

ОРГАНИЧЕСКАЯ  

---

ГЕОХИМИЯ

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

550.4

064

ВЫПУСК 3



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»  
МОСКВА 1971



33

Переводы с английского и французского  
*С. В. Глушнев*, *А. И. Рябцевой*, *В. П. Рудниковой*  
и *Г. В. Семерниковой*

Под редакцией  
члена-корреспондента АН СССР *Н. Б. Вассоевича*  
и профессора *А. А. Карцева*

## ОТ РЕДАКТОРОВ

Настоящий сборник, как и два предыдущих, знакомит читателя с результатами новых исследований в области геохимии нефти, углеродистого органического вещества пород и биогеохимии.

Первый раздел книги начинается с большой работы, в которой всесторонне характеризуется состав нефти и обсуждаются вопросы о ее биохимических «предшественниках». Автор этой работы, известный исследователь Х. Смит, по праву считается одним из лидеров химиков-нефтяников США.

Формированию состава нефтей и их преобразованию в природе посвящена также следующая статья, принадлежащая французским химикам Р. Бирамже и М. Бестужеву. Особенный интерес в ней представляют результаты моделирования процессов осернения нефтей.

Во втором разделе книги рассматриваются вопросы геохимии органического вещества в осадочных толщах. Он начинается статьей Э. Дегенса, которая дается в значительно сокращенном виде. Э. Дегенс известен советскому читателю по его книге «Геохимия осадочных образований» (изд-во «Мир», 1967). В статье рассматриваются почти все аспекты проблемы распространения и изменения при литогенезе дисперсного органического вещества в осадках и породах.

Как теперь уже твердо установлено, большая роль в образовании нефти принадлежит липидам. В статье Дж. Брукса и Дж. Смита в этом аспекте рассматриваются диагенез и катагенез растительных липидов, захороненных в осадках.

Особый интерес представляет статья профессора Бристольского университета Дж. Эглинтон и профессора университета в Беркли, лауреата Нобелевской премии М. Кельвина «Химические ископаемые (хемофоссилии)». В ней речь идет о биологически маркированных соединениях, которые можно назвать также биологически мечеными молекулами. К числу первых ископаемых биогенных молекул, открытых в нефтях, асфальтах, углях, относятся порфи-

рины — несколько измененные части весьма широко распространенных растительных и животных пигментов.

Установление в заметном количестве разнообразных биомолекулярных структур в составе нефтей служит лишним подтверждением образования нефти из биогенного органического вещества. Изучение ископаемого органического вещества на молекулярном уровне с биогеохимических позиций привело к возникновению нового научного направления — палеобиохимического и вместе с тем обеспечило рождение новой дисциплины — молекулярной палеонтологии.

Вопросы происхождения нефти до сих пор рассматривались в основном на примере терригенных отложений. Поэтому значительный интерес должна вызывать статья Дж. Ханта, в которой всесторонне рассмотрена проблема образования нефти в карбонатных породах.

Завершается второй раздел сборника статей К. Квенвольдена и Д. Вайзера, в которой изложены результаты математического моделирования механизмов образования *n*-алканов из жирных кислот. Математические методы в органической геохимии получают все большее признание.

# І. ГЕОХИМИЯ НЕФТИ

Х. Смит

## КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ <sup>1</sup>

### ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА НАИБОЛЕЕ ПРЕДСТАВИТЕЛЬНЫХ НЕФТЕЙ

Чтобы составить некоторое представление о ряде нефтей, автор рассмотрел два их типа: 1) содержащие менее 0,5% серы; 2) содержащие более 1,35% серы. Из этих нефтей были выбраны примеры с наиболее существенным различием составов (табл. 1 и 2).

При отборе учитывались следующие данные.

1. Содержание парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов (в % объем.) в лигроине <sup>2</sup> или дистилляте, полученном до температуры кипения фракции (200° С). Данные, необходимые для этих расчетов, приведены во всех последних анализах нефтей, выполненных Горным Бюро. Метод расчета объемного содержания углеводородов трех типов описан Х. Смитом и Дж. Хейлом (H. Smith, J. Hale, 1966). Обработку данных позволило упростить использование вычислительных таблиц.

2. Содержание ароматических углеводородов (в % объем.) во фракции 12, кипящей при температуре 200—225° С и давлении 40 мм рт. ст., рассчитывалось по методу Х. Смита и Дж. Хейла.

3. Усредненный индекс корреляции (без веса) фракций 4—7, представляющих лигроин, фракций 8—15, представляющих керосин, и фракции смазочных масел. Индекс корреляции получен из таблиц в соответствии с уравнениями, приведенными в работе Х. Смита (H. Smith, 1940).

4. Средняя температура помутнения фракций 11—14.

5. Содержание битума (в % вес.), полученное умножением величины остаточного углерода в нефти по Конрадсону на 4,9.

Кроме этого, в табл. 1 и 2 включены следующие показатели.

1. Общее количество ароматических и нафтеновых колец в молекуле для фракций 12 и 14. Оно рассчитывается на основании индекса

<sup>1</sup> H. Smith. Qualitative and quantitative aspects of crude oil composition. Bureau of Mines. Bull. No. 642. U. S. Department of the Interior, 1968.

Статья приведена в сокращении без списка использованной литературы.

<sup>2</sup> Под лигроином здесь понимается бензин. — *Ред.*

Данные по типичным низкосернистым нефтям (получены с использованием стандартных методов)

Обозначение	Источник нефти (местонахождение)	Возраст продуктивной толщи		Продуктивный горизонт	Плотность, °АНИ	Содержание, % вес.				Нефтепродукты, % объем.				Индекс корреляции	
		Группа	Система, отдел			серы	азота	углеродистого остатка	битума (смол. — Ред.)	лигроинт	керосин	смазочное масло	остаток	фракции 4—7	фракции 8—15
A	Техас, Фаскен	Палеозой	Ордовик	Элленбургер	48,5	0,10	0,10	0,4	2	39,7	38,8	10,4	10,0	10	20
B	Нью-Мексико, Бэйлей	»	Силур— девон	Доломит	46,0	0,34	0,008	0,1	1	36,4	39,2	16,7	7,6	10	23
C	Индонезия, Минас	Кайнозой	Миоцен	Телиза	32,8	0,10	0,13	1,5	7	18,6	23,5	20,1	37,3	16	23
D	Мичиган, Коколин	Палеозой	Девон	Данди	34,2	0,45	0,102	3,5	17	23,4	30,8	13,1	30,7	18	32
E	Пенсильвания, Брэдфорд	»	»	»	41,1	0,11	0,010	0,3	2	30,7	25,1	17,6	25,0	22	23
F	Сев. Дакота, Бивер Лодж	»	Ордовик	Миши Кэньон	46,0	0,23	0,022	0,3	2	46,6	22,9	13,9	12,2	28	35
G	Луизиана, Чарлтон	Кайнозой	Миоцен	То же	36,8	0,10	0,02	0,5	3	17,0	48,0	22,6	11,6	27	31
H	Луизиана, Гейдан	»	»	»	39,2	0,10	0,02	0,3	2	20,7	41,6	23,3	10,6	27	28
I	Техас, Конроэ	»	Эоцен	Кокфилд	37,4	0,10	0,027	0,4	2	34,4	42,7	14,4	7,6	39	39
J	Борнео, Санга	»	Миоцен	»	31,9	0,01	»	0,7	3	43,0	24,1	7,0	8,3	43	67
K	Луизиана, Мейн Пасс (Блок 69)	»	»	»	30,6	0,25	0,098	2,0	10	16,0	32,3	21,3	29,6	29	38
L	Калифорния, Коалинга (Ноуз)	»	Эоцен	»	30,4	0,3	0,260	4,2	21	23,8	28,2	19,3	27,7	33	43
M	Техас, Хастингс	»	Олигоцен	»	31,7	0,21	0,083	0,7	3	21,1	36,2	22,9	19,6	37*	46
N	Луизиана, Саут Пасс (Блок 27)	»	Миоцен	M2	24,0	0,35	0,103	1,8	9	3,1	33,6	18,3	44,3	41*	51

\* Только фракция 7.

Обозначение	Источник нефти (местонахождение)	Точка помутнения фракций 11—14, °С	Лигроин			Керосин				Фракция 12						Фракция 14							
			Содержание, % объем.			Содержание, % объем.		Содержание, в парафино- нафтеновых УВ, % вес.		Содержание, % объем.		Содержание колец в молекуле		Содержание атомов углерода, % вес.		Содержание колец в молекуле			Содержание атомов углерода, % вес.				
			парафино- вых УВ	нафтеновых УВ	ароматиче- ских УВ	ароматиче- ских УВ	парафино- нафтеновых УВ	колец	цепей	ароматиче- ских УВ	парафино- нафтеновых	всего	ароматиче- ских	нафтеновых	в аромати- ческих УВ	в нафтено- вых УВ	в парафино- вых УВ	всего	ароматиче- ских	нафтеновых	в ароматиче- ских УВ	в нафтено- вых УВ	в парафи- новых УВ
A	Техас, Фаскен	45	93	1	6	9	91	10	90	11	89	1,0	0,1	0,9	6	22	72	1,9	1,9	1	43	56	
B	Нью-Мексико, Бэг- лей	48	83	16	1	6	94	24	76	10	90	1,1	0,2	0,9	5	29	66						
C	Индонезия, Минас	61	71	27	2	15	85	18	82	20	80	1,1	0,2	0,9	7	23	70						
D	Мичиган, Кокولين	39	66	29	5	16	84	22	78	22	78	1,1	0,5	0,6	13	22	65	1,9	0,7	1,2	20	26	54
E	Пенсильвания, Брэд- форд	49	59	34	7							1,1	0,2	0,9	6	26	68	1,4	0,3	1,1	6	26	68
F	Сев. Дакота, Бивер Лодж	42	59	31	10	22	78	27	73	26	74	1,7	0,4	1,3	11	33	56	1,9	0,6	1,3	16	29	55
G	Луизиана, Чарентон	48	49	35	16	17	83	28	72	16	84	1,4	0,2	1,2	7	33	60	1,8	0,3	1,5	8	34	58
H	Луизиана, Гейдан	56	57	23	20	19	81	23	77	13	87	1,2	0,3	0,9	9	26	65						
I	Техас, Конроэ	52	34	41	25	36	64	25	75	30	70	1,5	0,5	1,0	16	27	57						
J	Борнео, Санга	5	26	35	39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
K	Луизиана, Мейн Пасс (Блок 69)	32	38	52	10	18	82	38	62	20	80	1,5	0,5	1,0	14	29	57	2,1	0,6	1,5	14	35	51
L	Калифорния, Коа- линга (Ноуз)	41	34	55	11	26	74	40	60	31	69	1,6	0,6	1,0	20	30	50	1,8	0,9	0,9	23	24	53
M	Техас, Хастингс	5	16	77	7	22	78	50	50	16	84	1,9	0,4	1,5	14	42	44	2,5	0,5	2,0	13	47	40
N	Луизиана, Саут Пасс (Блок 27)	5	0	97	3	19	81	61	39	28	72	2,2	0,5	1,7	16	46	38						

Данные по типичным высокосернистым нефтям

Обозначение нефти	Источник нефти (штат или страна, месторождение)	Возраст продуктивной толщи		Продуктивный горизонт	Плотность, °АНИ
		группа	система, отдел		
OS	Луизиана, Лисбон	Мезозой	Нижний мел	Петтит, Слегго	28,2
PS	Кувейт, Бурган	»	Средний мел	То же	31,0
QS	Нью-Мексико, Хобсс	Палеозой	Пермь	Сав-Андрес	37,4
RS	Техас, Ли Хэригсон	»	»	Клеар Форк	23,7
TS	Калифорния, Ричфилд	Кайнозой	Миоцен	Кремер	22,6
US	Калифорния, Уилмингтон	»	»	»	19,5
VS	СССР (Урал), Чусовское	Палеозой	Верхний карбон	Известняк	19,2

Индекс корреляции		Точка помутнения фракций 11—14, °С	Лигроин			Керосин				Содержание %
Фракции 4—7	Фракции 8—15		Содержание, % вес.			Содержание, % объем.		Содержание в парафино-нафтеновых УВ, % вес.		
			парафиновых УВ	нафтеновых УВ	ароматических УВ	ароматических УВ	парафино-нафтеновых УВ	копец	цпей	ароматических УВ
10	24	41	81	17	2	11	89	20	80	19
18	35	39	77	15	8	21	79	22	78	30
27	45	32	54	40	6	27	73	36	64	37
34	50	46	50	24	26	42	58	27	73	57
31	45	29	30	61	9	23	77	45	55	27
33	51	5	22	72	6	23	77	57	43	28
46	70	44	30	24	46	—	—	—	—	54 *

\* Для керосина вместо фракции 12.

преломления, плотности и молекулярного веса по методу  $n-d-M$ , разработанному Ван Несом и Ван Вестеном (Van Nes, Van Westen, 1951).

2. Содержание (в % вес.) атомов углерода в молекуле ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов во фракциях 12 и 14. Удельная преломляющая способность, плотность и молекулярный вес применяются согласно методу, разработанному С. Курцем, Р. Кингом, В. Стаутом и М. Петеркиным (С. Kurtz and oth., 1958).

(получены в результате обычных анализов)

Общая характеристика				Нефтепродукты, % объем.			
Содержание, % вес.				лигроин	керосин	смазочное масло	остаток
серы	азота	остаточного углерода	битума (смолы. — <i>Ред.</i> )				
1,33	0,129	0,7	3	20,9	24,2	13,1	40,3
2,54	0,11	4,6	23	25,4	22,6	14,7	35,8
1,41	0,08	2,0	10	35,5	24,9	16,2	17,9
3,23	0,04	3,6	18	26,1	23,0	15,0	35,1
1,86	0,575	5,8	28	18,9	22,4	15,6	42,9
1,53	0,662	7,3	36	11,6	21,1	16,9	49,2
4,87	—	8,5	42	31,5	19,0	14,6	33,0

Фракция 12						Фракция 14						
жание, объем.	Содержание колец в молекуле			Содержание атомов углерода, % вес.			Содержание колец в молекуле			Содержание атомов углерода, % вес.		
	парафино-нафтено- вых УВ	всего	ароматических	нафтеновых	ароматических	нафтеновых	парафиновых	всего	ароматических	нафтеновых	ароматических УВ	нафтеновых УВ
81	1,1	0,4	0,7	41	22	67	1,7	0,5	1,2	15	26	59
70	1,4	0,5	0,9	16	25	59	2,3	0,7	1,6	19	29	52
63	1,8	0,6	1,2	16	27	57	2,4	0,7	1,7	22	36	42
43	1,9	0,7	1,2	26	33	41	2,4	1,1	1,3	29	30	41
73	1,7	0,6	1,1	18	34	48	2,5	0,7	1,8	22	36	42
72	2,0	0,6	1,4	17	36	47	—	—	—	—	—	—
46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

### СОТНОШЕНИЕ ТИПОВ УГЛЕВОДОРОДОВ В КАЖДОЙ НЕФТИ

Лигроином называют вещество, перегоняемое на фракции 1—7 обычным методом анализа нефтей, применяемым Горным Бюро, а керосин — это дистиллят, содержащийся во фракциях 8—12. На рис. 1 и 2 приведен состав лигроинов и керосинов некоторых нефтей. Здесь выделены следующие группы углеводородов.

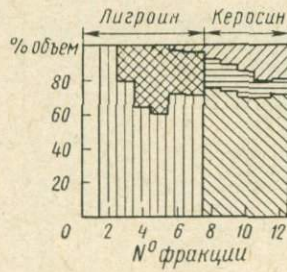
1. Содержание ароматических углеводородов (в % объем.) как в лигроине, так и в керосине. Оно определяется по методу удельной



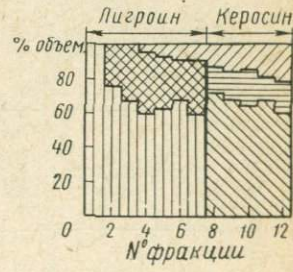
а



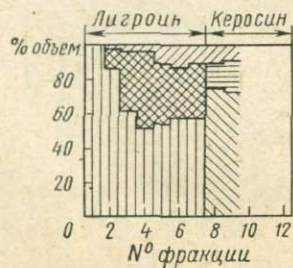
б



в



г



д



е



ж



з

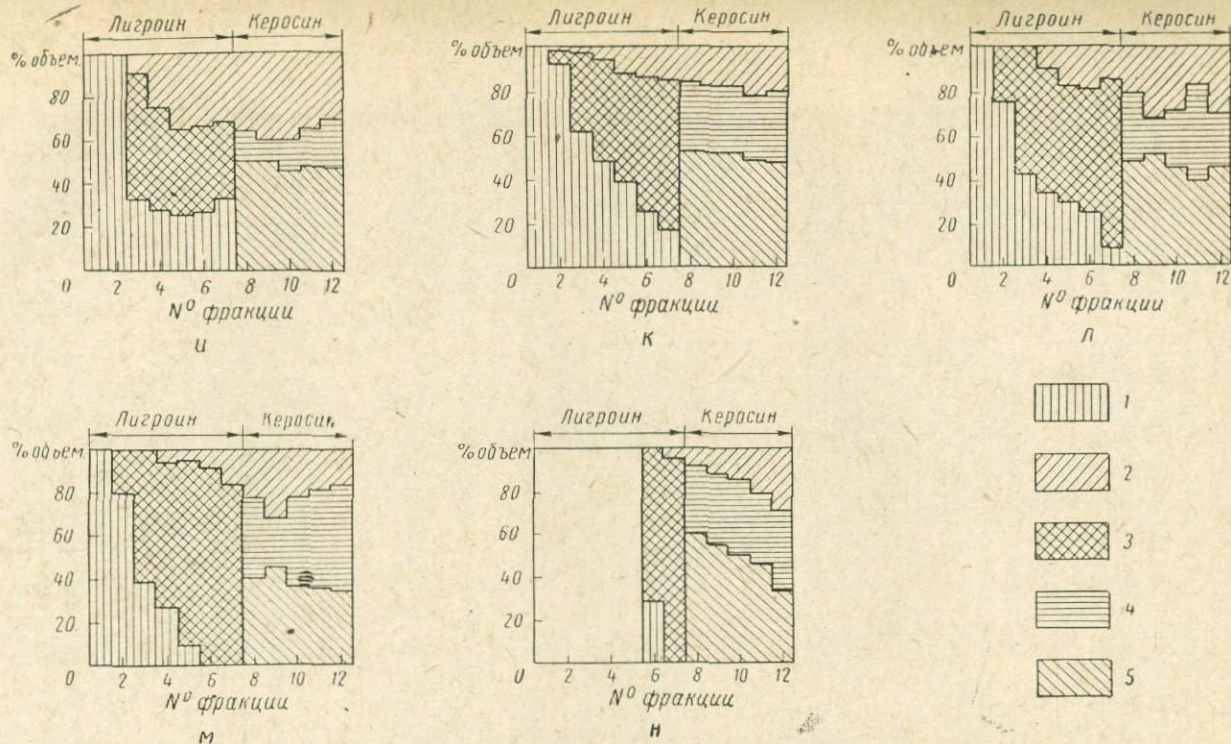


Рис. 1. Диаграммы состава низкосернистых нефтей (в % объем.).

