиниту свойств, как «способность частично или полностью растворяться в щелочи, коллоальгинитовый облик дегуминированных остатков, бесструктурность, неоднородность»!.. (Парпарова, 1967, стр. 79) делается вывод о его смешанном выше-низшерастительном (или, в терминах Г. М. Парпаровой, «гумусово-сапропелевом») происхождении. Вместе с тем, представляется очевидным, что перечисленные признаки не позволяют с достоверностью установить, какие группы организмов стояли у истоков вещества микстинита.

В зависимости от предполагаемой доли участия высших или низших растительных организмов в формировании вещества микстинитов последние подразделяются на *гумосапромикстинит* (преобладающий материал низших растений) и *сапрогумомикстинит* (преобладание материала высшей растительности). Как же это преобладание устанавливается? Микроскопически это сделать невозможно (Парпарова, Неручев, 1971), что естественно, поскольку микрообъекты, определяемые как микстинит, в сущности являются вторичным агрегатом органических соединений, присутствующих в породе в молекулярно-дисперсном состоянии⁵. В качестве критерия для выяснения доли участия тех или иных групп организмов Г. М. Парпарова предлагает пользоваться данными элементного анализа, точнее — содержанием водорода.

⁴ Здесь и далее разрядка наша—Н. В., А. Г., Е. З.

⁵ В составе РОВ пород... «были выделены микрокомпоненты группы микстинита, представляющие собой сорбированную глинистыми частицами молекулярно-дисперсную смесь». (Парпарова, Неручев, 1971, стр. 4).

Низкое содержание водорода трактуется как признак преобладания высшей растительности, а высокое — низшей растительности⁶.

В условиях, когда большая часть ОВ еще в процессе седиментации претерпевает сильную деструкцию, когда оно в большей своей части оказывается растворенным в морской воде химический (элементный) состав РОВ зависит не только от различий биохимического состава исходных организмов (хотя этот фактор обычно остается ведущим), но и от специфики частной фациальной обстановки осадконакопления (гидродинамики данного участка моря, минерального состава осаждающейся взвеси, глубины моря, геохимических условий раннего диагенеза и т. д.⁷).

Слабую обоснованность биогенетических рассуждений в отношении микстинита можно проиллюстрировать следующим примером. Описывая образец из угленосных отложений, Н. А. Агеева, Г. М. Парпарова и В. А. Успенский (1971, стр. 61) отмечают: «По совокупности свойств это вещество сближается с микрокомпонентами группы сапрогумомикстинитов... Однако, говорить о присутствии в нем сапропелевых элементов нет никаких оснований. По-видимому, соответственно специфике чисто гумусовых разностей органического вещества в этих породах угленосной формации, их микстинитовые компоненты имеют также чисто гумусовый состав». Другими словами, по всем признакам устанавливается смешанное выше-ниже-растительное происхождение микстинита, но поскольку известно, что никакой низшей растительности тут не было, то, следовательно, микстинит является продуктом преобразования только высшей растительности.

Таким образом, ни оптические методы сами по себе, ни в сочетании с данными элементного анализа не позволяют с уверенностью судить о биогенетической природе соединений, входящих в состав коллоальгинита и микстинита, а соответственно и всего РОВ в целом. Главная причина этого, как мы уже говорили, заключается в том, что значительная часть РОВ осадочных пород прошла через молекулярно-дисперсное состояние и во многом сорбирована. Угли же и горючие сланцы, по отношению к которым и химические и углепетрографические методы, как правило, вполне информативны, состоят из несорбированного *детритного* ОВ, из обрывков тканей исходных организмов. Тезис В. А. Успенского и др. (1958) об отсутствии принципиальных различий между углями и РОВ сыграл в свое время положительную роль, в частности, способствовал применению для изучения РОВ методов углепетрографии⁸. Систематическое же использование этих методов показало, что хотя вещественный состав концентратов РОВ в ряде случаев в той или иной степени и близок к вещественному составу углей, в соотношении микрокомпонентов имеются существенные различия. *Микстинит* и *коллоальгинит*, составляющие 80—100% РОВ — это вторичные агрегаты молекулярно-дисперсных, сорбированных глинистыми (преимуществен-

⁶ Крайнее свое выражение биогенетический подход к интерпретации фактов получил в новой классификации РОВ, предложенной С. Г. Неручевым и Г. М. Парпаровой с соавторами (см. их статью в настоящем сборнике). Авторам упомянутой классификации удается даже устанавливать (идентифицировать) в РОВ такие микрокомпоненты, как «*коллофитопланктонит*», «*коллозоопланктонит*» и «*коллозоофитопланктонит*» или «*коллофитозоопланктонит*».

⁷ В некоторых случаях основная масса захороняющегося ОВ находится в осадке непосредственно в виде слабоизмененных остатков исходных организмов. В таких случаях действительно имеются основания для более или менее достоверных суждений, основанных на морфологическом и химическом изучении РОВ, о природе исходных организмов.

⁸ Вообще же во ВНИГРИ петрографическое (микроскопическое) изучение ОВ в породах было начато еще в 1950 г. (В. Т. Белоусова) по инициативе Н. Б. Вассоевича, которому было поручено руководство комплексными исследованиями по проблеме образования нефти на Северном Кавказе. Значительно позже к такого рода исследованиям, также не без участия Н. Б. Вассоевича, была привлечена Г. М. Парпарова.

но) минералами органических соединений. В углях же сорбированные формы ОВ практически отсутствуют. В горючих сланцах главной формой нахождения ОВ также продолжает оставаться детритная (Успенский, 1970).

Преимущественно свободное детритное ОВ в углях и сланцах и преимущественно сорбированное ОВ в основной массе осадочных пород — это ли не принципиальное различие?

К концу 60-х годов В. А. Успенский в сущности сам назвал признаки, позволяющие принципиально разграничить концентрированное ОВ (уголь) и РОВ: «главным отличием его (образца углистой глины с 60% ОВ — Н. В., А. Г., Е. З.) вещественного состава от такового прочих образцов является *отсутствие* в нем ощутимых количеств *микстинита* — специфичнейшего компонента рассеянных разностей органического вещества. По совокупности этих признаков его надлежит квалифицировать как уголь»⁹ (Агеева и др., 1971, стр. 71; курсив наш — Н. В., А. Г., Е. З.)

Мы должны учитывать, что свободное РОВ, именуемое не совсем удачно *детритным*¹⁰, в процессе катагенеза подвергается в основном термолизу, как и угли, представляющие собой концентрат (скопление твердофазного ОВ). Поэтому термин углефикация и аналогию с ее процессами допустимо применять только к *детритной* части РОВ. Детритные формы РОВ действительно проходят этапы углефикации и превращаются в «продукты, идентичные углям».

Однако детритные формы в составе РОВ нередко имеют подчиненное значение, а в преобразовании сорбированных, прошедших через молекулярно-дисперсное состояние, существенную, если не ведущую роль играют процессы термокатализа, которые могут давать продукты реакции, качественно отличные от продуктов термолиза¹¹. В силу этих двух причин к сопоставлению процессов и продуктов настоящей углефикации и катагенетического преобразования РОВ нужно подходить достаточно осторожно.