а — нефть А, Фаскен, шт. Техас; б — нефть В, Бэглий, шт. Нью-Мексико; в — нефть С, Майнес, Индонезия; г — нефть Д, Коконин, шт. Мичиган; д — нефть Е, Брэдфорд, шт. Пенсильвания; е — нефть F, Бивер Лодж, шт. Северная Дакота; жс — нефть G, Чарентон, шт. Луизиана; з — нефть H, Гейдан, шт. Луизиана; и — нефть I, Конроз, шт. Техас; к — нефть K, Мейн Пасс, шт. Луизиана; л — нефть L, Коулинга Ноуз, шт. Калифорния; м — нефть M, Хастинг, шт. Техас; н — нефть N, Саут Пасс, шт. Луизиана.  
Углеводороды: 1 — парафиновые, 2 — ароматические, 3 — нафтеновые; 4 — нафтеновые кольца; 5 — парафиновые цепи.

дисперсии, описанному Х. Смитом и Дж. Хейлом (Н. Smith, J. Hale, 1966).

2. Содержание нефтяных углеводородов (в % объем.) в лигроине. Оно рассчитывается по плотности парафино-нафтенной части каждой фракции (с учетом корректировки этой плотности на присутствие ароматических углеводородов) с использованием новых величин, полученных на специально подготовленной диаграмме удельная преломляющая способность — плотность (Н. Smith, J. Hale, 1966).

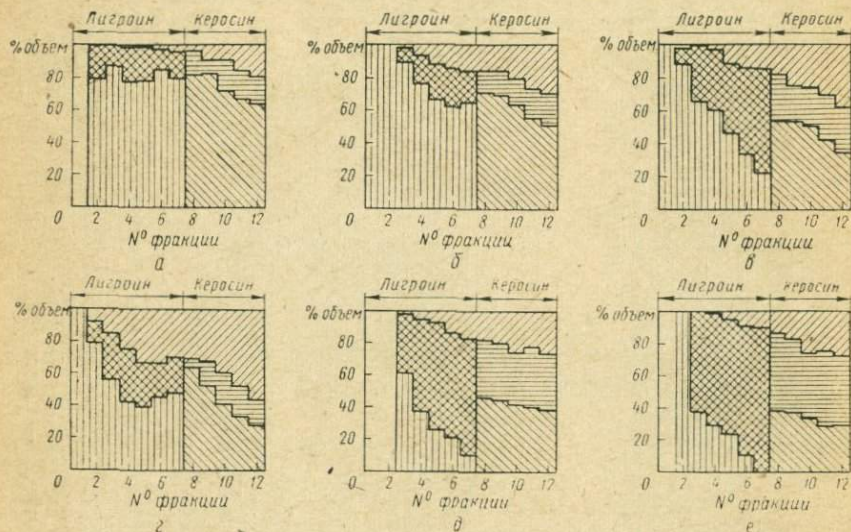


Рис. 2. Диаграммы состава высокосернистых нефтей (в % объем.).

а — нефть OS, Лисбон, шт. Луизиана; б — нефть PS, Бурган, Кувейт; в — нефть QS, Хоббс, Нью-Мексико; г — нефть RS, Ли Харрисон, шт. Техас; д — нефть TS, Ричфилд, шт. Калифорния; е — нефть US, Уилмингтон, шт. Калифорния.

Условные обозначения 1—5 см. на рис. 1.

3. Содержание (в % объем.) парафиновых углеводородов в лигроине. Оно представляет разницу между 100% объем. и суммой содержания (в % объем.) ароматических и нефтяных углеводородов.

4. Содержание (в % объем.) парафино-нафтяных углеводородов в керосинах. Оно представляет разницу между 100% объем. и содержанием (в % объем.) ароматических углеводородов в керосине.

5. Содержание (в % вес.) нефтяных колец в парафино-нафтенной части керосинов. Оно вычисляется по плотности парафино-нафтенной части, причем сначала вычисляется величина индекса корреляции, а затем по графику зависимости индекса корреляции парафино-нафтяных смесей от содержания (в вес. %) нефтяных колец и определяется величина этого содержания (Н. Smith, 1952, 1951).

6. Суммарное содержание (в % вес.) парафиновых углеводородов и парафиновых цепей в парафино-нафтенной части керосинов. Это содержание представляет собой разницу между 100% и весовым содержанием (в % вес.) колец.

Полученные таким образом данные наносятся на графики, построенные для каждой нефти, на которых показан состав каждой фракции (в % объем.). Сумма ароматических, нафтенных и парафиновых углеводородов в лигроиных составляет в целом 100% объем. Керосины состоят из ароматических и парафино-нафтенных углеводородов. Содержание парафино-нафтенной части представлено как сумма нафтенных колец и парафиновых цепей (в % вес.). Содержание парафиновых цепей в ароматической фракции не определялось.

### МАЛОСЕРНИСТЫЕ ВЫСОКОПАРАФИНИСТЫЕ НЕФТИ

По-видимому, существует несколько нефтей, похожих на нефть А (нефть месторождения Элленбургер, Фаскен), но для их сравнения нет необходимых данных, так как эти нефти были проанализированы много лет назад и некоторые из характеристик, необходимых для такого сравнения, не определялись.

Нефть из известняков каменноугольного периода палеозоя в Хардстофте (Англия), по-видимому, является более парафинистой, особенно в легкокипящих фракциях. На нефть месторождения Фаскен очень похожи также нефти месторождения Вашингтон в Пенсильвании, нефти, добытые из миссисипских пород палеозоя, нефти из нескольких месторождений Пермского бассейна в Техасе и Нью-Мехико (Мартин, Уоррен, Джордан) из пород формации Симпсон ордовикского возраста палеозоя.

Нефть из месторождения Лисбон в Луизиане является также высокопарафинистой, но в отличие от упомянутых выше нефтей, которые по возрасту относятся к раннему палеозою, добыта из пород формации Смаковер юрского возраста. Было бы интересно определить, могла ли эта нефть — очень легкая (плотностью 55,0° АНИ), содержащая менее 0,10% серы и, следовательно, приближающаяся по свойствам к конденсату, — образоваться в палеозойской породе и мигрировать в породы, в которых она обнаружена. Однако если созревание является также функцией глубины погребения, как предполагал Филиппи (G. Philippi, 1965), тогда лисбонская нефть, возможно, образовалась в юрских отложениях, так как она мигрировала с глубины более 3000 м.

Представляет интерес также и то, что в вышележащем горизонте в Лисбонском месторождении обнаружена еще одна парафинистая нефть (нефть OS), содержание серы в которой составляет 1,33%. Эта нефть обладает свойствами, которые можно было бы ожидать у малосернистой лисбонской нефти после сульфирования. Здесь имеется отличная возможность создать модельную систему лисбонской нефти и некоторых сульфидующих сред и определить, происхо-

дят ли реакции, которые могли привести к образованию высокосернистой нефти.

Рассмотрение нефти месторождения Майнес (рис. 1, в) дает возможность обсудить методы сравнения нефтей. В отличие от предыдущих двух нефтей (рис. 1, а, б) автор не нашел ни одной нефти, которая соответствовала бы нефти этого месторождения. Однако существует несколько нефтей, являющихся в некоторых отношениях близкими. Так, например, в табл. 3 представлены сопоставимые данные по нефтям месторождений Майнес и Бивер Лодж (без нефти) из силурийских отложений палеозойской эры, находящихся в Северной Дакоте. Для этих нефтей имеются результаты анализов, выполненных с помощью газожидкостной хроматографии Р. Мартином и Дж. Уинтерсом (R. Martin, J. Winters, 1933, 1959). Ряд анализов для вышеуказанных нефтей был выполнен также Горным Бюро. Повторные анализы не были сделаны ни Горным Бюро, ни Р. Мартином и Дж. Уинтерсом. Однако предполагается, что образцы достаточно похожи, чтобы подтвердить сделанные сравнения.

На основании индекса корреляции вышеуказанные нефти можно классифицировать совместно, хотя индекс корреляции для лигроина из нефти месторождения Бивер Лодж несколько выше. По методу классификации, предложенной Горным Бюро в 1935 г., оба образца считаются парафиново-парафинового. Однако имеются существенные различия в содержании лигроина и остатка и различия в соотношении содержаниях нафтеновых и ароматических углеводородов в лигроине.

Другой метод сравнения основан на заметном расхождении содержаниях разнообразных углеводородов в нефти. Однако если рассматривать их содержания в лигроине, то можно отметить один и тот же порядок их значений. Исключение составляют повышенные концентрации ароматических углеводородов в лигроине из Бивер Лодж и повышенное содержание нафтеновых углеводородов в лигроине из нефти месторождения Майнес.

Еще при одном методе сравнения используются отношения содержаниях каждого углеводорода к *n*-гексану. Сопоставление позволяет обнаружить заметное сходство этих отношений для месторождений Майнес и Бивер Лодж, за исключением отношения суммы бензола и толуола.

Эти методы сравнения ставят вопрос о критерии сходства для двух нефтей. Так как допускается, что всякая нефть похожа на другую, то необходимо согласиться с фактом равнозначности как содержания, так и состава дистиллята. С другой стороны, два приведенных примера говорят о том, что вследствие сходства парафино-нафтеновых отношений, которое явилось фактически случайным и независимым процессом<sup>1</sup>, большая часть нефти претерпела подобный порядок

<sup>1</sup> В последнем вряд ли можно согласиться с автором. — *Ред.*

## Сравнительные данные по составу лигронов из нефтей месторождений Майнес и Бивер Лодж (слур)

Дистиллят или углеводород	Месторождение Майнес <sup>1</sup>	Месторождение Бивер Лодж <sup>2</sup>
Содержание (в % объем.)		
В нефти:		
лигроина . . . . .	18,6	55,1
остатка . . . . .	37,3	3,1
В лигроине:		
парафиновых углеводородов . . . . .	71,0	75,0
нафтеновых углеводородов . . . . .	27,0	12,0
ароматических углеводородов . . . . .	2,0	13,0
В нефти:		
<i>n</i> -пентана . . . . .	0,54	2,00
<i>n</i> -гексана . . . . .	0,78	2,45
<i>n</i> -гептана . . . . .	0,96	2,70
изопентанов . . . . .	0,41	1,28
изогексанов . . . . .	0,63	1,66
изогептанов . . . . .	0,63	1,49
суммы циклопентана и метилциклопентана . . . . .	0,32	0,75
суммы циклогексана и метилциклогексана . . . . .	0,77	2,10
суммы бензола и толуола . . . . .	0,05	0,93
В лигроине:		
<i>n</i> -пентана . . . . .	2,90	3,63
<i>n</i> -гексана . . . . .	4,20	4,45
<i>n</i> -гептана . . . . .	5,16	4,90
изопентанов . . . . .	2,20	2,32
изогексанов . . . . .	3,39	3,02
изогептанов . . . . .	3,39	2,71
суммы циклопентана и метилциклопентана . . . . .	1,72	1,36
суммы циклогексана и метилциклогексана . . . . .	4,14	3,81
суммы бензола и толуола . . . . .	0,27	1,69
Отношения содержания (в объем. %) углеводородов и <i>n</i> -гексана		
Углеводороды:		
<i>n</i> -пептан . . . . .	0,69	0,82
<i>n</i> -гептан . . . . .	1,23	1,10
изопентаны . . . . .	0,53	0,52
изогексаны . . . . .	0,81	0,68
изогептаны . . . . .	0,83	0,61
циклопентан плюс метилциклопентан . . . . .	0,41	0,31
циклогексан плюс метилциклогексан . . . . .	0,39	0,86
бензол плюс толуол . . . . .	0,06	0,38
Индекс корреляции <sup>3</sup>		
Фракции 4—7 . . . . .	16,0	20,0
Фракции 8—15 . . . . .	23,0	23,0

<sup>1</sup> Данные (в % объем.) Р. Мартина и Дж. Уинтерса (R. Martin, J. Winters, 1933).

<sup>2</sup> Данные (в % объем.) Р. Мартина и Дж. Уинтерса (R. Martin, J. Winters, 1959).

<sup>3</sup> Данные стандартных анализов, выполненных Горным Бюро.

реакций или превращения с образованием ароматических углеводородов. Различия в выходе лигроина для нефтей можно отнести к различной степени развития и интенсивности превращений.

### Малосернистые парафинистые нефти

Лигроины нефтей А (Фаскен), С (Майнес), D (Коколин), Е (Брэдфорд), а также нефти месторождения Бивер Лодж и силурийской нефти шт. Северная Дакота представлены преимущественно парафиновыми углеводородами. В табл. 4, где сравниваются лигроины нефтей, приводятся содержания важных углеводородов, а также отношения содержаний этих углеводородов и *n*-гексана. Вследствие довольно значительных расхождений в содержании лигроинов в нефтях эти отношения представляют несомненный интерес. Для *n*-пентана и *n*-гептана почти всех исследуемых месторождений эти отно-

Таблица 4

Состав лигроинов из нефтей парафинового основания

Углеводороды или смесь их	Лигроин									
	нефти А <sup>1</sup>	нефти С <sup>2</sup>	нефти D <sup>3</sup>	нефти Е <sup>4</sup>	нефти Бивер Лодж <sup>5</sup>	нефти А <sup>1</sup>	нефти С <sup>2</sup>	нефти D <sup>3</sup>	нефти Е <sup>4</sup>	нефти Бивер Лодж <sup>5</sup>
	Содержание (в % объем.)					Отношение содержаний (в % объем.) углеводородов и <i>n</i> -гексана				
<i>n</i> -Пентан . . . . .	1,57	0,54	1,27	—	2,00	0,52	0,69	0,61	—	0,82
<i>n</i> -Гексан . . . . .	3,00	0,78	2,07	1,80	2,45	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<i>n</i> -Гептан . . . . .	4,43	0,96	2,46	2,19	2,70	1,48	1,23	1,19	1,22	1,10
Изопентаны . . . . .	0,39	0,41	0,24	—	1,28	0,13	0,53	0,12	—	0,52
Изогексаны . . . . .	0,78	0,63	0,35	1,87	1,66	0,26	0,81	0,17	1,04	0,68
Изогептаны . . . . .	0,87	0,65	0,39	2,34	1,49	0,29	0,83	0,19	1,30	0,61
Циклопентан плюс метилциклопентан . . . . .	0,30	0,32	0,39	0,53	0,75	0,10	0,41	0,19	0,30	0,31
Циклогексан плюс метилциклогексан . . . . .	1,17	0,77	0,92	2,34	2,10	0,39	0,99	0,44	1,30	0,86
Бензол плюс толуол . . . . .	0,19	0,05	0,45	0,53	0,93	0,06	0,06	0,22	0,29	0,38
	Индекс корреляции <sup>6</sup>									
Фракции 4—7 . . . . .	10,00	16,00	18,00	22,00	17,00					
Фракции 8—15 . . . . .	20,00	23,00	32,00	23,00	21,00					

1 Неопубликованные данные Горного Бюро.

2 Данные по R. Martin, J. Winters, 1933.

3 Данные по R. Martin, J. Winters, 1963.

4 Данные по A. Forziati and oth., 1944.

5 Данные по R. Martin, J. Winters, 1959.

6 Данные Горного Бюро.

шения по существу постоянны. Нефти месторождений Фаскен и Коколин характеризуются самыми низкими значениями отношений содержаний изопарафинов, циклопентана и циклогексана к содержанию *n*-гексана. Для всех ароматических углеводородов эти отношения низкие.