В заключение коснемся предложения О. А. Радченко и В. А. Успенского классифицировать «собственно сапропелевое» вещество на основе *химических* параметров. Одна статья на эту тему опубликована в 1972 г., другая в 1973 г., третья — в данном сборнике.

Авторы исходят из предположения, что автохтонное ОВ химически является двухкомпонентным. С одной стороны, это «липиды» (липоидины), теряющие растворимость, а с другой — продукты вторичного синтеза углеводно-белковых элементов («гумоиды») ¹². По соотношению этих двух компонентов выделяется четыре подкласса собственно сапропелевого (автохтонного) ОВ. О. А. Радченко и В. А. Успенский кладут в основу два допущения: 1) азот в ОВ связан *только* с «гумоидами»; 2) «липиды» (так неточно и условно именуют авторы панлипоидины) содержат 10,5% водорода, а гумоиды 5%.

Для определения доли «липидов» и «гумоидов» и соответственно для определения местоположения ОВ конкретного образца в классификационной системе используется *только содержание водорода* (таблица).

⁹ Удивительно, что в более поздней работе Г. М. Парпарова, не замечая противоречия, пишет: «углепетрографические исследования подтвердили *принципиальное сходство* природы концентрированного и рассеянного ОВ» (Неручев, Парпарова и др., 1972, стр. 5; курсив наш — Н. В., А. Г., Е. З.)

¹⁰ В данном случае мы употребляем это слово в самом широком смысле — для обозначения свободного, не сорбированного твердофазного ОВ вообще.

¹¹ Для сорбированного вещества, вообще говоря, возможны оба процесса — и термолиз и термокатализ. Первый превалирует в породах с низкой каталитической активностью, второй — в породах, содержащих активные катализаторы.

¹² Вещества, которые иногда именуют меланоидинами и которые Н. Б. Вассоевич предложил именовать амикагинами.

Классификация ОВ «собственно сапропелевого типа»
по данным О. А. Радченко, В. А. Успенского (1972, Успенский, Радченко, 1973)

Подкласс	Доля материала, %		Содержание водорода, %
	«липидного»	«гумоидного»	
«Липидный»	100—75	0—25	Больше или равно 9—9,5
«Гумоидно-липидный»	75—50	25—50	7,5÷9,5
«Липидно-гумоидный»	25—50	50—75	6÷8
«Гумоидный»	0—25	75—100	Меньше или равно 6—6,5

Авторы этой классификации отдают себе отчет в том, что приведенные в таблице параметры имеют силу лишь для ОВ, не подвергшегося мезокатагенезу¹³ (начало которого знаменуется переходом углей марки Б в угли марки Д), т. е. до начала главной фазы нефтеобразования. По мере развития катагенеза неизбежен переход ОВ из липидного подкласса в расположенные в таблице ниже, т. е. снижение «липоидности» — за счет деструкции панлипоидинов и удаление образующихся битуминозных веществ (в том числе и нефти) и газов.

Сама идея определять долю первичнолипоидиновых соединений в ОВ плодотворна. Однако не следовало ограничиваться в этих целях только таким показателем, как содержание водорода¹⁴. Действительно, в ряде случаев возможен ошибочный диагноз вещества, не содержащего «гумоиды», как вещества в той или иной мере «гумоидного». Так, например, спорополленин (липолипоид!) соответствует тому, что он содержит 8% водорода, по данной классификации попадает в группу веществ, содержащих около 45% «гумоидов». Чисто белковый материал с содержанием 7% водорода попадает в «липидно-гумоидный» подкласс, так как «содержит» около 37% «липидов».

* * *

Критическое рассмотрение новейших классификаций типов РОВ и соответствующих терминологий, разработанных и/или принятых рядом исследователей, работающих во ВНИГРИ, позволило сделать ряд негативных и позитивных выводов.

Прежде всего бросается в глаза недостаточное внимание авторов к определениям понятий, являющихся объектом их изучения и особенно к терминам для их обозначения. Очень многие не соблюдают современных терминологических требований, не считают себя обязанными интересоваться историей понятий, их эволюцией и обусловленными ею изменениями смысла терминов. Конечно, понятийно-терминологической путанице должен быть положен предел. Все должно глубоко осознать триединство явления (предмета), понятия о нем и термина (имени). Это хорошо показано на семантическом треугольнике в «Предисловии». *Термин — это имя смысла предмета (реалии).*

При разработке классификации типов РОВ в седиментитах совершенно необходимо учитывать по меньшей мере два основных параметра. Во-первых, перманентно усиливающееся в ходе эволюции биосферы разнообразие изначальных, фациально-генетических типов РОВ в юных осадках различных водоемов. Во-вторых, неизбежность последующих (постседиментационных) изменений ОВ, особенно существенных в зоне мезокатагенеза, и варьирующих в зависимости от начального типа РОВ.

¹³ Это весьма важное обстоятельство авторам следовало бы все время подчеркивать, приводя соответствующие оговорки в наименованиях самих таблиц или в пояснениях к ним.

¹⁴ Мы предпочли бы пользоваться величиной атомарного отношения Н/С.

Каждый фациально-генетический тип РОВ дает гамму вторичных под-типов.

По охвату многообразия типов РОВ их классификации могут сильно варьировать: может превалировать синхронный («горизонтальный») аспект или, наоборот, диахронный («вертикальный»), включающий и онтогенетический и филогенетический подходы. В наиболее полных классификациях должны гармонически сочетаться оба аспекта. В этом отношении примером может служить классификация углей В. А. Успенского. В ее основу наш выдающийся геохимик-органик положил «совмещение двух шкал — шкалы фациальных типов углей и шкалы метаморфизма органического вещества» (Успенский и др., 1958, стр. 231).

К сожалению, этот принцип почти неучтен (и/или не оговорен с достаточной определенностью) в предложенной О. А. Радченко и В. А. Успенского классификации «собственно сапропелевого» типа ОВ (в наиболее полном виде эта классификация публикуется в данном сборнике). По существу это лишь один кадр, хотя и усредненный, из непрерывно эволюционирующей картины.

Очевидны преимущества графической формы передачи информации о диагностических признаках РОВ различного типа. На диаграммах можно для каждого фациального (начальноегенетического) типа РОВ особой серией кривых показать, как изменяются при прогрессивном литогенезе те или иные классификационные параметры РОВ данного исходного типа. Такого рода весьма информативные диаграммы давно используются для классификации ископаемых углей. Сходные графики неоднократно публиковались А. Э. Конторовичем, С. Г. Неручевым и другими исследователями с целью демонстрации различий в катагенетических изменениях ОВ и РОВ гумусового, сапропелевого и смешанного типов.

Если учитывать интересы практики, то для геологов-нефтяников полезной была бы также классификация РОВ по четырем параметрам, в том числе и тем, которые позволяют судить о нефтематеринском потенциале пород: Н/С, С (вариации С+Н), N/H (вариант N/C) и (O+N+S)/H. Все параметры основаны на атомных процентах (атомарные отношения). Диаграмму целесообразно строить на основе креста — четырех совмещенных прямоугольных систем координат. В этом случае для каждого образца мы будем иметь четыре фигуративные точки. Диаграмму можно сделать более информативной, используя для дополнительной качественной характеристики исследуемого РОВ (например, возрастной датировки вмещающих пород и т. п.) форму фигуративных «точек» (крестики, кружочки, квадратики с различной ориентировкой и т. п.), а для количественной оценки какого-нибудь параметра — цифры при этих значках.

Можно рекомендовать также *векторные* диаграммы, позволяющие на плоскости отображать поведение семи параметров. На этих, как и на любых других диаграммах всегда следует дифференцировать характеризуемые объекты так, чтобы возможно полней соблюдалось золотое правило — *seferis paribus*.

Безусловно уже в ближайшем будущем благодаря использованию комплекса современных физических, физико-химических и микрохимических методов исследования, различных видов количественного дифференциального термического анализа, хроматографии, спектроскопии (ИК, УФ и др.), в частности новых видов, основанных на парамагнитном и ядерномагнитном резонансе (ЭПР, ЯМР и др.), молекулярной и изотопной масс-спектрометрии, просвечивающей и сканирующей микроскопии и др. — удастся разработать достаточно детальную классификацию надежно диагностируемых типов РОВ.

Важными практическими результатами лучшего познания РОВ является возможность, с одной стороны, более точного определения неф-

тегазоматеринского потенциала РОВ и степени реализации его в той или иной зоне, а с другой — более обоснованного и более уверенного установления материнских отложений для нефтей и/или газов в том или ином их скоплении.

По мере познания молекулярного и изотопного (С, N, O, S) состава все большего числа химико-аналитических групп РОВ будут возрастать возможности палеобиогеохимии в отношении выяснения роли тех или иных организмов в формировании ОБ данного осадка и в установлении закономерностей биохимической эволюции на протяжении 3—3,6 млрд. лет существования жизни. Это позволит пролить свет на филогенез нефтей и других нафтидов.

Литература

- Агеева Н. А., Парпарова Г. М., Успенский В. А. Роль диагенетических процессов в формировании типов органического вещества (на примере гумусовых разностей органического вещества из глинистых пород угленосной формации нижнего карбона Подмосковского бассейна).— Труды ВНИГРИ, вып. 294, 1971, № 12.
- Богданов А. А., Зоненштайн Л. П., Муратов М. В., Ниливкин В. Д., Пушаровский Ю. М., Хаин В. Е., Цейслер В. М., Штрейс Н. А. Тектоническая номенклатура и классификация основных структурных элементов земной коры материков.— Геотектоника, 1972, № 5.
- Большая Советская Энциклопедия. Изд. 2, 25. М., Изд-во БСЭ, 1954.
- Вальц И. Э. О новой терминологии элементов исходного материала ископаемых углей.— Труды Лаб. геол. угля АН СССР, вып. 6, 1956.
- Вассоевич Н. Б. Значение изучения органического вещества в современных и ископаемых осадках.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М. «Наука», 1971.
- Вассоевич Н. Б., Гусева А. Н., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Лейфман И. Е. Некоторые проблемы катагенеза органического вещества в связи с нефтеобразованием.— Тезисы докл. Второго Всесоюз. семинара на тему: «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., ротапринт Президиума АН СССР, 1970.
- Веселовский В. С. Испытание горючих ископаемых. М., Госгеолтехиздат, 1951.
- Виноградов А. П. Органическое вещество в химии Земли.— В кн. «Геохимия органического вещества». М., «Наука», 1964.
- Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. М. «Мир», 1967.
- Заславский Е. М. Органическое вещество в донных отложениях Каспийского моря.— Автореф. канд. дисс. М., 1972.
- Кальвин М. Химическая эволюция. М. «Мир», 1971.
- Караваев Н. М., Венер Р. А., Королева К. И. О составе и химической природе сапропелевых кислот.— Докл. АН СССР, 1964, № 4.
- Карцев А. А., Табасаранский З. А., Субботта М. И., Могилевский Г. А. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1954.
- Крылова Н. М., И. Э. Вальц, А. А. Любер, Гинзбург А. И. Основные принципы вещественно-петрографической классификации и терминологии гумусовых углей.— Труды Лаб. геол. угля АН СССР, вып. 6, 1956.
- Манская С. М., Кодина Л. А. Геохимия лигнина.— В сб. «Очерки современной геохимии и аналитической химии». М., «Наука», 1972.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Неручев С. Г., Парпарова Г. М., Жукова А. В., Файзулина Е. М., Зеличенко И. А., Белая Л. Б., Шуменкова Ю. М., Rogozina E. A., Шапиро А. И., Шахс И. А. О новой классификации, диагенетических и катагенетических преобразованиях планктоногенного (сапропеллевого) рассеянного органического вещества пород.— Тезисы докл. Третьего Всесоюз. семинара на тему: «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., изд-во МГУ, 1972.
- Неручев С. Г., Успенский В. А., Зеличенко И. А., Шахс И. А. Битумоидные компоненты основных генетических классов рассеянного органического вещества пород и их генерация в процессе катагенеза.— Труды ВНИГРИ, вып. 310, 1972.
- Орлов Н. А. Очерки по химии угля. Л., Изд-во АН СССР, 1934.
- Парпарова Г. М. Характеристика рассеянного органического вещества пород по данным углепетрографических исследований.— В кн. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.
- Парпарова Г. М. О принципах углепетрографической классификации рассеянного органического вещества. Бюлл. науч. техн. информ., серия «Изучение вещественного состава минерального сырья и технология обогащения руд», ОНТИ ВИЭМС. М., 1968, № 8.
- Парпарова Г. М. Применение методов углепетрографии для исследования рассеянного органического вещества пород.— В кн. «Органическое вещество современ-