Нефти месторождений Майнес, Брэдфорд и Бивер Лодж являются типичными представителями нефтей с высоким содержанием изопарафинов и нафтенов, поэтому для пяти рассматриваемых нефтей, по-видимому, существует корреляция между содержанием изопарафинов и нафтенов. Этот факт будет обсуждаться после того, как появятся дополнительные данные.

Для данных пяти нефтей отношение содержаний *n*-гептана и *n*-гексана постоянно больше единицы; для нефтей с повышенным содержанием нафтеновых углеводородов эта закономерность проявляется не всегда, но довольно часто. Все вышеуказанные нефти, кроме нефти из месторождения Майнес, залегают в отложениях девона или в породах более древнего возраста. Автор считает, что сходство этих отношений обусловлено близостью исходного материала и фациальных условий, которые в конечном счете привели к близкому по характеру протекания превращению. Тип обнаруженных углеводородов, по-видимому, указывает на термический крекинг при низкой температуре в течение длительного периода времени.

Все эти нефти обычно классифицировались как парафино-парафинового основания, кроме нефти из месторождения Коколин, которая является парафино-промежуточного основания. Причина промежуточных свойств более тяжелых фракций, по-видимому, заключается в быстром увеличении содержания ароматических углеводородов с повышением точки кипения; во фракции 12 из нефти месторождения Бэгли содержится только 10% ароматических углеводородов, тогда как в нефти месторождения Коколин 22%.

### Малосернистые нефти с высоким содержанием нафтеновых и ароматических углеводородов

Нефть I (Конроэ) характеризуется высоким содержанием ароматики, но, как видно из табл. 5, существуют и другие нефти, близкие к нефти I по содержанию ароматики. Имеются подробные анализы лигроинов из нефтей месторождений Мэлджамар и Конроэ (табл. 6). Для сравнения в табл. 6 включены также нефть M с очень высоким содержанием нафтеновых углеводородов (месторождение Хастингс) и нефть A с повышенным содержанием парафиновых углеводородов (месторождение Фаскен), а также парафинистая нефть F (месторождение Бивер Лодж), имеющая необычно высокое содержание ароматических углеводородов.

Все эти нефти, за исключением нефти из Хастингса, характеризуются приблизительно одинаковым содержанием лигроинов, что позволяет произвести непосредственное сопоставление количественного состава их. Можно распределить их в порядке убывающей

## Содержание углеводов в лигроиных пяти нефтей

Месторождение (штат)	Углеводороды (в % объем.)		
	парафиновые	нафтеновые	ароматические
Кроули (Сев. Луизиана) . . . . .	47	30	23
Хэбберри (Зап. Луизиана) . . . . .	39	36	25
Мэлджамар (Нью-Мексико) . . . . .	53	27	20
Конроэ (Техас) . . . . .	34	41	25
Хелен Гелке (Техас) . . . . .	49	26	25

Таблица 6

## Состав лигроинов из нескольких типов нефти

Углеводороды или смесь их	Лигроин									
	нефти А <sup>1</sup> (орловик)	нефти F <sup>2</sup> (дефон)	нефти Мэл- джамар (пермь)	нефти М <sup>3</sup> (третичная)	нефти I <sup>4</sup> (третичная)	нефти А <sup>1</sup> (орловик)	нефти F <sup>2</sup> (дефон)	нефти Мэлджа- мар (пермь)	нефти М <sup>3</sup> (третичная)	нефти I <sup>4</sup> (третичная)
	Содержание (в % объем.)					Отношения содержаний (в % объем.) углеводородов и <i>n</i> -гексана				
<i>n</i> -Пентан . . . . .	1,57	1,13	0,85	0,70	—	0,52	0,73	0,84	1,40	—
<i>n</i> -Гексан . . . . .	3,00	1,55	1,01	0,50	0,70	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<i>n</i> -Гептан . . . . .	4,43	2,16	0,98	0,28	0,75	1,48	1,39	0,97	0,56	1,07
Изопентаны . . . . .	0,39	0,65	0,53	0,75	—	0,13	0,42	0,52	1,50	—
Изогексаны . . . . .	0,78	1,23	1,15	0,84	0,75	0,26	0,79	1,14	1,68	1,07
Изогептаны . . . . .	0,87	1,65	1,06	0,72	0,68	0,29	1,06	1,05	1,44	0,97
Циклопентан плюс метилциклопентан . . . . .	0,30	1,29	0,94	1,40	0,81	0,10	0,83	0,93	2,80	1,16
Циклогексан плюс метилциклогексан . . . . .	1,17	3,28	3,22	2,57	3,53	0,39	2,12	3,19	5,14	5,04
Бензол плюс толуол . . . . .	0,19	1,92	4,02	0,21	2,14	0,06	1,24	3,97	0,42	3,06

<sup>1</sup> Неопубликованные данные Горного Бюро.

<sup>2</sup> Данные по R. Martin, J. Winters, 1963.

<sup>3</sup> Данные по R. Martin, J. Winters, 1959.

<sup>4</sup> Данные по H. Smith, H. Rall, 1953.

парафинистости: Фаскен, Бивер Лодж, Мэлджамар, Хастингс, Конроэ. Аналогично нефти располагаются в порядке уменьшения геологического возраста.

По содержанию ароматических углеводородов в лигроине нефти разделяются на три определенных типа: 1) парафиново-нафтенная

нефть Бивер Лодж, в лигроине которой сумма бензола и толуола составляет почти 2%, а отношение их содержания к содержанию *n*-гексана равно 1,24; 2) нефть Мэлджамар с менее парафиновым, но более нафтеновым лигроином и с отношением содержания бензол + толуол к содержанию *n*-гексана, равным 3,97; 3) нефть Конроэ с низким содержанием парафиновых и высоким содержанием нафтеновых углеводородов, с отношением содержания бензол + толуол к содержанию *n*-гексана, составляющим 3,06. Нефть из Хастингса имеет по существу нафтеновый характер, отношение суммы содержаний циклогексана и метилциклогексана к содержанию *n*-гексана равно 5,14, а суммы бензола и толуола — 0,42. Отношение содержаний бензол + толуол и *n*-гексан нефти Фаскена составляет только 0,06.

Нефти Хастингса и, до некоторой степени, Мэлджамара и Конроэ отличаются сравнительно большими значениями отношений изопарафинов и *n*-гексана. В литературе имеются данные, указывающие на другие нефти, в которых содержания изопарафинов в бензиновой фракции превышают обычные нормы. Нефти из месторождений Уинклер (A. Forziati and oth., 1944) и Ейте в Техасе (H. Smith, H. Rall, 1953) и из месторождения Моньюмент из Нью-Мексико (H. Smith, H. Rall, 1953) являются уникальными по высокому содержанию в них изопарафинов.

Кроме нефтей М (Хастингс) и N (Саут Пасс) существуют другие нефти с очень высоким содержанием нафтеновых углеводородов. Некоторые из них представлены в табл. 7.

Таблица 7

Содержание углеводородов в лигроинах из некоторых нафтеновых нефтей

Месторождение (страна)	Углеводороды (в % объем.)		
	парафиновые	нафтеновые	ароматические
Эмilia (США) . . . . .	10	84	6
Боулинг (США) . . . . .	19	72	9
Синтон (США) . . . . .	11	76	13
Бинагады, Баку (СССР) <sup>1</sup> . . . . .	23	64	13
Остров Сахалин (СССР) <sup>1</sup> . . . . .	20	75	5

<sup>1</sup> Kraemer and Lane, 1937; Hobson, 1938; Velikovsky, 1938.

В табл. 8 представлены данные по составу лигроинов из нефтей 11 месторождений.

Подробные данные о составе углеводородов с числом атомов С в молекуле от 1 до 7 приведены в табл. 8. Нефти в табл. 8 расположены в порядке уменьшения геологического возраста. Трудность классифицирования нефтей (так как по системе Горного Бюро 1935 г.

## Состав лигроинов из 11 нефтей

Углеводороды или смесь их	Понка Сити <sup>1</sup> (ордовик)	Уэст-Эдмонд <sup>2</sup> (девон)	Редутер <sup>1</sup> (девон)	Бивер-Лодж <sup>1</sup> (миссисипский)	КМА <sup>2</sup> (пенсиль- ванский)	Норт-Смайер <sup>1</sup> (пенсильвал- ский)	Ист-Техас <sup>2</sup> (мел)	Суонсон-Ривер <sup>1</sup> (третичный)	Сетно <sup>2</sup> (третичный)	Коулинг <sup>2</sup> (третичный)	Ваха <sup>1</sup> (третичный)
---------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	---	--	---	------------------------------	---	-----------------------------------	-------------------------------------	----------------------------------

## Содержание в нефти (в % объем.)

<i>n</i> -Пентан . . . . .	1,38	—	1,58	1,13	—	2,16	—	0,85	—	—	0,21
<i>n</i> -Гексан . . . . .	1,97	1,76	1,14	1,55	1,85	1,55	1,07	0,91	0,88	0,57	0,11
<i>n</i> -Гептан . . . . .	2,21	1,74	1,04	2,16	1,64	1,34	0,62	0,98	0,79	0,44	0,08
Изопентаны . . . . .	0,67	—	1,31	0,65	—	1,72	—	1,66	—	—	0,57
Изогексаны . . . . .	0,53	1,01	1,45	1,23	1,46	2,59	0,99	1,08	0,85	0,75	0,78
Изогептаны . . . . .	1,48	1,38	1,04	1,65	1,53	2,01	0,97	1,63	0,87	0,68	0,77
Циклопентан плюс метилциклопентан	1,32	0,52	1,19	1,29	1,27	2,70	0,87	1,35	0,73	0,89	0,28
Циклогексан плюс метилциклогексан	2,37	1,60	1,35	3,28	2,47	3,00	1,66	2,43	3,09	1,63	0,46
Бензол плюс толуол . . . . .	0,54	0,42	0,28	1,92	0,46	0,66	0,37	0,40	1,16	0,77	0,11

Отношения содержаний (в % объем.) углеводородов  
к содержанию *n*-гексана

<i>n</i> -Пентан . . . . .	0,70	—	1,39	0,73	—	1,39	—	0,93	—	—	1,90
<i>n</i> -Гексан . . . . .	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
<i>n</i> -Гептан . . . . .	1,11	0,99	0,91	1,39	0,89	0,87	0,58	1,18	0,90	0,77	0,73
Изопентаны . . . . .	0,34	—	1,15	0,42	—	1,12	—	1,81	—	—	5,19
Изогексаны . . . . .	0,77	0,57	1,27	0,79	0,79	1,67	0,92	1,19	0,97	1,32	7,09
Изогептаны . . . . .	0,75	0,78	0,91	1,06	0,83	1,30	0,91	1,79	0,99	1,19	7,00
Циклопентан плюс метилциклопентан	0,67	0,30	1,05	0,83	0,69	1,74	0,81	1,48	0,83	1,56	2,54
Циклогексан плюс метилциклогексан	1,20	0,91	1,18	2,12	1,33	1,94	1,55	2,67	3,51	2,86	4,18
Бензол плюс толуол . . . . .	0,27	0,24	0,47	1,24	0,25	0,43	0,35	0,44	1,32	1,35	1,00

<sup>1</sup> Данные по R. Martin and oth., 1963.<sup>2</sup> Данные по H. Smith, H. Rall, 1953.

все они — промежуточно-промежуточные) обуславливается широкими пределами содержания перечисленных углеводородов, а также большой разницей отношений содержаний этих углеводородов к содержанию *n*-гексана. Интересно, что для восьми нефтей это отношение меньше единицы, тогда как для парафиновых нефтей всегда больше единицы.

Еще одним интересным фактом является общее возрастание величины отношений содержаний суммы циклопентанов и циклогексана к содержанию *n*-гексана с уменьшением геологического возраста. По существу это действительно и для циклогексанов. Выявляется также закономерность и в содержании различных углеводородов: для нефтей мелового возраста и моложе (последние пять нефтей) содержание почти всех углеводородов, кроме содержания их для нефти Суонсон Ривер, меньше единицы; наоборот, для первых шести нефтей пенсильванского возраста и старше содержание почти всех углеводородов (кроме содержания бензола и толуола) больше единицы. Это соответствует полученным ранее данным, что содержание лигроина повышается с увеличением возраста нефтей.

## АРОМАТИЧЕСКИЕ И НАФТЕНОВЫЕ ПРОФИЛИ

Сопоставление нефтей могут обеспечить только что обсужденные данные и дополнительные данные, представленные графически с помощью кривых, называемых ароматическими и нафтеновыми профилями, которые получают следующим образом.

*Ароматический профиль* представляет графическое изображение содержания ароматических углеводородов (в % объем.), определенного ранее описанным способом, для каждой фракции 2—12.

*Нафтеновый профиль* представляет графическое изображение индекса корреляции для парафино-нафтеновой части каждой фракции 2—12. Этот график строится по удельному весу парафино-нафтеновой части, рассчитанному по ранее описанному методу и предназначенному для определения индекса корреляции по таблицам или уравнению (H. Smith, 1940). Парафино-нафтеновая часть является до известной степени двухкомпонентной системой, в которой индекс *n*-парафинов равен нулю и изопарафинов — приблизительно пяти, в то время как значение индекса нафтенов в лигроине колеблется в пределах 30—50. Следовательно, индекс корреляции дает вполне приемлемое представление о содержании нафтенов.

## Малосернистые нефти

На рис. 3 приведены ароматические профили для всех низкосернистых нефтей. На них показаны такие же отклонения, как и на графиках состава, но сравнивать их несколько легче. Кроме нефти N (Саут Пассе), все нефти, содержание ароматических углеводородов в лигроине которых составляет менее 10%, приведены на рис. 3, а.

В табл. 9 даны фракции перегонки, в которых предполагается присутствие некоторых углеводородов, если бы не происходило образования азеотропных смесей. Это условие не всегда полностью выдерживается, как, например, в случае возникновения азеотропной смеси бензол/*n*-гексан при 68,5° С.

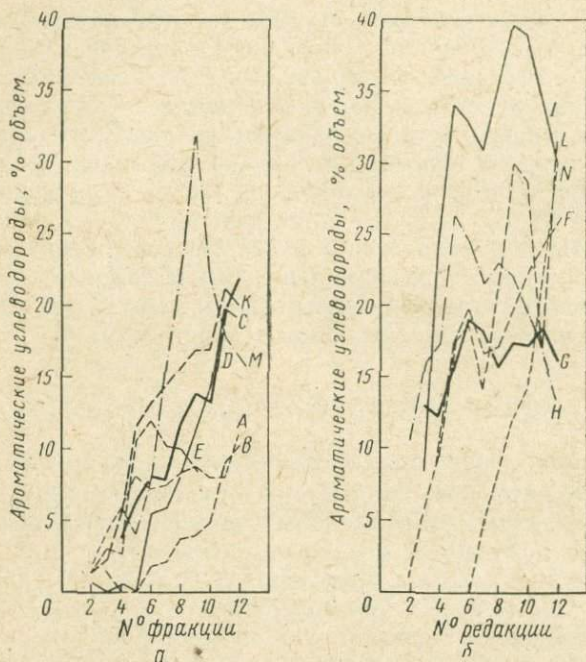


Рис. 3. Ароматические профили для низкосернистых нефтей.  
Нефти: *a* — А, В, С, D, E, K, M; *б* — F, G, H, I, L, N.

Таблица 9

Фракции, в которых, возможно, сконцентрированы некоторые углеводороды

Фракция	Ароматические углеводороды	Нафтеновые углеводороды
2	Бензол	Циклопентан
3	»	Метилциклопентан <sup>1</sup> ; циклогексан; диметилциклопентан
4	Толуол <sup>1</sup>	Этилциклопентан; метилциклогексан
5	Этилбензол; ксилолы <sup>1</sup>	<i>n</i> -Пропилциклопентан; изопропилциклопентан; метилэтилциклопентан; триметилциклопентан; этилциклогексан; диметилциклогексан
5	Бутилбензолы; триметилбензол <sup>1</sup> ; другие алкилбензолы	C <sub>9</sub> — алкилциклопентан; C <sub>8</sub> — алкилциклогексан

<sup>1</sup> Это соединение обычно присутствует в больших количествах, чем другие.

Некоторые пики в ароматических и нафтеновых профилях можно отнести за счет различных степеней вероятности. Ни для одной из низкосернистых нефтей на рис. 3, а, за исключением нефти Е из Брэдфорда, не заметно какого-либо повышения содержания ароматических углеводородов в отличие от нефтей на рис. 3, б (кроме нефти

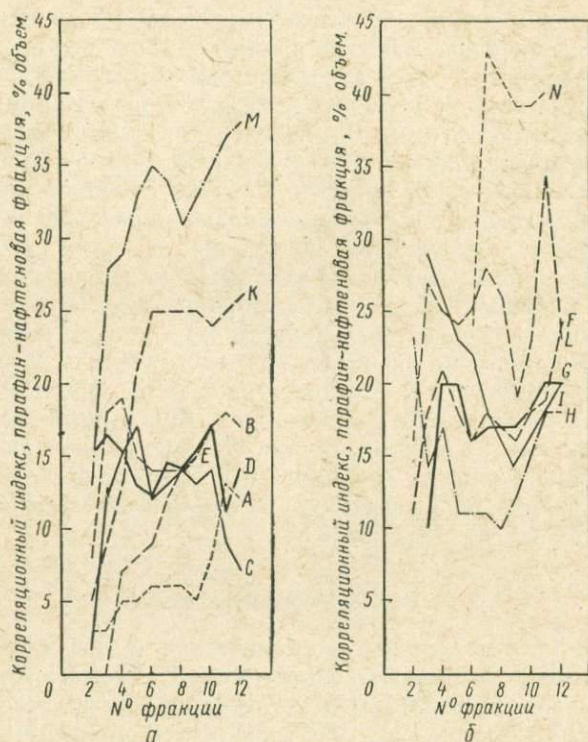


Рис. 4. Нафтеновые профили для низкосернистых нефтей.  
 Нефти: а — А, В, С, D, Е, К, М; б — F, G, H, I, L, N.