- ных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Парпарова Г. М., Неручев С. Г.* Вещественно-петрографический состав рассеянного органического вещества мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности.— Труды ВНИГРИ, вып. 294, 1971.
- Парпарова Г. М., Чистякова А. С., Крылова Н. М.* Методика углепетрографического исследования остаточного органического вещества пород.— Литология и полезные ископаемые, 1966, № 5.
- Парпарова Г. М., Чистякова А. С., Крылова Н. М.* К вопросу о методике углепетрографического изучения рассеянного органического вещества пород.— Бюлл. научно-технич. информ. серия Геология месторождений полезных ископаемых, региональная геология. М., ОНТИ ВИЭМС, 1968, № 18.
- Радченко О. А., Успенский В. А.* Об основах классификации органического вещества сапропелевого типа (в аспекте проблемы нефтеобразования).— Докл. АН СССР, 207, 1972, № 4.
- Успенский В. А.* Исследования в области геохимии битумов.— В сб. «Итоги научной деятельности Всесоюзного нефтяного института 1917—1947 г.» Л.— М., Гостоптехиздат, 1948.
- Успенский В. А.* Стадии нефтеобразования и их место в системе геохимических циклов углерода.— Советская геология, 1955, № 7.
- Успенский В. А.* К характеристике основных этапов естественной истории нефти.— Труды ВНИГРИ, 1959, вып. 132.
- Успенский В. А.* О превращении органического вещества в нефть.— В кн. «Проблемы сибирской нефти». Новосибирск, 1963.
- Успенский В. А.* Нефтематеринские параметры органического вещества. Бюлл. науч.-техн. информ., серия «Изучение вещественного сырья и технология обогащения руд» ОНТИ ВИЭМС, 1968, № 8.
- Успенский В. А.* Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970.
- Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышева А. С., Сенникова В. Н.* К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества.— Труды ВНИГРИ, 1958, вып. 128.
- Успенский В. А., Кичуева У. О.* К характеристике форм нахождения органического вещества в осадках.— Труды ВНИГРИ, 1971, вып. 294.
- Успенский В. А., Радченко О. А.* О генетических типах гуминовых кислот. Труды ВНИГРИ, 1955, вып. 83.
- Успенский В. А., Радченко О. А.* Опыт оценки нефтематеринского потенциала пород.— В сб. «Современные проблемы геологии и геохимии горючих ископаемых». М., «Наука», 1973.
- Brooks J., Shaw G.* Chemical structure of pollen walls and a new function for carotenoids.— Nature, 219, 1968, N 5153.
- Degens E. T.* Geochemistry of sediments. New Jersey, 1965.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<i>Н. Б. Вассоевич.</i> Литология и органическая геохимия	16
<i>Е. А. Романкевич.</i> Биоорганический состав взвеси и донных осадков северо-западной части Тихого океана	33
<i>Л. Н. Куприн, Л. И. Потапова, В. И. Ермакова, Н. М. Шарно.</i> Структурные особенности органического вещества осадков Черного моря	55
<i>Д. Е. Гершанович, Т. И. Горшкова, А. И. Конюхов.</i> Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков	63
<i>С. Г. Неручев, Г. М. Парпарова, Е. А. Рогозина, С. С. Филатов, С. Н. Белецкая, А. В. Жукова, Е. М. Файзуллина, И. А. Шакс, И. А. Зеличенко, Л. С. Беляева, А. И. Шапиро, Г. М. Сырова, Ю. М. Шуменкова.</i> О новой классификации, диагнетических и катагенетических преобразованиях планктоногенного (сапропелевого) рассеянного органического вещества	81
<i>Б. К. Прошляков, Т. И. Гальянова, Н. Г. Зинина.</i> Постдиагенетические изменения рассеянного органического вещества в процессе погружения осадочных пород	107
<i>Т. В. Дроздова, В. А. Чиненов.</i> Порфириновые структуры в современных и древних отложениях	111
<i>И. Р. Клесмент.</i> Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов	122
<i>Е. А. Глебовская, Т. Н. Мельцанская, Н. З. Сургова, А. В. Туровцев, Е. М. Куликова, Л. А. Леглер.</i> Моделирование катагенетических превращений сапропелевого органического вещества на примере оленекского богхеда	130
<i>Л. И. Хотынцева, А. И. Богомолов, Г. М. Парпарова, И. А. Шакс, Е. М. Файзуллина.</i> Моделирование процессов катагенетического преобразования нерастворимой фракции сапропелевого органического вещества	138
<i>О. А. Радченко, В. А. Успенский.</i> О химико-вещественном составе сапропелевого органического вещества и основах его классификации	150
<i>Г. П. Арсеньева, И. С. Грамберг, Л. Ф. Колотова, Т. М. Пчелина, Н. С. Спиро.</i> Изучение органического вещества и связей его с составом осадочных пород	160
<i>Ю. И. Корчагина, И. Ф. Юсупова.</i> Особенности состава органического вещества горючих сланцев	165
<i>Ю. М. Шуменкова, Л. С. Беляева, Г. М. Парпарова, В. А. Рудавская, Е. М. Файзуллина.</i> О составе рассеянного сапропелевого вещества (на примере позднекембрийских и нижнекембрийских отложений юга Сибирской платформы)	170
<i>Л. Ф. Колотова.</i> Молекулярный состав битумоидов генетически разнотипного рассеянного органического вещества по инфракрасным спектрам поглощения	176
<i>Н. И. Глушанкова, Я. М. Аммосова.</i> К познанию свойств органического вещества погребенных почв	190
<i>М. И. Суббота, Я. А. Ходжакулиев, А. Ф. Романюк.</i> Связь растворенного в пластовых водах и рассеянного в породах органического вещества	209
<i>Н. Б. Вассоевич, Ю. И. Корчагина, О. В. Баргашевич.</i> Рассеянное органическое вещество в главной зоне нефтеобразования	213
<i>Н. В. Лопатин, С. Л. Зубайраев.</i> Пласты угля и рассеянные в осадочных породах угольные включения — вероятный источник некоторых газовых месторождений	219

<i>Л. С. Беляева, Е. А. Рогозина, Ю. М. Шуменкова.</i> Образование газов и битумондов при катагенезе рассеянного органического вещества в нижнекембрийских и докембрийских отложениях Иркутского амфитеатра	225
<i>А. Г. Войцеховская, Н. С. Спиро.</i> К вопросу об исходном органическом материале, благоприятном для нефтегазообразования	230
<i>И. В. Еремин, С. А. Мусьял, В. Я. Лимонова.</i> Некоторые методические указания к определению отражательной способности рассеянных угольных включений	235
<i>С. Н. Белецкая, Г. М. Сырова.</i> Новый метод диагностики состояния миграционных процессов и определения природы рассеянных битумондов осадочных пород	242
<i>Ю. И. Корчагина.</i> Корреляция содержания масел и гетероэлементов в хлороформенном битумонде осадочных пород	253
<i>Л. М. Алексеев, В. П. Иванова, Т. Н. Красавина.</i> Возможности термического анализа органического вещества пород при установлении степени их катагенеза и метакатагенеза (метаморфизма)	256
<i>О. П. Четверикова, Т. Ю. Пентина, В. И. Дубовик.</i> О строении основной части рассеянного органического вещества осадочных пород	268
<i>А. С. Лопухин.</i> К вопросу о происхождении органического вещества в докембрийских осадочных породах	277
<i>Г. М. Сырова.</i> Особенности распределения битумондов в поровой системе пород, содержащих высокометаморфизованное рассеянное органическое вещество	284
<i>Н. Б. Вассоевич, М. Г. Бергер.</i> О правилах образования определительных конструкций при наименовании природных объектов (на примере названия нефтей и микронфтей по их углеводородному составу)	294
<i>Н. Б. Вассоевич, А. Н. Гусева, Е. М. Заславский.</i> К изучению рассеянного органического вещества седиментитов (критические замечания)	311

Литология и органическая геохимия. Н. Б. Вассоевич.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 16—32.

Развитие литологии во многом обязано широкому распространению осадочных пород и приуроченности к ним ряда важных полезных ископаемых, в том числе угля, нефти и газа. Выяснение условий их образований способствовало внедрению в литологию геохимических методов исследования, возникновению и быстрому прогрессу органической геохимии. Содружество с ней открывает перед литологией возможности получения весьма ценной информации, важной как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Табл. 3. Илл. 5. Библ. 64 назв.

Биоорганический состав взвеси и донных осадков северо-западной части Тихого океана. Е. А. Романкевич.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 33—54.

Рассмотрен биоорганический состав (C_{org} , N_{org} , аминокислоты, белковоподобные соединения, углеводы, свободные липиды, гуминовые и нерастворимые остаточные ОВ) взвеси, донных осадков и иловой воды северо-западной части Тихого океана и направленность изменения этих показателей при седиментации и диагенезе. Типичным процессом изменения в толще воды химической природы планктоногенного ОВ является его гумификация, в ходе которой содержание белковоподобных соединений, аминокислот, липидов и углеводов уменьшается соответственно в 90, 10, 3 и 1,5 раза, а количество гуминовых и нерастворимых остаточных ОВ увеличивается в 15—20 раз. В верхнем слое донных осадков наибольшие градиенты содержания ОВ имеют место при переходе от терригенных отложений континентального склона к гемипелагическим терригенным осадкам краевой части Северо-Западной котловины. В ряду терригенные осадки склонов — гемипелагические — красные глубоководные глины увеличивается консервативность состава ОВ, прочность связи с минеральной составляющей, устойчивость к ферментативному гидролизу.

Табл. 4. Илл. 5. Библ. 23 назв.

Структурные особенности органического вещества осадков Черного моря. П. Н. Куприн, Л. И. Потапова, В. И. Ермакова, Н. М. Шарно. В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 55—62.

В составе битумоидов осадков рек, впадающих в Черное море, преобладающими кислородными структурами являются высокомолекулярные эфиры и, возможно, спиртовые группировки. Частично они сохраняются и в осадках аванделъет рек. В области шельфа в составе осадков существенное развитие получают сложные ароматические и простые эфиры. При переходе к континентальному склону в составе битумоидов основная роль, вероятно, принадлежит кислотам, значение эфиров убывает, а доля углеводородных структур, в том числе и ароматических, значительно возрастает.

Табл. 2. Илл. 4.

Органическое вещество современных осадков подводных окраин материков. Д. Е. Гершанович, Т. И. Горшкова, А. И. Конюхов.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 63—80.

Распределение ОВ в современных осадках подводных материковых окраин крайне неравномерно. Его содержание меняется от долей процента до 15—20% и определяется всей суммой океанографических факторов, из которых главным является величина биологической продуктивности в рассматриваемом районе Мирового океана. Анализ размещения ОВ на подводных окраинах материков в Атлантическом, Индийском, Тихом и Северном Ледовитом океанах показывает, что в зонах высокой биологической продуктивности высокие содержания ОВ связаны не только с тонкозернистыми, но и с относительно крупнозернистыми осадками. Распределение осадков, в разной степени обогащенных ОВ, по профилю подводных материковых окраин строго специфично для различных климатических поясов Земли. Наиболее обогащенные ОВ осадки (C_{org} 10% и более) в современную геологическую эпоху развиты на материковой отмели аридных областей в зоне действия восточных пограничных течений, а также на континентальном склоне тропических гумидных областей. ОВ продуцированное в голоцене в океане и вынесенное сюда с суши, почти полностью аккумуляровано осадками подводных материковых окраин, причем значительная его часть была отложена на континентальном склоне и материковом подножии.

Табл. 1. Илл. 8. Библ. 40 назв.

О новой классификации, диагенетических и катагенетических преобразованиях планктоногенного (сапропелевого) рассеянного органического вещества. С. Г. Неручев, Г. М. Парпарова, Е. А. Рогозина, С. С. Филатов, С. Н. Белецкая, А. В. Жукова, Е. М. Файзуллина, И. А. Шакс, И. А. Зеличенко, Л. С. Беляева, А. И. Шапиро, Г. М. Сырова, Ю. М. Шуменкова.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 81—106.

В составе сапропелевого (сапропланктонитового) РОВ по количественному соотношению и диагенетической окисленности микрокомпонентов выделены три класса. Во всех геохимических фациях диагенеза осадков происходит окисление РОВ (с интенсификацией расхода липидных компонентов), сопровождающееся осернением; фиксируется обогащение битумида метаново-нафтеновыми углеводородами в окислительных геохимических фациях. Показана

сходная глубинная зональность метаморфизма углей и РОВ в бассейнах разного типа и возраста и даны новые сапроплагтонитовые индикаторы катагенеза. Выделяются три основные этапа катагенетического преобразования РОВ. Первый этап катагенеза отвечает начальной фазе нефтегазообразования и прослеживается не выше длиннопламенной стадии. Второй этап в пределах длиннопламенной, газовой, жирной стадий катагенеза на глубине 2—3,5 км соответствует проявлению главной фазы нефтеобразования. Третий этап катагенеза (от жирной до антрацитовой стадий) в зоне глубин 3,5—5 км впервые выделен как «главная фаза газообразования». Показано, что глубже 5—6 км процессы нефтегазообразования затухают. Приводятся теоретические расчеты количества и состава подвижных продуктов генерации сапроплагтонитов.

Табл. 3. Илл. 8. Библ. 36 назв.

УДК 553.98.061.311

Постдиагенетические изменения рассеянного органического вещества в процессе погружения осадочных пород. Б. К. Прошляков, Т. И. Гальянова, Н. Г. Зинина.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 107—110.

Рассмотрены особенности распространения ОВ и битумоидов в терригенных породах Прикаспийской впадины. Установлено, что в меловых, юрских и верхнетриасовых отложениях содержание ОВ и битумоидов колеблется в широких пределах. По мере увеличения глубины залегания пород до 3000 м происходит постепенное повышение степени битуминозности ОВ. Встреченные в соленосных отложениях битумоиды преимущественно вторичные. В надсолевых красноцветных и подсолевых сероцветных породах на глубине 4300—5100 м отмечается аномальное повышение степени битуминозности ОВ. Указанный интервал глубин, видимо, соответствует зоне развития ГФН в пределах Прикаспийской впадины.

Илл. 1. Библ. 10 назв.

УДК 552.57.552.5

Порфириновые структуры в современных и древних отложениях. Т. В. Дроздова, В. А. Чиненов.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 111—121.

Дано современное представление о присутствии соединений порфириновой природы в современных осадках и осадочных породах. В современных осадках присутствуют хлорофилл и продукты его превращения. Наибольшие количества этих пигментов найдены в сапропелевых илах. Обнаружен хлорофилл в неизменной форме в древнечерноморских осадках при помощи хроматографии на бумаге.

В результате применения методов хроматографии на колонке в сочетании с тонкослойной хроматографией были обнаружены и количественно определены ванадилпорфирины в дикиномеовом сланце Прибалтики, а также ванадилпорфирины и никельпорфирины во многих осадочных породах Восточного Предкавказья. Значительные количества металлопорфиринов были найдены во многих образцах кумской свиты. Получены характерные спектры поглощения в видимой области спектра ванадилпорфирина и никельпорфирина, обнаруженных в осадочных породах.

Табл. 3. Илл. 5. Библ. 63 назв.