N). Содержание ароматических углеводородов в нефти из Брэдфорда невысокое, но при наличии низкого профиля, обозначающего высокое содержание парафиновых углеводородов, пик концентрации может сделаться заметным. Как и для фракции б, по-видимому, он характерен для триметилбензола и, что наиболее вероятно, для его 1,2,4-представителя, так как последний часто является преобладающим изомером.

На профилях рис. 3, б обращают на себя внимание два пика во фракции 5 для нефтей Н (Гейдан) и I (Конроэ). Эти максимумы обусловлены присутствием ксилолов. Кривые показывают высокое

содержание ароматических углеводородов для фракции 4, что объясняется, несомненно, присутствием толуола. Другой ряд максимумов во фракции 6 для нефтей F (Бивер Лодж), G (Чарентон) и L (Коулинга Ноуз) принадлежит триметилбензолам и, вероятно, 1,2,4-изомеру. Это не означает, что триметилбензолы отсутствуют в нефтях H и I, а скорее свидетельствует о том, что в нефтях F, G и L ксилолов присутствует меньше, в результате чего доминируют лишь максимумы для триметилбензолов. Высокое содержание последних наблюдается также в нефтях H и I. Максимумы во фракциях 8 и 9, вероятно, вызваны присутствием нафталина в нефтях Конроэ и Коулинга (рис. 3, б) и в нефтях Хастингса (рис. 3, а). Следует заметить, что содержание моноциклических ароматических углеводородов в нефти M (Хастингс), очевидно, небольшое, по крайней мере до фракции 8.

На рис. 4 представлены нафтеновые профили. Циклопентан, который обычно присутствует во фракции 2, по-видимому, присутствует в большинстве нефтей, но главным образом в нефтях с высоким содержанием ароматических углеводородов (рис. 4, б); метилциклопентан и циклогексан (последний часто присутствует в меньшем количестве) обнаружены во фракции 3 во всех нефтях, кроме нефтей A (Фаскен) и B (Бэглея) и, возможно, нефти K (Мейн Пасс). Метилциклогексан установлен во всех нефтях, кроме нефтей A и B. C<sub>9</sub>-алкилциклогексаны, вероятно, являются преобладающими нафтенowymi углеводородами во фракциях 6 и 7, и, начиная с фракции 7, существенное участие принимают бициклические нафтеновые углеводороды, такие, как декалины.

### Высокосернистые нефти

На рис. 5 представлены ароматические и нафтеновые профили для высокосернистых нефтей. Единственной нефтью с ярко выраженным пиком для ароматических углеводородов является нефть RS (Ли Харрисон). Во всех остальных нефтях, кроме нефти OS (Лисбон), содержание ароматических углеводородов в лигроинах является низким, но резко и непрерывно повышается. Кривая лисбонской нефти не увеличивается почти до фракции 8 из-за высокого содержания парафиновых углеводородов в легком лигроине.

Нафтеновые профили очень разнообразны. Циклопентан, по-видимому, присутствует в меньших количествах, чем в большинстве низкосернистых нефтей, но присутствие метилциклопентан-циклогексановых смесей во фракции 3, как и метилциклогексана во фракции 4, очевидно. В нефтях TS (Ричфилд) и US (Уилмингтон), по-видимому, содержатся довольно большие количества бициклических и полициклических нафтеновых углеводородов.

Для нафтеновых профилей как мало-, так и высокосернистых нефтей характерна одна очень интересная особенность: во фракции 9, а иногда во фракциях 8 или 10, профильная кривая устремляется вниз или слегка изгибается. Средние температуры кипения этих фракций составляют 205° C — для фракции 8, 231° C — для фрак-

ции 9 и 257° С — для фракции 10, т. е. каждая фракция охватывает область в пределах 40° С. Таким образом, фракции включают в себя изопреноиды 2,6,10-триметилдodeкан с температурой кипения 231° С и 2,6,10-триметилдодекан (фарнезан) с температурой кипения 249° С. Оба эти углеводорода были обнаружены вместе с высококипящими изопреноидами в нескольких нефтях в количествах, превышающих

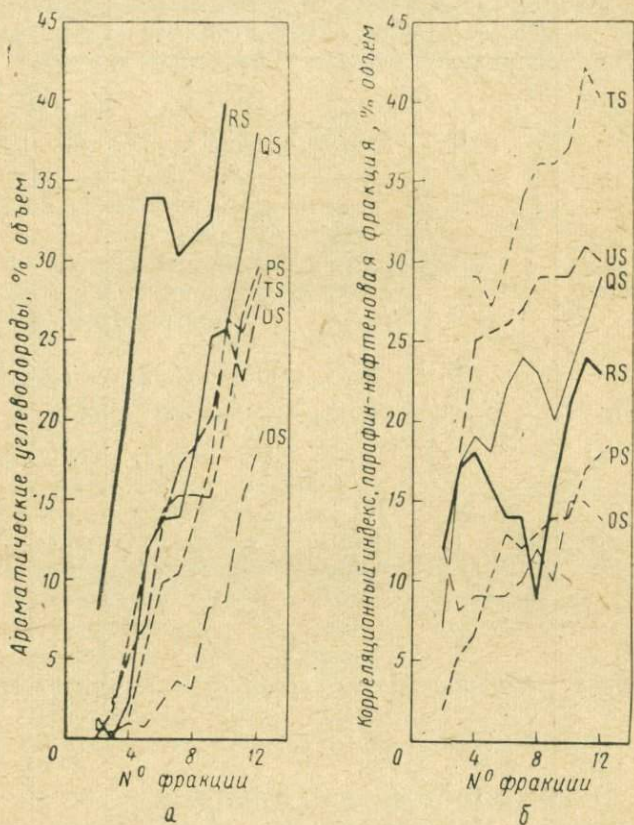


Рис. 5. Ароматические (а) и нафтеновые (б) профили для высосернистых нефтей.

содержание большинства углеводородов. Например, согласно исследованиям Бендорайтиса и его сотрудников (J. VENDORAITIS and oth., 1963), в нефти из Восточного Техаса они присутствуют соответственно в количествах 0,1 и 0,2%.

В табл. 10 приведены данные изопреноидов, обнаруженных в нефти из Восточного Техаса. Эти данные интересно сравнить с нафтеновым профилем для нефти Восточного Техаса (рис. 6). Возможной причиной снижения максимума во фракции 4, вызванного метилциклогексаном, является присутствие указанных выше изопреноидов

## Структура и содержание изопреноидов, выделенных из нефти Восточного Техаса (T. Vendorait is, 1963)

Название углеводорода	Структура углеводорода	Точка кипения, °С	Фракция <sup>1</sup>	Содержание во всей нефти, % вес.
2,6,10-триметилундекан	$\begin{array}{ccccccc} & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & \\ &   & &   & &   & \\ \text{C} & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C} \end{array}$	231	9	0,1
2,6,10-триметилдодекан (фарнезан)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & \\ &   & &   & &   & \\ \text{C} & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C} - \text{C} \end{array}$	249	10	0,2
2,6,10-триметилтридекан	$\begin{array}{ccccccc} & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & \\ &   & &   & &   & \\ \text{C} & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$	270	10, 11	0,2
2,6,10-триметилпентадекан	$\begin{array}{ccccccc} & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & \\ &   & &   & &   & \\ \text{C} & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 - \text{C} - \text{C} \end{array}$	285	11	0,06
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} \\ &   & &   & &   & &   \\ \text{C} & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} - \text{C} \end{array}$	290	11, 12	0,5
2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)	$\begin{array}{ccccccc} & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} \\ &   & &   & &   & &   \\ \text{C} & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$	325	13	0,2
2,6,10,14-тетраметилгептадекан	$\begin{array}{ccccccc} & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} & & \text{C} \\ &   & &   & &   & &   \\ \text{C} & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} & - \text{C}_3 & - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \end{array}$	330	13	0,1
Всего				1,36

<sup>1</sup> Фракции, выделенные при стандартном анализе, в которых наиболее вероятно обнаружение изопреноидов.

в значительном количестве во фракциях 9—12. У этих изопарафинов величина индекса корреляции приблизительно равна нулю, в то время как для нафтенов во фракции 9 она составляет 20—30. Таким образом, присутствие изопреноидов в указанных выше количествах может служить критерием для наблюдаемых минимальных величин. Поскольку удалось установить эту корреляцию, нафтеновые профили нефтей, об исследовании которых говорилось в докладе о Пермском Бассейне (Т. Jones, Н. Smith, 1965), были пересмотрены, и в 90—95% нефтей выявилось уменьшение индекса корреляции для фракции 9 и иногда 8.

Эту особенность, если она подтвердится для других нефтей, можно будет использовать для сравнения нефтей и даже для прослеживания их миграции, так как возможно, что такие соединения могут легко мигрировать с жидкостями и не будут избирательно адсорбироваться породами.

#### УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ЛИГРОИНА

В предыдущем разделе была дана полная характеристика лигроинов и керосинов с некоторой интерпретацией их различий, связанных с углеводородными группами или отдельными углеводородами. Здесь лигроины будут рассматриваться более подробно сначала в целом, а затем по частям в соответствии с температурой кипения. Таким образом, вещества, кипящие до 100° С, между 100 и 150° С, 150 и 200° С, будут обсуждаться отдельно с выделением количественных факторов.

#### ОБЩИЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ФРАКЦИЙ 1—7

Полный состав лигроина из 21 типичной нефти исследовался с привлечением индекса корреляции и с точки зрения содержания в них (в %) ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов. Эти данные представлены в виде графиков на рис. 7.

#### Содержание ароматических углеводородов в лигроинах

Содержание ароматических углеводородов в лигроине низкосернистых нефтей характеризуется следующим образом (рис. 7, а). В нефти А оно равно 6%, падает до 1% в нефти В (Бэглэй, Нью-Мексико), а затем весьма неравномерно повышается до максимума 39% в нефти J (Санга Санга, Борнео). Это повышение соответствует увеличению значений индекса корреляции, но есть предположение,

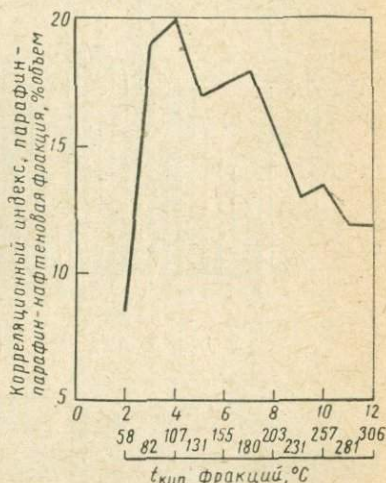


Рис. 6. Нафтенный профиль для нефти Восточного Техаса.

что нефтени тоже оказывают влияние на эти значения индекса корреляции. После максимума содержание ароматических углеводородов уменьшается до 10%, и последние четыре нефти характеризуются низким содержанием ароматических углеводородов, но высоким значением индекса корреляции, указывающим на повышенное содержание нефтяных углеводородов.

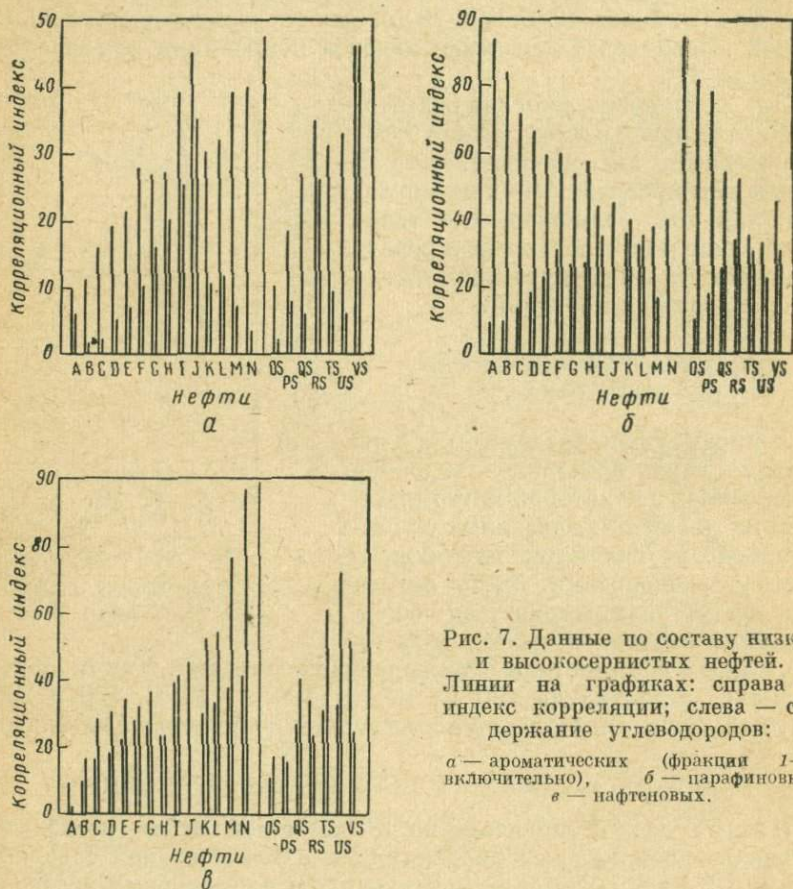


Рис. 7. Данные по составу низко- и высокосернистых нефтей. Линии на графиках: справа — индекс корреляции; слева — содержание углеводородов:

а — ароматических (фракции 1—7 включительно), б — парафиновых, в — нефтяных.

Из высокосернистых нефтей высоким содержанием ароматических углеводородов характеризуются только две: нефти RS и VS (Ли Харрисон, Техас; Чусовское месторождение, СССР). На основании индекса корреляции можно сделать заключение, что нефти OS и PS (Лисбон, Луизиана; Бурган, Кувейт), возможно, содержат преимущественно парафиновые углеводороды, нефти TS и US, как упоминалось ранее, — нефтяные углеводороды, в нефти QS (Хоббс, Нью-Мексико), по-видимому, тоже преобладают нефтяные углеводороды, но, как видно из рис. 7, б, в, в лигроине этой нефти в значительном количестве содержатся также парафиновые углеводороды.

## Анализ распределения содержания ароматических углеводородов

Анализ распределения содержания ароматических углеводородов в лигроинах 283 нефтей был сделан на той же геологической основе, какая применялась ранее для выяснения распределения содержания лигроина. Гистограмма рис. 8 позволяет сделать следующие выводы.

1. Все молодые третичные нефти содержат ароматические углеводороды, и их содержание (в %) весьма равномерно распределено по всему ряду, включая содержание  $>20\%$ .

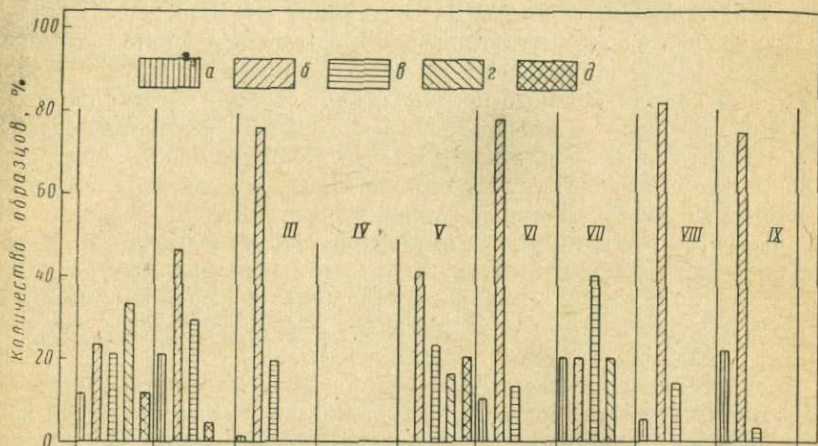


Рис. 8. Распределение ароматических углеводородов в лигроине нефтей разного возраста.

I — третичного (61 образец); II — мелового (24); III — юрского (16); IV — триасового (нет); V — пермского (83); VI — пенсильванского (40); VII — миссисипского (5); VIII — силуро-девонского (22); IX — кембро-ордовикского (32).

Содержание ароматических углеводородов (в %): а — 0—5; б — 6—10; в — 11—15; г — 15—20; д —  $>20$ .

2. В более древних нефтях мелового возраста содержание ароматических углеводородов редко превышает 15%, большей частью составляет 6—10%.

3. Содержание ароматических углеводородов в юрских нефтях обычно составляет 6—10%; гораздо меньшая часть нефтей содержит 11—15%.

4. Образцы триасовых нефтей не изучались.

5. В нефтях пермского возраста не обнаружено ароматических углеводородов в интервале содержания их 0—5%, около 40% нефтей содержат эти углеводороды в количестве 6—10% и около 20% нефтей — в большем количестве, включая содержание их больше 20%.