УДК 553.541(061 : 6)—20—82

Роль жирных кислот при образовании некоторых сапропелитов. И. Р. Клемент.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974 г., стр. 122—129.

На основе анализа продуктов низкотемпературного термолитиза сапропелитов показано, что в них присутствуют остатки жирных кислот — алкильные цепи нормального строения, содержащие 13, 15 и 17 атомов углерода, а также более короткие цепи, которые образовались при полимеризации непредельных кислот. В керогене эстонского горячего сланца-кукерита присутствуют β-поликарбонильные группы, которые при термолитизе служат источником образования β-алкиларезорцинов. Установлено сходство групп парафиновых углеводородов смол полукоксаования сапропелитов и большинства нефтей. Представлена схема образования нефтяных парафинов из фосильных остатков планктона.

Илл. 2. Библ. 30 назв.

УДК 550.4 : 547.9(571.56)

Моделирование катагенетических превращений сапропелевого органического вещества на примере оленевского богхеда. Е. А. Глебовская, Т. Н. Мельцанская, Н. З. Сургова, А. В. Туровцев, Е. М. Куликова, Л. А. Леглер.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 130—137.

Проведено моделирование фазы «углефикационного скачка» (соответствующей ГФН) для сапропелевого ОВ на примере оленевского богхеда. После 300° С, 150 ат получено 58,6% хлороформенного битумоида на ОВ (против 1,5 исходных), жирные газы (СН₄—12,6%, С₂—С₅—17,5%), УВ (С₁₁—С₁₇ 3,6% на ОВ). Всего УВ получено 15% на ОВ (против 0,32 исходных). Состав УВ тот же, что в исходном образце. Масштабный распад керогена связан с изменением степени метаморфизма от стадий Д до Г. Гумусовый уголь марки Д в тех же условиях переходит в уголь марки Г без существенного распада ОВ. Весовой баланс для богхеда (в %): 58,6 — хлороформенный битумоид, 0,9 — спиртобензолный битумоид, 24 — нерастворимая часть, 4 — газы, 12 — потери. Для гумусового угля Д (в %): 5,12 — битумоид, 85 — нерастворимая часть, 1,7 — газы, 1,5 — Н₂О, 8,7 — потери.

Табл. 6. Илл. 3. Библ. 13 назв.

Моделирование процессов катагенетического преобразования нерастворимой фракции сапропелевого органического вещества. Л. И. Хотынцева, А. И. Богомолов, Г. М. Парпарова, И. А. Шахс, Е. М. Файзуллина.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 138—149.

Изложены результаты термического и термокаталического превращения керогена горючих сланцев Эстонии. Степень превращения его является прежде всего функцией температуры, о чем свидетельствует увеличение количества газа и термобитумоида с ростом температуры. В составе газа с ростом температуры происходит уменьшение выхода CO_2 и увеличение выхода водорода, метана и его гомологов. В составе масел отмечается преобладание ароматических и нафтеновых УВ над метановыми. Среди *n*-алканов зафиксированы УВ состава C_{11} — C_{33} . В присутствии глины газообразование увеличивалось в 3—4 раза, а выход термобитумоида — в 1,5—3,5 раза. Количество масел увеличилось почти в 10 раз. Влияние глины заметно выравнивало соотношение четных и нечетных *n*-алканов. С повышением температуры происходила постепенная карбонизация остаточного керогена и обеднение его гетероэлементами. При действии высоких температур (около 350° С) меняется вещественный состав ОВ: наряду с коллоальгинитовыми микрокомпонентами отмечено появление витреноподобных.

Табл. 9. Илл. 6. Библ. 21 назв.

О химико-вещественном составе сапропелевого органического вещества и основах его классификации. О. А. Радченко, В. А. Успенский.— В кн.: «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 150—159.

Отмечается, что в существующих классификациях сапропелитовое ОВ, в отличие от гумолитового, учитывается как нечто единое, недифференцируемое. Рассмотрение особенностей его исходного материала и путей диагенетического преобразования последнего показывает, что сапропелитовый кероген, будучи однородным по оптическим признакам, по химико-вещественному составу является двухкомпонентным, слагаясь из элементов липидных и гумусово-гумоидных (углеводно-белкового, иногда частично лигнинового происхождения). Предлагается подразделение класса собственно сапропелитов на четыре подкласса: липидный, гумоидно-липидный, липидно-гумоидный и гумоидный. Доля липидных элементов, а следовательно, и отнесение керогена конкретных объектов к тому или иному подклассу ориентировочно определяется по содержанию водорода. Содержание липидной части в керогене является важнейшим показателем нефтематеринского потенциала пород.

Табл. 1. Илл. 2. Библ. 7 назв.

Изучение органического вещества и связей его с составом осадочных пород. Г. П. Арсеньева, И. С. Грамберг, [Л. Ф. Колотова], Т. М. Пчелина, Н. С. Спиро.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 160—164.

На основании петрографических и люминесцентно-микроскопических исследований ОВ в шлифах пород проведена типизация ОВ в верхнепротерозойских, кембрийских и мезозойских породах различных районов Арктики. По ИК-спектрам поглощения наблюдается связь между молекулярным составом битумоида и вещественным составом исходного ОВ. Для ОВ различного генезиса характерен определенный тип поглощения в области спектра 3000—3100 cm^{-1} . Выполненные исследования позволили характеризовать битумоиды по физико-химическим данным и установить связь с составом поглощенного комплекса вмещающих пород. Установлена зависимость степени измененности ОВ от палеогидрохимических условий осадконакопления и диагенеза.

Особенности состава органического вещества горючих сланцев. Ю. И. Корчагина, И. Ф. Юсупова.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 165—169.

ОВ горючих сланцев, формировавшихся в разное геологическое время (ордовик и палеоген), но не погружавшихся более чем на 0,5 км, находится на одинаковой буроугольной стадии преобразования. Кероген изученных сланцев гумоидно-сапроидной природы. Генетические особенности ОВ и степень его разложения находят отражение в составе отдельных фракций. ОВ, представленное таломальгинитом, богаче асфальтогенными кислотами, содержит воска и выражено линейными структурами. В ОВ, разложившимся до коллоальгинита, воска отсутствуют, а в строении его значительное место составляют циклические (возможно конденсированные) структуры.

Табл. 2. Илл. 2. Библ. 8 назв.

О составе рассеянного сапропелевого вещества (на примере позднекембрийских и нижнекембрийских отложений юга Сибирской платформы). Ю. М. Шуменкова, Л. С. Беляева, Г. М. Парпарова, В. А. Рудаевская, Е. М. Файзуллина.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 170—175.

Исходный материал РОВ представлен преимущественно остатками планктонных и донных синезеленых, зеленых и красных водорослей. В процессе диагенетического окисления РОВ теряет водород, углерод, азот; снижается выход летучих веществ. Осерненность РОВ, достигающая в отдельных случаях 9%, вероятно, связана с внедрением в него сероводорода,

не израсходованного на восстановление окислов железа. Установлена сапропелевая природа исходного РОВ и выделен новый генетический класс — ОР. Катагенетическая преобразованность РОВ по разрезу и площади изучаемых отложений изменяется в пределах подэтапов Д—Т (по шкале углефикации). Битумондные компоненты отличаются высокой алифатичностью входящих в их состав соединений, преобладанием кислого спиртобензольного битумоида над хлороформным, преимущественно метаново-нафтеновым характером УВ.
Илл. 2. Библ. 6 назв.