6. Содержание ароматических углеводородов в большинстве пенсильванских, силуро-девонских и кембро-ордовикских нефтей находится в пределах 6—10%.

7. Пяти миссисипских образцов оказалось слишком мало для получения достоверных результатов.

На основании экспериментальных данных, по-видимому, можно сделать общие заключения.

1. Наибольшим содержанием ароматических углеводородов характеризуются лигроины из третичных и пермских нефтей, если не считать пермских нефтей.

2. Нефти пермского возраста из Пермского бассейна в Западном Техасе и Нью-Мексико являются единственными в своем роде по высокому содержанию ароматических углеводородов в лигроинах.

3. По-видимому, предполагаемое обычное содержание ароматических углеводородов в лигроине составляет 6—10%.

Прежде чем сделать правильные выводы относительно распределения содержаний ароматических углеводородов, следует провести некоторые дополнительные исследования. Нужно расширить подбор образцов, которые охватывали бы все геологические периоды. Следует ответить на вопрос, почему в более молодых нефтях содержится больше ароматических углеводородов. Вызвано ли это различиями в свойствах первоначальных исходных материалов, особенностями превращений, разными условиями аккумуляции и миграции, адсорбцией или всеми этими причинами вместе? В конце концов должно появиться внушающее доверие объяснение механизма образования богатых ароматическими соединениями высокосернистых пермских нефтей Западного Техаса и Нью-Мексико.

Предлагаемый нами метод изучения распределения содержания предоставляет возможности для изучения взаимосвязи состава нефти и геологических условий, в которых она обнаружена. Таким способом можно было бы изучить много свойств и, вероятно, разработать некоторые основные концепции.

### Содержание парафиновых углеводородов в лигроинах

Содержание парафиновых углеводородов (рис. 7, б) с 93% для нефти А (Фаскен, Техас) снижается с небольшими перерывами до минимума — 7% для нефти М (Хастингс, Техас). Данные для нефти J (Санга Санга, Борнео) отсутствуют, а в нефти N не содержится лигроина с полными температурными пределами кипения; дистиллят, кипящий до 150° С, полностью отсутствует, и в нем обычно преобладают парафиновые углеводороды. Можно видеть, что с уменьшением содержания парафиновых углеводородов и соответствующим увеличением содержания циклических углеводородов значения индекса корреляции возрастают.

Парафиновые компоненты лигроина для высокосернистых нефтей OS и PS (Лисбон, Луизиана; Бурган, Кувейт) выявляются сразу, как и низкое содержание парафиновых углеводородов для нефтей TS, US и VS (Ричфилд, Калифорния; Уилмингтон, Калифорния; Чусовское месторождение, СССР). Как уже упоминалось, в нефти QS (Хоббс, Нью-Мексико) содержится значительное количество парафиновых углеводородов — 54%, в нефти RS (Ли Харрисон) — 50%; в нефти QS следующими доминирующими углеводородами являются нафтеновые, а в нефти RS — ароматические.

## Содержание нефтяных углеводородов в лигроине

В нефти А (Фаскен, Техас) нефтяные углеводороды почти отсутствуют (1%), в нефти В (Бэглэй, Нью-Мексико) их количество увеличивается до 16%, а затем возрастает, исключая нефть Н (Гейдан, Луизиана) до максимума 97% в нефти N (Саут Пасс, Луизиана).

Таким образом, по-видимому, парафиновые и нефтяные углеводороды могут содержаться в количестве от нуля до 100%, взаимозаменяя друг друга, тогда как ароматические углеводороды в большинстве нефтей в различной степени замещают первые или вторые.

Из высокосернистых нефтей выделяются лигроины нефтей QS, TS и US. Нефть QS (Хоббс, Нью-Мексико) содержит поддающиеся оценке количества нефтяных углеводородов, а в лигроинах нефтей TS и US (Ричфилд и Уилмингтон, Калифорния) их содержание уже значительное.

### Тройная диаграмма состава лигроинов

Только что обсужденные данные обобщены на рис. 9 — тройной диаграмме, показывающей содержание парафиновых, нефтяных и ароматических углеводородов (в %). Ясно видны широкие пределы

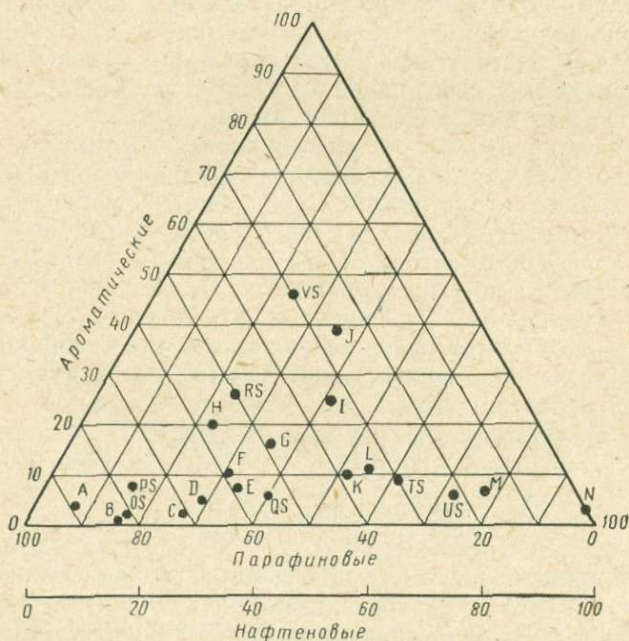


Рис. 9. Тройная диаграмма содержания парафиновых, нефтяных и ароматических углеводородов в лигроинах (в % объем.).

содержания парафино-нафтеновых углеводородов и довольно ограниченные — ароматических. Содержание ароматических углеводородов в большинстве лигроинов составляет 10% или меньше. Это свидетельствует о том, что при обычных процессах накопления остатков органических веществ и их последующего превращения и аккумуляции в виде нефти ароматические углеводороды в лигроине содержатся в количестве только около 10% или менее. Отклонения от обычных состава исходного материала или фациальных условий или того и другого могут привести к увеличению содержаний ароматических углеводородов.

#### ПОДРОБНЫЕ ДАННЫЕ ОБ УГЛЕВОДОРОДНОМ СОСТАВЕ ЛИГРОИНОВ

Данные по составу индивидуальных углеводородов, выкипающих до 200° С, приведены в табл. 11, 13, 15 и 16. В каждой из этих таблиц помещены углеводороды, которые были идентифицированы в нефти в соответствующих пределах кипения. В ряде случаев имеет место частичное совпадение числа атомов углерода в отдельных углеводородных соединениях вследствие различий точек кипения из-за изменений в структуре при том же числе атомов углерода.

Данные раздела А в табл. 13, 15, 16 взяты полностью из публикаций США; в табл. 11 использованы данные из Нидерландов. Разделы В и R в этих таблицах целиком основаны на данных из советской литературы. Каждый раздел состоит из четырех колонок: минимальные и максимальные определенные значения, расчетное среднее значение для каждого углеводорода и величина отношения среднего значения каждого углеводорода и среднего значения одного углеводорода, взятого по выбору из раздела.

Использование отношений вместо непосредственного сравнения необходимо, так как среди большинства советских данных приводится только содержание дистиллята (в % вес.), однако отсутствуют данные о плотности нефти или содержании части нефти (в %), представленной дистиллятом. Без этих данных нельзя рассчитать содержание нефти в объемных процентах. Отношение весового содержания индивидуального углеводорода к *n*-гексану дает некоторую основу для сравнения, хотя полученная величина не является строго идентичной объемному содержанию. Рассмотрим к примеру следующие соотношения:

$$\frac{\text{2-метилгексан (\% объем.)}}{\text{n-гексан (\% объем.)}} = \frac{0,40}{1,37} = 0,292,$$

$$\frac{\text{2-метилгексан (\% вес.)}}{\text{n-гексан (\% вес.)}} = \frac{0,31}{1,03} = 0,301.$$

Ввиду неточности аналитических данных разница незначительна. Минимальные и максимальные значения дают представления о пределах. Среднее значение является нормой или указателем, поэтому значительные отклонения от него в различных нефтях, особенно для углеводородов одного и того же класса, например *n*-гексана и *n*-гептана, показывают нефти, которые, возможно, стоило бы изучать

подробнее, причем изучение геологической истории и фациальных условий могло бы пролить свет на данный вопрос. Разумеется, указанное среднее значение не отвечает всей гамме нефтей — об этом свидетельствует широкий диапазон между минимальными и максимальными величинами. В конце каждого раздела имеются дополнительные использованные ссылки, не показанные в таблице.

### Содержание в лигроннах углеводородов C<sub>2</sub> — C<sub>5</sub>

В табл. 11 представлены данные о составе углеводородов от этана до пентана в нефти (в % вес.). Когда анализируют такие летучие углеводороды, всегда возникает проблема отбора проб и такой последующей их подготовки, чтобы летучие материалы сохранились до анализа. Ни в одной из приведенных ссылок не дается никаких указаний относительно мер, предотвращающих такие потери. Следовательно, всегда нужно при выводах, сделанных для этих шести углеводородов, учитывать их летучесть и возможности потерь. Ни в одной из ссылок не приводятся данные по метану.

Таблица 11

Относительное содержание углеводородов C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>, идентифицированных в лигронне при температуре +36 ÷ -86° С

Углеводород	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Относительное содержание (% вес.) в нефти				Количество образцов
			установленное		среднее		
			минимум	максимум	рассчитанное	относительно <i>n</i> -пентана	
Этан . . . . .	2	-86,6	0,004	0,15	0,053	0,047	66
Пропан . . . . .	3	-42,1	0,01	1,64	0,42	0,38	89
Метилпропан . . . . .	4	-11,7	0,001	1,45	0,29	0,26	91
Бутан . . . . .	4	-0,5	0,02	3,27	0,90	0,81	91
Метилбутан . . . . .	5	+27,9	0,06	2,18	0,73	0,66	91
<i>n</i> -Пентан . . . . .	5	+36,1	0,06	2,78	0,11	1,00	90

Средние значения показывают, что содержание *n*-алканов возрастает в следующем порядке: этан — пропан — бутан — пентан. Однако минимальные и максимальные значения охватывают довольно широкие пределы. В некоторых образцах содержание *n*-бутана равно содержанию *n*-пентана или превышает его. Это относится к большинству нефтей из некоторых формаций Канады, поэтому может представлять определенный интерес изучение этого явления для данного района. Предполагается также, что для некоторых нефтей Западного Техаса, возможно, имеет место это обратное соотношение. За некоторым исключением, все нефти, для которых сохраняется аномальное соотношение в содержании *n*-бутана и *n*-пентана, добыты из пород палеозойского возраста.

Содержание метилпропана всегда меньше содержания *n*-бутана и среднее отношение их составляет 1 : 3. И наоборот, существует

только несколько нефтей, содержание метилбутана в которых превышает содержание *n*-пентана; очевидно, этот факт следует считать аномальным. Нефти, имеющие такую зависимость, приведены в табл. 12. Содержание метилбутана и *n*-пентана лишь в отдельных нефтях составляет по 0,02%. Из четырех нефтей, помещенных в табл. 12, три — пермского возраста (Западный Техас). Однако, как видно, эти нефти отличаются. Также для этих нефтей, для которых имеются данные, установлено, что содержание изогексаинов превышает в 2—7 раз содержание *n*-гексана.

Таблица 12

Нефти, в которых содержание метилбутана превышает содержание *n*-пентана

Страна (штат)	Месторождение	Формация	Геологический период
Кувейт	Вафра	Эоценовая (Рэдхью-ма)	Третичный
США, штаты: Техас	Ли Харрисон	Леонард	Пермский
	Хастингс <sup>1</sup>	Фрайо	Третичный
	Саут Хьюстон	»	»
	Саут Уорд	—	Пермский
Вайоминг	Уинклер	Гэдзальюп	»
	Смесь из нефтей Вайоминга <sup>1</sup>	{ Эмбар Тенслип	»
Венесуэла	Лагунильяс	Миоценовая зоценовая	и Третичный

<sup>1</sup> Метилбутан и *n*-пентан составляют соответственно по 0,02% или меньше.

Наконец, из табл. 11 видно, что содержание метилпропана несомненно меньше содержания метилбутана; это же подтверждается индивидуальными анализами; исключение составляет только один образец, но полученный результат, вероятно, является ошибкой эксперимента.

#### Содержание в лигроинах углеводородов C<sub>4</sub> — C<sub>7</sub>

Данные, представленные в табл. 13, охватывают пределы температуры кипения приблизительно от нуля до 100°С и включают углеводороды C<sub>4</sub>—C<sub>7</sub>. Несмотря на то, что приведены установленные минимальные и максимальные и средние минимальные и максимальные значения, представилось возможным провести лишь сопоставление данных по относительному распределению *n*-гексана в алканах и циклоалканах и толуола — в ароматических соединениях.

**Бутаны.** Характер отношения метилпропан/*n*-бутан был достаточно выяснен при обсуждении табл. 11, однако интересно сравнить данные по нефти Баку (раздел В) с данными других советских нефтей (раздел R<sub>1</sub>). По данным для бакинской нефти содержание *n*-бутана значительно меньше приведенного в табл. 11. Это соответствует тому, что большинство бакинских нефтей относительно обеднено легкими фракциями (А. Velikovsky, 1938; А. Крамер, E. Lane, 1937). Следовательно, низкое содержание *n*-бутана является показателем другого типа нефти. Данные табл. 13 (раздел R<sub>1</sub>) тоже показывают

меньшее по сравнению с данными табл. 11 содержание *n*-бутана. По-видимому, эти данные также характеризуют нефть, лишенную легких фракций. Отношение метилпропана и *n*-бутана выражено более резко из-за недостатка *n*-бутана и из-за большего количества изобутана. Такое отношение свидетельствует о том, что низкое содержание *n*-бутана является вполне реальным, поскольку если бы имели место потери легких фракций, то в первую очередь терялся бы метилпропан.

**Пентаны.** Удовлетворительные данные по 2,2-диметилпропану имеются только для нефтей раздела А; данные показывают, что даже максимальное содержание этого углеводорода составляет незначительное количество — около 1% содержания *n*-гексана. По-видимому, те же цифры применимы к нефтям в разделах В и R<sub>1</sub>.

Данные по нефтям в разделах А и R<sub>1</sub> показывают, что содержание метилбутана составляет 65—75% содержания *n*-пентана, а в бакинских нефтях, наоборот, — *n*-пентан составляет 75% от содержания метилбутана. Изучение отдельных анализов бакинской нефти указывает на то, что вышеупомянутой обратной порядок относится к 9 нефтям из 15. Среди гексанов также сохраняется тенденция преобладания соединений с разветвленными цепями. Для тех же самых девяти нефтей, в которых содержание метилбутана превышает содержание *n*-пентана, отношение суммы 2- и 3-метилпентанов к *n*-гексану составляет 2,53 по сравнению с 0,85 для остальных шести нефтей. Это означает, что для указанных двух групп нефтей исходный материал или условия превращения или то и другое вместе, возможно, были различны. Этот факт объясняет вывод А. Великовского о том, что бакинские нефти, хотя и парафинового основания, имеют хорошие октановые числа; по-видимому, этот автор занимался в основном этими изопарафиновыми нефтями.

**Гексаны.** Вообще *n*-гексан является наиболее распространенным углеводородом; за ним следуют метилпропаны и, наконец, диметилбутаны. Однако, как указывалось выше, сумма содержаний метилпентанов превышает более чем вдвое содержание *n*-гексана в девяти бакинских нефтях, а 2- и 3-метилпентаны присутствуют лишь в незначительно отличающихся друг от друга количествах, следовательно, и содержание каждого из них по отдельности, вероятно, превышает в этих нефтях содержание *n*-гексана.

Нефти в разделе А в среднем несколько богаче 2-метилпентаном, чем 3-метилпентаном. Это же соотношение более резко выражено в нефтях раздела R<sub>1</sub>. Проверка индивидуальных анализов обнаруживает интересный факт: в некоторых нефтях содержание 3-метилпентана выше, чем 2-метилпентана. К таким нефтям относятся нефти месторождений Абкайк, Абу Гадрия, Ага Джари, Бахрейн, Централ Эриа, Киркук, Катиф С, Катиф D, Уэйд Сити, Вафра Эоден, Уинклер. Все они, за исключением одной, были проанализированы Х. Смитом и Х. Роллом (H. Smith, H. Rall, 1953); все нефти, кроме нефти из Уэйд Сити, высокосернистые. Поэтому возникает вопрос о наличии скрытой аналитической ошибки в этих результатах,

Относительное содержание углеводородов C<sub>4</sub>—C<sub>7</sub>, идентифицированных в лигроиине, выкипающем при 30—100° С

Углеводород	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Раздел А					Раздел В					Раздел R <sub>1</sub>					
			Содержание в нефти				Количество образцов	Содержание в дистилляте до 140° С, % вес.				Количество образцов	Содержание					
			установленное		среднее			установленное		среднее			установленное		среднее			
			минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно n-гексана		максимальное	минимальное	рассчитанное	относительно n-гексана		минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно n-гексана		
Парафиновые																		
n-бутан . . . . .	4	-0,5	0,04	3,66	0,98	0,83	38	0,11	1,91	0,67	0,28	12	0,08	6,06	2,09	0,47	16	
2-метилпропан . . . . .	4	-11,7	0,002	1,35	0,29	0,25	41	—	—	—	—	—	0,10	5,36	1,65	0,37	9	
n-пентан . . . . .	5	36,1	0,14	3,06	1,15	0,97	38	0,48	2,66	1,04	0,43	15	0,08	10,74	3,69	0,83	21	
2-метилбутан (изо- пентан) . . . . .	5	27,9	0,11	2,50	0,86	0,73	38	0,35	5,16	1,39	0,58	15	0,13	4,53	2,37	0,53	21	
2,2-диметилпропан (неопентан) . . . . .	5	9,5	—	0,05	0,008	0,01	35	—	—	—	—	—	0,13	0,49	0,31	0,07	2	
n-гексан . . . . .	6	68,7	0,04	3,10	1,18	1,00	77	0,57	5,17	2,39	1,00	15	0,09	8,43	4,44	1,00	21	
2-метилпентан . . . . .	6	66,3	0,02	1,45	0,55	0,47	77	1,10	11,00	3,48	2,90	15	0,43	4,78	2,88	0,65	20	
3-метилпентан . . . . .	6	63,3	0,01	1,02	0,42	0,36	77	—	—	—	—	—	0,40	2,40	1,68	0,38	20	
2,2-метилбутан . . . . .	6	49,7	0,003	0,12	0,03	0,03	80	0,07	0,84	0,38	0,16	15	0,03	0,55	0,17	0,04	18	
2,3-диметилбутан . . . . .	6	58,0	0,02	0,32	0,14	0,12	77	0,15	1,80	0,73	0,31	15	0,06	1,31	0,66	0,15	20	
n-гептан . . . . .	7	98,4	0,03	3,64	1,19	1,01	77	0,64	5,96	3,04	1,27	15	0,40	9,74	5,80	1,31	17	
2-метилгексан . . . . .	7	90,1	0,05	0,83	0,35	0,30	38	1,45	10,25	4,27	1,79	15	0,50	6,55	2,49	0,49	18	

3-метилгексан	7	91,9	0,02	0,92	0,39	0,33	77	—	—	—	—	0,64	3,65	2,64	0,59	17	
3-этилпентан	7	93,5	0,01	0,13	0,05	0,04	38	0,29	2,07	1,04	0,43	7	0,10	2,53	0,51	0,11	13
2,2-диметилпентан	7	79,2	0,004	0,09	0,02	0,02	41	0,26	1,95	0,75	0,31	13	0,09	1,07	0,27	0,06	16
2,3-диметилпентан	7	89,8	0,03	0,37	0,15	0,13	38	0,66	3,44	1,78	0,74	14	0,13	4,37	1,00	0,23	13
2,4-диметилпентан	7	80,5	0,01	0,14	0,05	0,04	38	0,13	1,78	0,72	0,30	15	0,10	1,32	0,47	0,11	16
3,3-диметилпентан	7	86,1	0,003	0,05	0,014	0,01	41	—	—	—	—	—	0,02	0,68	0,33	0,07	7
2,2,3-триметилбутан	7	80,9	0,001	0,024	0,006	0,005	38	0,07	0,42	0,21	0,09	11	0,11	0,28	0,17	0,04	4
Олефины																	
<i>t</i> -гептаны	7	93,0	—	—	0,12	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
<i>t</i> -октены	8	121,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Циклобутаны																	
циклобутан	4	12,5	—	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Циклопентаны																	
циклопентан	5	49,3	0,01	0,35	0,10	0,08	80	0,07	0,54	0,26	0,11	15	0,06	1,23	0,45	0,10	21
метилциклопентан	6	71,8	0,07	2,35	0,53	0,43	77	0,48	5,10	3,79	1,58	15	0,08	5,03	2,12	0,48	21
этилциклопентан	7	103,5	0,02	0,53	0,17	0,14	38	0,57	2,33	1,38	0,58	15	0,13	1,35	0,63	0,14	15
1,1-диметилциклопентан	7	87,8	0,01	0,25	0,07	0,06	72	0,73	2,94	1,46	0,61	15	0,04	0,96	0,50	0,11	10
1,с-2-диметилциклопентан	7	99,5	—	0,23	0,05	0,04	51	—	—	—	—	—	0,20	0,97	0,46	0,10	12
1, <i>t</i> -2-диметилциклопентан	7	91,9	0,03	1,45	0,27	0,23	21	0,48	3,80	1,62	0,68	10	0,16	3,01	1,24	0,28	18
1,с-3-диметилциклопентан	7	90,8	0,02	0,91	0,17	0,16	22	0,77	1,83	1,37	0,57	10	0,08	2,16	0,76	0,17	14
1, <i>t</i> -3-диметилциклопентан	7	91,7	0,02	1,38	0,22	0,19	24	—	—	—	—	—	0,14	1,99	0,73	0,16	14
Циклогексаны																	
циклогексан	6	80,7	0,08	2,44	0,46	0,40	80	0,41	8,50	5,46	2,28	15	0,26	7,37	2,19	0,49	20
метилциклогексан	7	100,9	0,24	3,90	1,15	0,97	74	1,77	23,58	13,12	5,48	15	0,53	20,05	6,14	1,38	20
Ароматические																	
бензол	6	80,1	0,001	1,57	0,17	0,35 *	78	0,02	1,02	0,38	0,22 *	9	0,02	3,45	0,66	0,39 *	18
толуол	7	110,6	0,004	2,35	0,49	1,00 *	67	0,05	5,82	1,72	1,00 *	8	0,11	6,60	1,71	1,00 *	18

\* Относительно толуола.

обусловленной присутствием сернистых соединений. Высокосернистые нефти из Западного Техаса, проанализированные одним и тем же способом, не выявили этого отклонения, но значения для двух углеводородов очень близки друг другу. Анализ подобных нефтей с помощью газо-жидкостной хроматографии не подтверждает этого эффекта, за исключением нефти из Вафры, эоцен. После проведения анализа в отчете (R. Gooding and oth., 1946) был сделан следующий вывод: «В заключение, содержание 0,2% вес. серы в лигроине не окажет влияния на окончательные результаты анализов трех типов углеводородов». По-видимому, требуются дополнительные данные о соотношении 2- и 3-метилпентана в нефтях Среднего Востока.

Б. Ле (1960) представляет данные по содержанию 2- и 3-метилпентана в 14 нефтях, причем в семи из них содержание серы колеблется в пределах 0,97—2,86% (содержание серы в других семи нефтях не приводится), и в каждом случае содержание 2-метилпентана больше, чем 3-метилпентана, кроме одного случая, когда эти содержания равны. Отношения 2- и 3-изомеров равны 3,37 : 1,00. Таким образом, вполне доказанным кажется тот факт, что 2-изомер более распространен, чем 3-изомер.

**Гептаны.** Фактически во всех случаях в нефтях разделов А и R<sub>1</sub> содержание *n*-гептана вдвое или более превышает содержание любого его изомера. Во всех случаях порядок снижения средней концентрации, при нескольких небольших расхождениях, следующий: *n*-гептан, 3-метилгексан, 2-метилгексан, 2,3-диметилпентан, 2,4-диметилпентан, 3-этилпентан, 2,2-диметилпентан, 3,3-диметилпентан и 2,2,3-триметилбутан. Снижение происходит на порядок величины между содержаниями *n*-гексана и метиловых изомеров, следующий порядок — между содержаниями *n*-гексана и диметил-изомеров и еще один порядок — между содержаниями *n*-гексана и триметилизомеров. Из 15 бакинских нефтей в 11 содержание суммы 2- и 3-метилгексана оказалось больше общего содержания *n*-гептана; кроме того, убывающий порядок относительной распространенности был следующим: 2,3-диметилпентан, 3-этилпентан, 2,2-диметилпентан, 2,4-диметилпентан, 3,3-диметилпентан и 2,2,3-триметилбутан. По существу, это похоже на нефти разделов А и R<sub>1</sub>, но на более высоком количественном уровне.

В работе Б. Ле (1960), в которой сообщается о 14 нефтях, показано, что 10 нефтей более богаты 3-метилгексаном, чем 2-метилгексаном, в одной — их количества равны и обратное соотношение установлено в трех нефтях. При проверке индивидуальных анализов в разделе А табл. 13 оказалось, что из 39 нефтей в 37 обнаружено более высокое содержание 3-метилгексана, чем 2-метилгексана, в одной нефти соотношение этих соединений примерно одинаковое и в одной установлено обратное соотношение. Таким образом, снова доказано определенное преобладание одного изомера над другим; однако для тех немногих нефтей, для которых отмечено преобладание 2-метилпентана, предел отношений 2-метилгексана к 3-метилгексану гораздо меньше — около 0,50 : 1.

**Циклопентаны.** Вероятным порядком относительной распространенности циклопентанов является следующий: метилциклопентан, 1,*t*-2-диметилциклопентан; 1,*c*-3-диметилциклопентан; 1,*t*-3-диметилциклопентан; этилциклопентан; 1,4-диметилциклопентан; циклопентан; 1,*c*-2-диметилциклопентан. Этот порядок последовательности соответствует данным содержания углеводородов в нефтях и дистиллятах до 150° С, наблюдается небольшое отклонение от этого порядка до 140° С, но содержание диметилциклопентанов в 2—10 раз больше. Отношение метилциклопентана к циклопентану сильно колеблется — примерно от 7,7 до 0,8. Об этом изменении на примере одной советской нефти было сообщено Б. Ле (1960 г.).

**Циклогексаны.** В рассматриваемых пределах кипения представлены только циклогексан и метилциклогексан. Содержание метилциклогексана почти всегда больше содержания циклогексана; лишь для нефти Ли Харрисон из Западного Техаса была отмечена обратная картина. Отношение метилциклогексана к циклогексану колеблется в пределах приблизительно от 4,8 до 0,93, т. е. интервал значений меньше по сравнению с соответствующими циклопентанами. Как и для циклопентанов, среднее содержание циклогексанов, рассчитанное относительно *n*-гексана, в бакинских нефтях в 5—7 раз больше этого среднего значения для других нефтей. К сожалению, абсолютные содержания определить не представляется возможным; однако отношение метилциклогексана к *n*-гексану аналогично этому же отношению в так называемых нафтенных нефтях побережья Голф Кост, таких, как Саут Хьюстон, Конроэ, Хастингс, Сэксет, Плимут и Том О'Коннор.

**Ароматические углеводороды.** Бензол и толуол — это единственные ароматические углеводороды в пределах температур кипения, приведенных в табл. 13. Тoluол обычно присутствует в большем количестве, хотя имеются исключения; среди рассматриваемых здесь нефтей встречаются такие, в которых содержание бензола выше, чем толуола: Вафра Эоцен, Эола, Слотер, Ли Харрисон и одна из нефтей Советского Союза. Ни в одной из бакинских нефтей эта закономерность не подтверждается; содержание ароматических углеводородов в них нормальное относительно циклоалканов и изопарафинов. Из табл. 13 видно, что среднее отношение толуола к бензолу составляет примерно 3 : 4; наименьшее отношение замечено в нефти из Советского Союза — 0,58.

#### *Сравнение *n*-парафиновых, изопарафиновых, нафтенных и ароматических лигроинов*

В табл. 14 приведены данные по четырем типам лигроинов. Эти типы называются парафиновыми, изопарафиновыми, нафтенными и ароматическими в зависимости от того, какой тип углеводородов преобладает в лигроине. Однако это правило не всегда справедливо.

По нефтям Советского Союза в табл. 14 приведены данные о содержании (в % вес.) индивидуальных углеводородов в бензиновом

Сравнение дистиллятов, богатых *n*-парафиновыми, изопарафиновыми, наф

Углеводороды	н-Парафиновые лигроины				Изо	
	Шуг Уровское месторождение (СССР) (Ф. А. Урманчев и др., 1961)		Фаскен (Техас)		Анастасьевское месторождение (СССР) (Е. С. Левченко и др., 1961)	
	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно <i>n</i> -гексана	Содержание в нефти (% объёмн.)	Содержание относительно <i>n</i> -гексана	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно <i>n</i> -гексана
Парафиновые						
<i>n</i> -пентан	10,15	1,83	1,57	0,52	0,08	0,89
<i>n</i> -гексан	5,55	1,00	3,00	1,00	0,09	1,00
<i>n</i> -гептан	7,30	1,32	4,43	1,48	—	—
<i>n</i> -октан	8,23	1,48	—	—	—	—
<i>n</i> -нонан	2,82	0,51	—	—	—	—
2-метилбутан	4,53	0,82	0,39	0,13	0,36	4,00
2-метилпентан	3,59	0,65	0,43	0,14	2,70	30,00
2-метилгексан	1,47	0,26	0,36	0,12	0,50	5,55
2-метилгептан	2,40	0,43	—	—	—	—
2-метилоктан	0,72	0,14	—	—	—	—
3-метилпентан	2,39	0,43	0,27	0,09	1,85	20,56
3-метилгексан	3,08	0,56	0,36	0,12	—	—
3-метилгептан	0,72	0,13	—	—	—	—
3-метилоктан	1,30	0,23	—	—	—	—
4-метилгептан	1,56	0,28	—	—	—	—
4 метилоктан	1,04	0,19	—	—	—	—
3-этилпентан	0,75	0,14	0,01	0,003	—	—
3-этилгексан	0,37	0,07	—	—	2,35	26,11
4-этилгептан	0,35	0,06	—	—	3,26	36,22
2,2-диметилбутан	0,27	0,05	0,01	0,003	—	—
2,2-диметилпентан	0,13	0,02	—	—	0,09	1,00
2,2-диметилгексан	—	—	—	—	0,88	9,78
2,2-диметилгептан	0,57	0,11	—	—	—	—
2,3-диметилбутан	1,28	0,23	0,07	0,02	1,07	11,89
2,3-диметилпентан	0,42	0,08	0,10	0,03	1,14	12,67

1 Объединены 2- и 3-метилпентан.

2 Объединены 2- и 3-метилгексан.

3 Объединены 2,3-диметилпентан и 2-метилгексан.

4 Все метилоктаны.

5 Все диметилпентаны.

## теновыми и ароматическими углеводородами, из нефтей СССР и США

парафиновые лигроины				Нафтеновые лигроины				Ароматические лигроины			
Гюргянское месторождение (СССР) (В. Г. Зизин и др., 1956)		Уинклер (Техас) (R. Martin, Winters, 1959)		Карачухурское месторождение (СССР) (В. Г. Зизин и др., 1956)		Сэкет, (Техас) (H. Smith, H. Rall, 1953)		Карачухурское месторождение (СССР) (В. Г. Зизин и др., 1956)		Конроэ (Техас) (H. Smith, H. Rall, 1953)	
Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в нефти (% объем.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в нефти (% объем.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в нефти (% объем.)	Содержание относительно n-гексана
0,81	0,60	0,28	0,90	0,82	0,55	—	—	0,85	0,30	—	—
1,34	1,00	0,31	1,00	1,49	1,00	0,04	1,00	2,85	1,00	0,70	1,00
0,64	0,48	0,33	1,06	1,31	0,88	0,03	0,75	4,77	1,67	0,75	1,07
2,03	1,51	—	—	1,16	0,78	0,04	1,00	6,03	2,12	0,74	1,06
—	—	—	—	—	—	0,02	0,50	—	—	—	—
5,16	3,85	0,49	1,58	1,23	0,83	—	—	0,63	0,22	—	—
11,00 <sup>1</sup>	8,21	0,38	1,23	1,86 <sup>1</sup>	1,25	0,02	0,50	1,51 <sup>1</sup>	0,53	0,32	0,46
—	—	0,35	1,13	2,40 <sup>2</sup>	1,61	0,04 <sup>3</sup>	1,00	3,73 <sup>2</sup>	1,31	0,37 <sup>3</sup>	0,53
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,04 <sup>4</sup>	1,00	—	—	—	—
—	—	0,54	1,74	—	—	0,01	0,25	—	—	0,23	0,33
10,25	7,65	0,61	1,97	—	—	0,02	0,50	—	—	0,21	0,30
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7,27	5,43	—	—	2,20	1,48	—	—	0,66	0,23	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,71	0,53	0,08	0,26	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,76	0,57	0,038	0,12	0,27	0,18	0,01	0,25	0,07	0,02	0,04	0,06
0,96	0,72	0,02	0,06	0,26	0,17	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,02	0,50	—	—	0,08	0,11
—	—	—	—	—	—	0,03 <sup>5</sup>	0,75	—	—	—	—
0,95	0,71	0,10	0,32	0,54	0,36	0,02	0,50	0,15	0,05	0,16	0,23
3,44	2,57	0,25	0,81	1,13	0,88	—	—	—	—	—	—

Углеводороды	n-Парафиновые лигроины				Изо	
	Шугуровское месторождение (СССР) (Ф. А. Урманчев и др., 1961)		Фаскен (Техас)		Анастасьевское месторождение (СССР) (Е. С. Левченко и др., 1961)	
	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в нефти (% объем.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана
2,3-диметилгексан . . . . .	0,50	0,09	—	—	1,67	18,56
2,4-диметилпентан . . . . .	0,13	0,02	0,04	0,01	0,16	1,78
2,4-диметилгексан . . . . .	1,03	0,19	—	—	2,08	23,11
2,5-диметилгексан . . . . .	0,26	0,05	—	—	—	—
2,6-диметилгептан . . . . .	2,02	0,36	—	—	2,04	22,67
3,3-диметилпентан . . . . .	—	—	0,003	0,001	0,26	2,89
4,4-диметилгептан . . . . .	0,37	0,07	—	—	—	—
3-метил-3-этилпентан . . . . .	—	—	—	—	3,56	39,56
2,2-диметил-3-этилпентан . . . . .	—	—	—	—	1,00	11,11
2,4-диметил-3-этилпентан . . . . .	—	—	—	—	1,13	12,56
2,2,3-триметилбутан . . . . .	—	—	—	—	0,13	1,44
2,2,3-триметилпентан . . . . .	—	—	—	—	0,35	3,89
2,2,4-триметилпентан . . . . .	—	—	—	—	—	—
2,3,3-триметилпентан . . . . .	—	—	—	—	0,13	1,44
2,3,5-триметилгексан . . . . .	0,25	0,05	—	—	2,20	24,44
2,4,5-триметилгексан . . . . .	0,29	0,05	—	—	—	—
Циклопентаны . . . . .						
циклопентан . . . . .	0,22	0,04	0,04	0,01	—	—
метилциклопентан . . . . .	0,82	0,15	0,26	0,09	0,65	7,22
этилциклопентан . . . . .	0,13	0,03	—	—	—	—
1,1-диметилциклопентан . . . . .	—	—	—	—	0,17	1,89
1,с-2-диметилциклопентан . . . . .	0,22	0,04	—	—	—	—
1,т-2-диметилциклопентан . . . . .	1,03	0,19	0,11	0,04	0,16	1,78
1,с-3-диметилциклопентан . . . . .	0,79	0,14	0,06	0,02	0,08	0,89
1,т-3-диметилциклопентан . . . . .	0,14	0,03	0,05	0,02	0,21	2,33
n-пропилциклопентан . . . . .	0,86	0,15	—	—	—	—
изопропилциклопентан . . . . .	0,25	0,05	—	—	—	—
1,1,2-триметилциклопентан . . . . .	—	—	—	—	0,16	1,78
1,1,3-триметилциклопентан . . . . .	—	—	—	—	0,90	10,00
1,с-2,с-3-триметилциклопентан . . . . .	0,18	0,03	—	—	—	—

<sup>6</sup> Объединены 2,2- и 2,4-диметилпентан.