УДК 550.4.552.578.3 : 535.34

Молекулярный состав битумондов генетически разнотипного рассеянного органического вещества по инфракрасным спектрам поглощения. [Л. Ф. Колотова] — В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 176—189.

По ИК-спектрам поглощения битумондов А (хлороформный экстракт) найдена прямая генетическая связь между молекулярным составом битумоида и веществным составом материнского РОВ. Каждый генетический тип битумоида имеет характеристическое поглощение по области спектра $3000-3100\text{ см}^{-1}$, которое можно отнести за счет присутствия в битумоиде ароматических молекул особого строения либо гетероорганических молекул определенного строения. Выделено два типа гумусовых и три типа сапропелевых битумондов. Проведена первая попытка идентификации спектров битумондов со спектрами индивидуальных соединений.

Табл. 1. Илл. 16. Библ. 4 назв.

УДК 631 417

К познанию свойств органического вещества погребенных почв. Н. И. Глушанкова, Я. М. Аммосова. — В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 190—208.

Применение к изучению гумуса погребенных почв разрезов Приобского степного плато и Русской равнины комплекса методов исследования ОВ, используемых для изучения современных почв и осадков, позволяет выявить более тонкие различия в составе гумуса, установить его вторичные преобразования в различных погребенных почвах и более точно определить их принадлежность к тому или иному типу почвообразования.

Изучение ОВ погребенных почв в сочетании с комплексом палеогеографических методов позволяет восстановить историю осадконакопления и палеогеографического развития территории для продолжительного времени и дает основу стратиграфического расчленения разрезов для определения геологического возраста их основных горизонтов.

Табл. 1. Илл. 6. Библ. 42 назв.

УДК 550.4 : 552.578.3+556.314.7

Связь растворенного в пластовых водах и рассеянного в породах органического вещества. М. И. Субботы, Я. А. Ходжакулиев, А. Ф. Романюк. — В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 209—212.

ОВ, растворенное в пластовых водах, имеет самые разнообразные источники. Оно поступает в пласт с отжатыми седиментационными водами, формируется за счет собственного ОВ пласта, проникает с инфильтрационными водами; поступает за счет растворения ОВ сланцев, углей, нефти или проникает из других пластов с водами. Главный же источник — это РОВ пород, которые на стадии ГФН преобразуется в миграционноспособное и насыщает пластовые воды, концентрируясь затем в виде залежей нефти.

Илл. 2. Библ. 10 назв.

УДК 552.5 : 543.8

Рассеянное органическое вещество в главной зоне нефтеобразования. Н. Б. Вассоевич, Ю. И. Корчагина, О. В. Барташевич. — В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 213—218.

В ГЗН, отмечаемой для палеоген-неогеновых отложений Западно-Кубанского прогиба с глубины 2 км (70°C), меняется структура РОВ в материнских породах: возрастает количество восстановленного битумоида и уменьшается содержание кислого (спиртобензольный), увеличивается как абсолютное, так и относительное (на органической углерод пород) содержание УВ, меняется их структура — дециклизация метаново-нафтеновых УВ, их алифатизация; одновременно повышается конденсированность кислых компонентов ОВ (спиртобензольные смолы, спиртобензольный битумоид, нерастворимое ОВ).

Табл. 2. Илл. 2. Библ. 5 назв.

Пласты угля и рассеянные в осадочных породах угольные включения — вероятный источник некоторых газовых месторождений. Н. В. Лопатин, С. Л. Зубайраев.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 219—224.

Излагаются сведения об экспериментальных исследованиях и геологических наблюдениях газообразования в процессе углефикации. Показано, что масштабы газообразования существенно зависят от мацерального состава угля. Наибольший и самый ранний по времени выход газообразных продуктов отмечается из экзинитовой группы микрокомпонентов угля. Максимум генерации этана, пропана и бутана приходится на этапы углей газовых, жирных и коксовых, а метана на начало полуантрацитового этапа. Показано, что при оценке масштабов эмиграции углеводородных газов из углей следует исходить из данных о сорбционной емкости угольного вещества. Расчеты масштабов газообразования в верхнекарбонных углях Северо-Западной Европы, сведения о компонентном и изотопном составе газов, а также анализ условий формирования встреченных здесь газовых месторождений показывают, что их исходным газоматеринским веществом были каменные угли.

Илл. 3. Библ. 12 назв.

УДК 550.4 : 547.9 : 551.72/73 (571.53)

Образование газов и битумоидов при катагенезе рассеянного органического вещества в нижнекембрийских и докембрийских отложениях Иркутского амфитеатра. Л. С. Беляева, Е. А. Рогозина, Ю. М. Шуменкова.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 225—229.

Приобретенная в период диагенеза специфика химического и углепетрографического состава низкоконцентрированных разностей сапропелевого РОВ проявляется и в составе продуктов его катагенетического преобразования. Критический этап деструкции ОВ с образованием значительного количества УВ наступает на более поздней стадии катагенеза по сравнению с классом собственно сапропелитов.

Битумоиды характеризуются высокой алифатичностью соединений, входящих в их состав, преобладанием кислого спиртобензолного битумоида над нейтральным, хлороформным, преимущественно метаново-нафтенковым типом УВ.

В составе газовых компонентов присутствуют значительные количества двуокиси углерода (до 90% и более), содержание метана и его гомологов сопоставимы между собой.

Илл. 4. Библ. 5 назв.

УДК 550.4 : 552.578.3 : 561.21 : 553.982.061.12

К вопросу об исходном органическом материале, благоприятном для нефтегазообразования. А. Г. Войцеховская, Н. С. Спиро.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 230—234.

Комплексное петрографическое и люминесцентно-микроскопическое исследование открывает возможность изучать исходный органический материал в естественном, ненарушенном залегании и определять характер его диагенетических преобразований. Показано, что минерализация ОВ синезеленых водорослей приводит к перераспределению в породе битуминозных компонентов, генетически с ними связанных. Миграция битумов не наблюдается для органических остатков, не подвергшихся минерализации. Главным фактором, определяющим миграционную активность битуминозных компонентов исходного органического материала, является характер его диагенетических изменений.

Табл. 1. Илл. 10. Библ. 4 назв.

УДК 552.57

Некоторые методические указания к определению отражательной способности рассеянных угольных включений. И. В. Еремин, С. А. Мусьял, В. Я. Лимонова.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 235—241.

Даны методические указания, которые необходимо учитывать при определении степени углефикации. Показано, что для правильного определения степени углефикации необходимо хорошо знать петрографические микрокомпоненты, изучать поверхность угольных включений, а также выбирать участки витринита, не подвергнутые окислению. Кроме того, очень важно угольные включения изучать совместно с включающими их вмещающими породами, так как в зависимости от состава пород меняется морфологический облик угольных включений, а нередко и петрографический состав угля.