<sup>7</sup> Объединены 2,4- и 2,5-диметилгексан.

<sup>8</sup> Общие триметилциклопентаны.

парафиновые лигроины				Нафтеновые лигроины				Ароматические лигроины			
Гюргянское месторождение (СССР) (В. Г. Зизин и др., 1956)		Уинклер (Техас) (R. Martin, Winters, 1959)		Карачухурское месторождение (СССР) (В. Г. Зизин и др., 1956)		Саксет, (Техас) (H. Smith, H. Rall, 1953)		Карачухурское месторождение (СССР) (В. Г. Зизин и др., 1956)		Конроэ (Техас) (H. Smith, H. Rall, 1953)	
Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в нефти (% об'ем.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в нефти (% об'ем.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в нефти (% об'ем.)	Содержание относительно n-гексана
—	—	—	—	—	—	0,03	0,75	—	—	0,02	0,03
0,79	0,59	0,06	0,19	0,60	0,40	0,05 <sup>6</sup>	1,25	0,13	0,05 <sup>6</sup>	0,10 <sup>6</sup>	0,14
—	—	—	—	—	—	0,03 <sup>7</sup>	0,75	—	—	0,30 <sup>7</sup>	0,43
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,30	0,22	0,03	0,10	0,20	0,13	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,25	0,19	0,006	0,02	0,22	0,15	—	—	0,07	0,02	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	0,01	0,03	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,16	0,12	0,06	0,19	0,23	0,15	0,01	0,25	0,41	0,14	0,10	0,14
0,48	0,36	0,34	1,18	3,54	2,38	0,11	2,75	2,74	0,96	0,71	1,01
1,02	0,76	0,10	0,32	1,39	0,93	0,06	1,50	0,57	0,20	0,22	0,31
2,28	1,70	0,09	0,29	0,91	0,61	0,02	0,50	0,53	0,19	0,04	0,06
1,34	1,00	0,09	0,29	0,26	1,52	—	—	1,06	0,37	—	—
0,48	0,36	0,20	0,65	—	—	0,05	1,25	—	—	—	—
0,96	0,72	0,21	0,68	1,68	1,13	—	—	—	—	0,17	0,24
—	—	0,21	0,68	—	—	0,07	1,75	1,23	0,43	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,28	0,40
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,40 <sup>8</sup>	0,57
—	—	0,16	0,52	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Углеводороды	n-Парафиновые лигроины				Изо	
	Шугуровское месторождение (СССР) (Ф. А. Урманчев и др., 1961)		Фаскен (Техас)		Анастасьевское месторождение (СССР) (Е. С. Левченко и др., 1961)	
	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в нефти (% объем.)	Содержание относительно n-гексана	Содержание в бензине (% вес.)	Содержание относительно n-гексана
1,1-д-метилциклопентан	—	—	—	—	—	—
1,1-д-метил-2-метилциклопентан	0,46	0,08	—	—	0,88	9,78
1,1-д-метил-3-метилциклопентан	—	—	—	—	—	—
1,1-д-метил-4-метилциклопентан	—	—	—	—	—	—
1,1-д-метил-2,3-диметилциклопентан	0,57	0,10	—	—	0,95	10,56
<b>Циклогексаны</b>						
циклогексан . . . . .	0,61	0,11	0,32	0,11	0,33	3,67
метилциклогексан . . . . .	2,79	0,50	0,85	0,28	0,53	5,89
этилциклогексан . . . . .	1,18	0,21	—	—	2,46	27,33
1,1-диметилциклогексан . . . . .	0,16	0,03	—	—	1,64	18,22
1,1-д-метил-2-метилциклогексан . . . . .	0,30	0,05	—	—	3,80	42,22
1,1-д-метил-3-метилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	—	—
1,1-д-метил-4-метилциклогексан . . . . .	0,87	0,16	—	—	1,57	17,44
1,1-д-метил-2,3-диметилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	—	—
1,1-д-метил-2,4-диметилциклогексан . . . . .	0,34	0,06	—	—	5,31	59,00
1,1-д-метил-3,5-диметилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	—	—
пропилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	2,59	28,78
изопропилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	2,49	27,67
1-метил-1-этилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	—	—
1-метил-2-этилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	0,66	7,33
1-метил-3-этилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	2,69	29,89
1-метил-4-этилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	3,72	41,33
1,1,2-триметилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	—	—
1,1,3-триметилциклогексан . . . . .	2,68	0,48	—	—	3,36	37,33
1,2,4-триметилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	2,71	30,11
1,3,5-триметилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	1,75	19,44
<b>Ароматические углеводороды</b>						
бензол . . . . .	0,28	0,05	0,1	0,003	0,02	0,22
толуол . . . . .	0,88	0,16	0,16	0,05	0	0
1,2-диметилбензол . . . . .	0,18	0,03	0,13	0,04	—	—
1,3-диметилбензол . . . . .	0,83	0,15	0,39	0,13	0,85	9,44
1,4-диметилбензол . . . . .	0,28	0,05	—	—	—	—
этилбензол . . . . .	0,55	0,10	0,07	0,02	—	—



дистилляте, кипящем до 150° С (Ф. А. Урманчеев и др., 1961) или до 140° С (В. Г. Зизин и др., 1956).

Следует подчеркнуть, что большее значение имеет относительное количество углеводородных классов, а не общее количество углеводородов. Например, некоторые лигроины, возможно, имеют высокое содержание *n*-парафинов и изопарафинов и поэтому будут парафиновыми лигроинами, а не *n*-парафиновыми.

### *n* - Парафиновые лигроины

В качестве типичного источника *n*-парафинового лигроина была выбрана нефть Шугуровского месторождения в СССР (Ф. А. Урманчеев и др., 1961). Отношение содержания *n*-парафинов в лигроинах, кроме *n*-нонана, к содержанию *n*-гексана больше единицы; вероятно, *n*-нонан не содержится в ощутимых количествах из-за более высокой точки кипения. Наоборот, содержание изопарафинов в 1—2 раза меньше содержания *n*-гексана; то же самое наблюдается для циклопентанов, циклогексанов и ароматических углеводородов. Очевидно, в этих лигроинах преобладают *n*-парафины.

Типичным источником таких лигроинов из нефтей США является нефть месторождения Фаскен (шт. Техас).

### Изопарафиновые лигроины

Для примеров были выбраны два изопарафиновых лигроина из нефтей СССР. Лигроин нефти Анастасьевского месторождения имеет высокое содержание не только изопарафинов, но и циклопарафинов, особенно циклогексанов. Нормальные парафины присутствуют в весьма незначительных количествах. Лигроин нефти Гюргянского месторождения (район Баку) тоже, несомненно, изопарафиновый, но содержит гораздо меньше циклопарафинов.

В лигроине анастасьевской нефти особого внимания заслуживает преобладание метильных групп и, следовательно, больших количеств диметил-, диметилэтил- и даже триметилпарафинов и диметил-, триметил-, метилэтил-, пропил- и изопропилциклогексанов. Они, вероятно, занимают аналогичное положение метильных, этильных и процильных радикалов, которые присоединены к парафиновым цепям или циклопарафиновым кольцам. То же самое, но в меньшей степени, относится и к лигроину гюргянской нефти, вероятно, при меньшем порядке величин. Однако эта нефть более похожа на нефть месторождения Уинклер, чем на анастасьевскую.

Изопарафины в лигроине нефти Уинклер состоят преимущественно из метильного изомера, а диметильные соединения присутствуют лишь в небольших количествах. По-видимому, это также распространяется на циклопентаны; для того чтобы судить о циклогексанах, нет достаточных данных. Ниже будет указано на то, что нефть из месторождения Уинклер, а также из месторождений Уэйтс (шт. Те-

хас) и Моньюмент (шт. Нью-Мексико) отклоняются от нормы в некоторых отношениях; одним из таких отклонений является необычно высокое содержание изопарафинов в лигроине.

### Нафтеновые лигроины

Изученные нафтеновые лигроины были получены из нефти Карачухурского месторождения (район Баку, верхний отдел), а также из нефти месторождения Сэксет (шт. Техас). В карачухурской нефти содержится больше дистиллята, чем в нефти месторождения Сэксет, но количественные отношения *n*-парафинов, изопарафинов и циклопарафинов этих месторождений очень близки. Следует учесть, что во многих случаях данные по месторождению Сэксет для двух углеводородов объединены.

### Ароматические лигроины

Лигроин из нефти Карачухурского месторождения (нижний отдел), содержащий ароматические углеводороды, сходен с лигроином из нефти месторождения Конроэ (шт. Техас). Неароматическая часть этих лигроинов, вероятно, характеризуется несколько большим содержанием циклопарафинов, чем в лигроинах подавляющего количества нефтей; тем не менее, характерной чертой лигроинов из нефтей месторождений Карачухурское и Конроэ является значительное превышение нормального содержания бензола, толуола и алкилированных бензолов.

### Распределение отдельных углеводородов

Существует еще один метод демонстрации взаимосвязей индивидуальных углеводородов или типов углеводородов, а именно по проценту содержания отдельных углеводородов (в данных пределах температуры кипения) с определенным числом связей атомов углерода. Обычно это сделать трудно, потому что часто анализы не дают всего состава соединений и неизвестно, как следует считать недостающие соединения — отсутствующими или неопределенными. По данным Мартина и его сотрудников такое исследование можно сделать в ограниченных пределах, и подобным же образом можно использовать некоторые из советских сообщений.

На рис. 10 показано распределение избранных углеводородов в девяти нефтях. С первого взгляда бросается в глаза преобладание *n*-парафиновых и парафиновых углеводородов с одним третичным атомом углерода. Месторождение Фаскен отличается высоким содержанием *n*-парафинов, в то время как в нефтях Карачухурского (верхний отдел) и Анастасьевского месторождений этих углеводородов содержится значительно меньше. Нефти из месторождений Суонсон Ривер, Уилмингтон и Анастасьевское характеризуются необычным содержанием парафиновых углеводородов, имеющих один третичный

атом углерода. Нефть Анастасьевского месторождения отличается также весьма необычным количеством парафиновых углеводородов с двумя третичными атомами углерода.

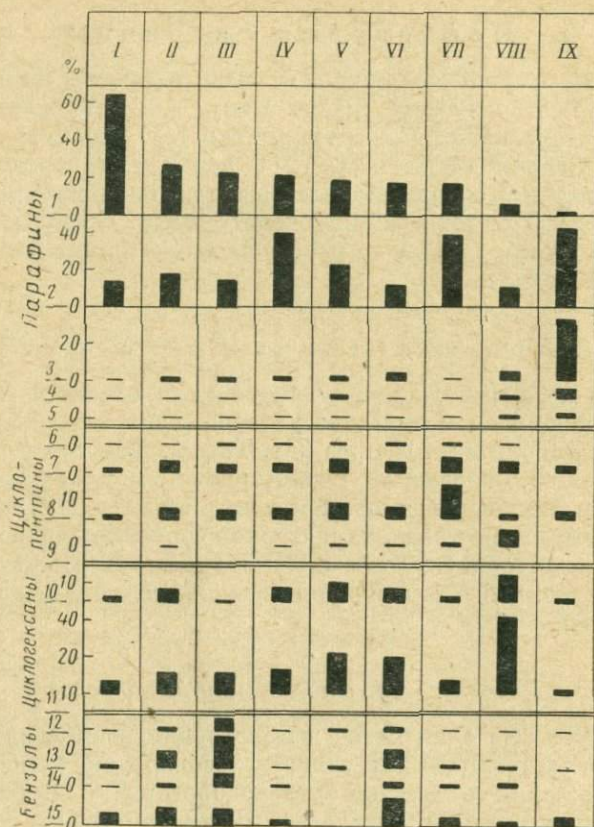


Рис. 10. Распределение углеводородов в нефтях.

Парафины: 1 — нормальные, 2 — один третичный атом углерода, 3 — два третичных атома углерода, 4 — один четвертичный атом углерода, 5 — один четвертичный и один третичный атомы углерода; циклопентаны: 6 — циклопентан, 7 — метилциклопентан, 8 — диметилциклопентан, 9 — этилциклопентан; циклогексаны: 10 — циклогексан, 11 — метилциклогексан; бензолы: 12 — бензол, 13 — метилбензол, 14 — этилбензол, 15 — диметилбензол.

Нефти месторождений: I — Фаскен, II — Бивер Лодж, III — Мэлджамар, IV — Суонсон Ривер, V — Хастингс, VI — Карачухурское (нижний отдел), VII — Уилмингтон, VIII — Карачухурское (верхний отдел), IX — Анастасьевское.

В остальных нефтях содержания парафиновых углеводородов с двумя третичными атомами углерода, одним четвертичным атомом углерода или одним четвертичным и одним третичным атомами углерода всегда бывают очень низкими. Содержание циклопентанов обычно постоянно; при этом циклопентан и этилциклопентан присутствуют в очень незначительных концентрациях, кроме этилциклопентана в карачухурской нефти (из верхнего отдела). Метилциклопентан

и диметилциклопентаны присутствуют почти в равных количествах, за исключением диметилциклопентанов в нефти Уилмингтона, в которой их содержится больше.

Метилциклогексан всегда присутствует в больших количествах, чем циклогексан, хотя различие в их содержании для большинства нефтей невелико. Карачухурская нефть (верхний отдел) известна своим очень высоким содержанием метилциклогексана.

Из ароматических углеводородов бензол и этилбензол присутствуют почти в равных, очень незначительных количествах. Сравнительно высокое содержание метилбензола отмечено для нефтей месторождений Бивер Лодж, Мэлджамар и Карачухурское (нижний отдел). Эти же три нефти характеризуются также самым высоким содержанием диметилбензолов.

Самый интересный вывод, который можно сделать на основании этих данных, по-видимому, заключается в независимости каждого типа углеводорода. Так, например, трудно найти какое-либо влияние большого содержания изопарафинов в анастасьевской нефти на содержание других групп углеводородов, хотя можно было бы ожидать присутствие больших количеств других углеводородов с разветвленной цепью. Большое содержание циклогексана в карачухурской нефти (верхний отдел), по-видимому, не ассоциируется с содержанием каких-либо других углеводородов, если это не этилциклопентан, и не  $C_7$ -циклоалкан. Для этой же нефти отмечена предполагаемая зависимость между большим содержанием парафиновых углеводородов с одним третичным атомом углерода и содержанием диметилциклопентанов, но, по имеющимся данным, эта связь не распространяется на циклогексаны.

В нефти из месторождения Суонсон Ривер также незаметно резко выраженной связи большого содержания парафиновых углеводородов с одним третичным атомом углерода с содержанием других углеводородных групп. В трех нефтях с самым высоким содержанием ароматических углеводородов последние, по-видимому, полностью независимы и не связаны с другими углеводородными группами<sup>1</sup>.

Этот способ описания данных по составу хорошо подходит для сравнений. Весьма желательно было бы выполнить такие исследования на углеводородах с 8, 9 и 10 атомами углерода. Также можно было бы выделить и изучить относительные содержания различных изомеров как структурных, так и пространственных.