Илл. 17. Библ. 9 назв.

Новый метод диагностики состояния миграционных процессов и определения природы рассеянных битумоидов осадочных пород. С. Н. Белецкая, Г. М. Сырова.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 242—252.

Методом сравнительного изучения экстрактов, извлеченных из недробленных и дробленых пород хлороформом и сжатым углекислым газом, исследовано 86 пород. Рассмотрены приемы интерпретации полученных результатов, позволившие охарактеризовать распределение битумоида в поровой системе пород. Выявлены такие генетические категории битумоидов, как остаточный, паравтохтонный, эмаллохтонный, эпигенетичный и др. Дана объективная характеристика миграционных процессов, выделены различные этапы первичной миграции подвижных битумоидов: межпоровая, внутрипластовая, межсвитная.

Табл. 2. Илл. 1. Библ. 10 назв.

УДК 553.061.3

Корреляция содержания масел и гетероэлементов в хлороформном битумоиде осадочных пород. Ю. И. Корчагина.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 253—255.

При изучении ОБ ископаемых осадков рекомендуется использовать пересчетные коэффициенты, позволяющие судить о содержании масел и УВ в битумоиде рассеянного ОБ осадочных пород по данным элементного анализа битумоида.

Табл. 1. Илл. 1. Библ. 3 назв.

УДК 550.43 : 547.9 : 552.5 : 543.226

Возможности термического анализа органического вещества пород при установлении степени их катагенеза и метагенеза (метаморфизма). Л. М. Алексеев, В. П. Иванова, Т. Н. Красавина.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 256—267.

Изложены результаты термографического исследования основных типов ОБ от торфа до графита с помощью специально разработанной авторами оптимальной методики. Установлено, что главными критериями термографической характеристики ОБ, позволяющими судить об уровне катагенеза или метаморфизма исследованной породы, являются температура начала экзотермического эффекта, а также его геотермическая форма (высота и интервал температур, в котором он протекает). Сделаны выводы о термографической характеристике ОБ осадочных пород, испытавших катагенез или прогрессивный региональный, контактовый, дислокационный или регрессивный типы метаморфизма. На основании массового термического анализа пород, содержащих ОБ из различных регионов СССР, рассмотрены возможности термографии при решении некоторых геологических задач: стратиграфической и структурной корреляции, характеристики ореолов контактового метаморфизма и т. д.

Табл. 2. Илл. 9. Библ. 18 назв.

УДК 552.5 : 543.8

О строении основной части рассеянного органического вещества осадочных пород. О. П. Четверикова, Т. Ю. Пентина, В. И. Дубовик.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 268—276.

В составе небитуминозной части РОВ велика доля гуминовых и сапропелловых веществ, первые имеют в основе строения конденсированные ароматические структуры, во вторых они отсутствуют. Установлена невысокая степень превращенности РОВ нефтегазопроизводящих пород платформенных областей до глубин 3000 м, аналогичная буроугольно-длиннопламенной стадии превращения углей. Описаны методы исследования небитуминозной части РОВ.

Табл. 4. Библ. 12 назв

УДК 550.7 : 550.4.551.72

К вопросу о происхождении органического вещества в докембрийских осадочных породах. А. С. Лопухин.— В кн. «Органическое вещество современных ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 277—283.

Советскими и зарубежными учеными установлено повсеместное присутствие в первично-осадочных породах докембрия органических остатков биогенного происхождения. В последние годы выявлена новая группа ископаемого фитопланктона *Menneriaceae Lopuchin*, которой придается большое значение в накоплении ОБ в докембрийских осадках. Повсеместно и массовое распространение этих ископаемых микроорганизмов определяет их роль в нефтеносности и газообразовании. В ряде случаев отмечается связь этих микроископаемых с повышенным содержанием редких элементов.

Табл. микрофотографий 2. Библ. 27 назв.

УДК 552.578.3 : 533.061.33

Особенности распределения битумоидов в поровой системе пород, содержащих высокометаморфизованное рассеянное органическое вещество. Г. М. Сырова.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 284—293.

Методом сравнительного изучения хлороформных экстрактов из недробленых и дробленых пород, содержащих сапропелевое РОВ, «метаморфизованное» от тощей до антрацитовой стадий, установлено, что основная доля битумоида в этих породах приурочена к закрытым порам. Показано, что при «благородном» составе битумоида в целом он является сингенетичным — остаточным. В битумоиде закрытых пор большинство исследованных пород обнаружены в ощутимых количествах твердые ароматические УВ типа дифенила. Дана количественная оценка потерь УВ из открытых пор пород.

Табл. 3. Илл. 3. Библ. 6 назв.

УДК 552.578.001.

О правилах образования определительных конструкций при наименовании природных объектов (на примере названия нефтей и микронейфтей по их углеводородному составу). Н. Б. Вассоевич, М. Г. Бергер.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 294—310.

Вводится и обосновывается ряд правил наименования нефтей и других нефтидов, а также их фракций по углеводородному составу. При этом в качестве одного из основных формулируется и обосновывается следующее правило: количественные соотношения между содержаниями различных классов УВ отражаются последовательностью расположения названий каждого из классов в общем наименовании нефти (или другого объекта), причем эта последовательность во всех случаях должна соответствовать последовательности возрастания содержания различных классов УВ.

Табл. 1. Илл. 4. Библ. 63 назв.

УДК 552.578.001.

К изучению рассеянного органического вещества седиментов (критические замечания). Н. Б. Вассоевич, А. Н. Гусева, Е. М. Заславский.— В кн. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения». М., «Наука», 1974, стр. 311—325.

Критически рассмотрены предложенные рядом сотрудников Всесоюзного нефтяного научно-исследовательского геологоразведочного института (ВНИГРИ) классификации и наименования различных типов ОВ, рассеянного в осадочных породах. Показана условность понятия о гумусовом и сапропелевом типах рассеянного ОВ и приведены примеры допущенных при этом нарушений терминологических правил, в частности, в отношении терминов «липидный», «липоидный» и др.

Высказана уверенность, что использование комплекса новейших физических, физико-химических и химических методов исследования рассеянного ОВ позволит решить важные задачи, стоящие перед нефтяной геологией.

Табл. 1. Илл. 1. Библ. 37 назв.

**Органическое вещество
современных и ископаемых осадков
и методы его изучения**

*Утверждено к печати
Комиссией по осадочным породам АН СССР*

*Редактор В. А. Крыжановский
Редактор издательства И. М. Ерофеева
Художественный редактор С. А. Литвак
Технический редактор Л. И. Куприянова*

*Сдано в набор 27/III-1974 г.
Подписано к печати 30/VII-1974 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Бумага типографская № 2.
Усл. печ. л. 31,15. Уч.-изд. л. 30,8.
Тираж 1250. Т-13111. Тип. зак. 4093.*

Цена 3 р. 48 к.

*Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21*

*2-я типография издательства «Наука».
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10*

3 p. 134

1025



ARMANDO GONZALEZ • MEXICO •

2.