### Содержание в лигроинах углеводородов $C_8$ , $C_9$

В раздел  $R_1$  табл. 15 включены данные из сообщений о нефтях Советского Союза, кроме бакинских, и приведено содержание углеводородов в бензине (в % вес.), кипящем до  $150^\circ C$ . Трудно определить, включают ли такие данные полностью углеводороды, кипящие при  $150^\circ C$  или около этой температуры, как, например, *n*-нонан

<sup>1</sup> Этот вывод вряд ли правилен. — *Ред.*

Относительное содержание углеводородов C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, и др.

Углеводороды	Число атомов углерода	Температура кипения, °C	Раздел А				Количество образцов
			Содержание в нефти, % объем.				
			установленное		среднее		
			минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно n-гексана	
Парафиновые							
n-октан	8	125,7	0,04	2,07	1,06	0,88	32
2-метилгептан	8	117,6	—	—	0,90	0,75	1
3-метилгептан	8	118,9	—	—	0,30	0,25	1
4-метилгептан	8	117,7	—	—	0,20	0,17	1
3-этилгексан	8	118,5	—	—	0,09	0,07	1
2,2-диметилгексан	8	106,8	0,02	0,25	0,13	0,11	32
2,3-диметилгексан	8	115,6	0,02	0,71	0,27	0,22	28
2,4-диметилгексан	8	109,4	—	—	0,06	0,05	1
2,5-диметилгексан	8	109,1	—	—	0,06	0,05	1
2,4- и 2,5-диметилгексан	8	—	0,03	0,30	0,11	0,09	32
3,3-диметилгексан	8	112,0	—	—	0,03	0,02	1
3,4-диметилгексан	8	117,7	—	—	0,13	0,11	1
2-метил-3-этилпентан	8	115,7	—	—	0,06	0,05	1
3-метил-3-этилпентан	8	118,3	—	—	0,02	0,02	1
2,2,3-триметилпентан	8	109,8	—	—	0,004	0,003	1
2,2,4-триметилпентан	8	99,2	0,001	0,10	0,002	0,002	35
2,3,3-триметилпентан	8	114,8	—	—	0,006	0,005	1
2,3,4-триметилпентан	8	113,5	—	—	0,005	0,004	1
2,2,3,3-триметилбутан	8	106,5	0,001	0,005	0,001	0,001	24
n-Нонан	9	150,8	0,02	1,65	0,71	0,59	20
2-метилоктан	9	143,3	—	—	0,4	0,33	1
3-метилоктан	9	144,2	—	—	0,1	0,08	1
4-метилоктан	9	142,4	—	—	0,1	0,08	1
3-этилгептан	9	143,0	—	—	—	—	—
4-этилгептан	9	141,2	—	—	—	—	—
2,2-диметилгептан	9	132,7	—	—	—	—	—
2,3-диметилгептан	9	140,5	—	—	0,05	0,04	1
2,4-диметилгептан	9	132,9	—	—	—	—	—
2,5-диметилгептан	9	136,0	—	—	—	—	—
2,6-диметилгептан	9	135,2	—	—	—	—	—
3,3-диметилгептан	9	137,0	—	—	—	—	—
3,4-диметилгептан	9	140,6	—	—	—	—	—
3,5-диметилгептан	9	136,0	—	—	—	—	—
4,4-диметилгептан	9	135,2	—	—	—	—	—
2-метил-3-этилгексан	9	138,0	—	—	—	—	—
2-метил-4-этилгексан	9	133,8	—	—	—	—	—
3-метил-3-этилгексан	9	140,6	—	—	—	—	—
3-метил-4-этилгексан	9	140,4	—	—	—	—	—

тифидированных в лигронне, выкипающем при 100—150° С

Раздел В					Раздел R <sub>1</sub>					Раздел R <sub>2</sub>				
Содержание в дистилляте до 140° С, % вес.				Количество образцов	Содержание в дистилляте до 150° С, % вес.				Количество образцов	Содержание в дистилляте до 175° С, % вес.				Количество образцов
установленное		среднее			установленное		среднее			установленное		среднее		
минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно n-гексана		минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно n-гексана		минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно n-гексана	
0,15	6,03	1,85	0,77	15	0,43	8,49	5,52	1,24	16	—	—	4,47	1,85	1
2,17	8,67	5,30	2,22	14	0,44	5,70	2,83	0,64	15	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,46	3,69	1,49	0,34	16	—	—	—	—	—
0,66	7,27	2,74	1,15	14	0,04	1,74	1,00	0,23	14	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,20	2,35	0,97	0,22	3	—	—	—	—	—
0,70	0,84	0,38	0,16	15	0,15	2,85	1,12	0,25	8	—	—	—	—	—
0,15	1,80	0,73	0,31	15	0,18	1,67	0,72	0,16	10	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,39	2,08	0,86	0,19	18	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,15	0,74	0,44	0,10	8	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,50	0,67	0,58	0,13	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,18	0,53	0,31	0,07	3	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,12	0,35	0,26	0,06	3	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,10	0,83	0,47	0,11	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,13	0,38	0,24	0,05	4	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,15	1,28	0,67	0,15	3	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,93	4,90	2,35	0,53	9	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,60	0,01	0,77	0,17	7	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,60	1,30	0,90	0,20	10	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,48	2,15	0,99	0,22	12	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	Следы	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,07	3,26	1,42	0,32	4	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,50	0,57	0,53	0,12	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,14	2,84	1,02	0,23	7	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,18	0,04	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,38	1,33	0,97	0,22	3	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,30	2,04	1,13	0,25	9	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	Следы	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	»	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,25	2,24	1,25	0,28	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,37	0,77	0,57	0,13	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,30	0,30	0,30	0,7	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,20	0,20	0,20	0,05	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,008	3,56	1,26	0,28	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,02	1	—	—	—	—	—

Углеводороды	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Раздел А				Количество образцов
			Содержание в нефти, % объем.				
			установленное		среднее		
			минимальное	максимальное	расчетное	относительно <i>n</i> -гексана	
<b>Парафиновые</b>							
2,2,4-триметилгексан . . . . .	9	126,5	—	—	—	—	
2,2,5-триметилгексан . . . . .	9	124,1	—	—	0,002	0,002	
2,3,3-триметилгексан . . . . .	9	137,7	—	—	—	—	
2,3,4-триметилгексан . . . . .	9	139,0	—	—	—	—	
2,3,5-триметилгексан . . . . .	9	131,3	—	—	0,03	0,03	
2,4,4-триметилгексан . . . . .	9	130,6	—	—	—	—	
3,3,4-триметилгексан . . . . .	9	140,5	—	—	—	—	
2,2-диметил-3-этилпента . . . . .	9	133,8	—	—	—	—	
2,4-диметил-3-этилпента . . . . .	9	136,7	—	—	—	—	
2,2,3,3-тетраметилпента . . . . .	9	140,3	—	—	—	—	
2,3,3,4-тетраметилпента . . . . .	9	141,6	—	—	—	—	
<b>Циклопентаны</b>							
<i>n</i> -пропилциклопента . . . . .	8	130,9	—	—	0,06	0,05	
изопропилциклопента . . . . .	8	126,4	—	—	0,01	0,01	
1-метил-1-этилциклопента . . . . .	8	121,5	—	—	0,03	0,02	
1-метил- <i>c</i> -2-этилциклопента . . . . .	8	128,1	—	—	0,04	0,03	
1-метил- <i>t</i> -2-этилциклопента . . . . .	8	121,2	—	—	0,14	0,12	
1-метил- <i>c</i> -3-этилциклопента . . . . .	8	121,1	—	—	—	—	
1-метил- <i>t</i> -3-этилциклопента . . . . .	8	121,1	—	—	0,12	0,10	
1,1,2-триметилциклопента . . . . .	8	113,7	—	—	0,06	0,05	
1,1,3-триметилциклопента . . . . .	8	104,9	0,007	0,50	0,11	0,09	
1, <i>c</i> -2, <i>c</i> -3-триметилциклопента . . . . .	8	123,0	—	—	—	—	
1, <i>c</i> -2, <i>t</i> -3-триметилциклопента . . . . .	8	117,5	—	—	0,07	0,06	
1, <i>t</i> -2, <i>c</i> -3-триметилциклопента . . . . .	8	110,2	—	—	0,26	0,22	
1, <i>c</i> -2, <i>t</i> -4-триметилциклопента . . . . .	8	116,7	—	—	0,01	0,01	
1, <i>t</i> -2, <i>c</i> -4-триметилциклопента . . . . .	8	109,3	—	—	0,22	0,18	
изобутилциклопента . . . . .	9	148,0	—	—	—	—	
1, <i>c</i> -2-диэтилциклопента . . . . .	9	153,6	—	—	—	—	
1, <i>t</i> -2-диэтилциклопента . . . . .	9	147,5	—	—	—	—	
1-метил, <i>c</i> -2,4-пропилциклопента . . . . .	9	152,6	—	—	—	—	
1-метил- <i>t</i> -2 <i>n</i> -пропилциклопента . . . . .	9	141,0	—	—	—	—	
1, <i>c</i> -4-диметил- <i>t</i> -2-этилциклопента . . . . .	9	150,0	—	—	—	—	
1, <i>t</i> -4-диметил- <i>c</i> -2-этилциклопента . . . . .	9	150,0	—	—	—	—	
1,1, <i>c</i> -3- <i>t</i> -4-тетраметилциклопента . . . . .	9	121,6	—	—	0,04	0,03	
<b>Циклогексаны</b>							
этилциклогексаны . . . . .	8	131,8	—	—	0,37	0,31	
1,1-диметилциклогексан . . . . .	8	119,5	—	—	0,06	0,05	
1, <i>c</i> -2-диметилциклогексан . . . . .	8	129,7	—	—	0,06	0,05	

Раздел В				Количество образцов	Раздел R <sub>1</sub>				Количество образцов	Раздел R <sub>2</sub>				Количество образцов
Содержание в дистилляте до 140° С, % вес.					Содержание в дистилляте до 150° С, % вес.					Содержание в дистилляте до 175° С, % вес.				
установленное		среднее			установленное		среднее			установленное		среднее		
минимальное	максимальное	расчитанное	относительно n-гексана	минимальное	максимальное	расчитанное	относительно n-гексана	минимальное	максимальное	расчитанное	относительно n-гексана			
—	—	—	—	—	0,12	0,24	0,18	0,06	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,12	0,02	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,08	0,02	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,08	1,93	0,80	0,18	4	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,09	2,20	0,54	0,12	11	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,23	0,62	0,43	0,10	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,40	1,98	0,72	0,16	4	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1,00	0,23	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,30	0,47	0,88	0,20	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,02	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	Следы	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,13	0,86	0,41	0,09	11	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,07	0,53	0,27	0,06	9	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,13	0,17	0,15	0,03	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,10	0,02	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,14	0,03	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,17	0,04	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,16	0,44	0,30	0,07	2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,20	2,68	0,75	0,17	7	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,10	0,66	0,31	0,07	7	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,46	0,70	0,55	0,12	3	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,39	2,62	0,88	0,20	16	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,26	1,44	0,69	0,16	8	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,24	1,43	0,69	0,15	12	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	Следы	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	»	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	»	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	»	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	»	—	—	—	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,76	0,17	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,13	0,20	0,17	0,04	5	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,60	4,82	2,45	1,02	15	0,70	4,24	1,91	0,43	20	0,82	1,78	1,28	0,53	4
0,32	1,65	1,01	0,42	15	0,13	2,99	0,87	0,20	19	—	—	—	—	—
0,23	3,21	0,83	0,35	14	0,27	1,21	0,74	0,17	2	—	—	—	—	—

Углеводороды	число атомов углерода	Температура кипения, °С	Раздел А				Количество образцов
			Содержание в нефти, % объем.				
			установленное		среднее		
			минимальное	максимальное	расчитанное	относительно <i>n</i> -гексана	
<b>Циклогексаны</b>							
1, <i>t</i> -2-диметилциклогексан . . . . .	8	123,4	—	—	0,31	0,26	1
1, <i>c</i> -3-диметилциклогексан . . . . .	8	120,1	—	—	0,63	0,52	1
1, <i>t</i> -3-диметилциклогексан . . . . .	8	124,5	—	—	0,07	0,06	1
1, <i>c</i> -4-диметилциклогексан . . . . .	8	124,3	—	—	0,09	0,07	1
1, <i>t</i> -4-диметилциклогексан . . . . .	8	119,4	—	—	0,25	0,23	1
<i>n</i> -пропилциклогексан . . . . .	9	156,7	—	—	—	—	—
изопропилциклогексан . . . . .	9	154,8	—	—	—	—	—
1-метил-1-этилциклогексан . . . . .	9	152,2	—	—	—	—	—
1-метил-2-этилциклогексан . . . . .	9	152,0	—	—	—	—	—
1-метил-3-этилциклогексан . . . . .	9	152,0	—	—	—	—	—
1-метил-4-этилциклогексан . . . . .	—	—	—	—	—	—	—
1, 1, 2-триметилциклогексан . . . . .	9	145,2	—	—	—	—	—
1, 1, 3-триметилциклогексан . . . . .	9	136,6	—	—	0,2	0,17	1
1, 1, 4-триметилциклогексан . . . . .	9	135,0	—	—	—	—	—
1, 2, 3-триметилциклогексан . . . . .	9	150,0	—	—	—	—	—
1, <i>t</i> -2, <i>c</i> -3-триметилциклогексан . . . . .	9	144,0	—	—	—	—	1
1, 2, 4-триметилциклогексан . . . . .	9	148,0	—	—	—	—	—
1, <i>t</i> -2, <i>t</i> -4-триметилциклогексан . . . . .	9	141,2	—	—	0,2	0,17	1
1, 3, 5-триметилциклогексан . . . . .	9	140,0	—	—	—	—	—
<b>Циклопентаны</b>							
циклопентан . . . . .	7	119,0	—	—	0,01	0,008	1
метилциклопентан . . . . .	8	135,0	—	—	—	—	1
<b>Бидиклопарафиновые соединения</b>							
бицикло[2, 2, 1]гептан . . . . .	7	110,0	—	—	—	—	—
1-метилбицикло[2, 2, 1]гептан . . . . .	8	124,5	—	—	0,001	0,0008	1
бицикло[2, 2, 2]октан . . . . .	8	140,0	—	—	—	—	1
бицикло[3, 2, 1]октан . . . . .	8	138,0	—	—	0,008	0,007	1
<i>c</i> -бицикло[3, 3, 0]октан . . . . .	8	137,0	—	—	0,26	0,05	1
1-метил[3, 3, 0]бициклооктан . . . . .	9	147,0	—	—	0,06	0,05	1
<b>Ароматические соединения</b>							
этилбензол . . . . .	8	110,6	0,005	1,64	0,17	0,35 *	63
1, 2-диметилбензол . . . . .	8	144,4	0,01	0,651	0,19	0,39 *	60
1, 3-диметилбензол . . . . .	8	139,1	0,11	1,946	0,35	0,71 *	31
1, 4-диметилбензол . . . . .	8	138,4	0,01	0,568	0,105	0,21 *	31

\* Относительно толуола.

Раздел В					Раздел R <sub>1</sub>					Раздел R <sub>2</sub>				
Содержание в дистилляте до 140° С, % вес.				Количество образцов	Содержание в дистилляте до 150° С, % вес.				Количество образцов	Содержание в дистилляте до 175° С, % вес.				Количество образцов
установленное		среднее			установленное		среднее			установленное		среднее		
минимальное	максимальное	расчетное	относительно n-гексана		минимальное	максимальное	расчетное	относительно n-гексана		минимальное	максимальное	расчетное	относительно n-гексана	
2,59	0,71	4,32	1,81	15	—	—	0,60	0,14	1	0,43	1,03	0,66	0,27	4
—	—	—	—	—	0,19	2,22	1,53	0,34	3	—	—	—	—	—
2,58	8,54	5,76	2,41	15	0,39	0,57	0,48	0,11	2	0,67	2,20	1,21	0,50	4
—	—	—	—	—	—	—	1,33	0,30	1	—	—	—	—	—
1,38	4,38	2,99	1,25	15	0,17	5,31	2,19	0,49	3	0,33	1,91	0,87	0,36	4
—	—	—	—	—	0,07	2,59	0,58	0,19	11	0,22	1,43	0,63	0,26	3
—	—	—	—	—	0,06	2,49	0,43	0,10	7	0,03	0,62	0,33	0,14	2
—	—	—	—	—	—	—	0,18	0,04	1	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,08	0,77	0,28	0,06	12	0,16	0,53	0,34	0,14	4
—	—	—	—	—	0,17	3,09	0,82	0,18	13	0,20	0,89	0,52	0,21	4
—	—	—	—	—	0,08	3,72	0,57	0,13	13	0,15	0,36	0,26	0,11	4
—	—	—	—	—	0,09	0,29	0,15	0,03	5	—	—	—	—	—
—	—	0,61	—	1	0,52	4,08	1,82	0,41	17	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,10	0,32	0,17	0,04	7	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,01	0,62	0,20	0,05	4	0,39	0,42	0,41	0,17	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,06	2,71	0,57	0,13	13	0,17	0,94	0,48	0,20	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,03	1,75	0,37	0,08	12	0,03	0,24	0,12	0,05	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,14	3,33	1,14	0,64 *	8	0,12	2,46	0,72	0,42 *	18	0,40	1,23	0,77	0,36 *	7
0,11	2,47	1,01	0,42 *	5	0,03	1,96	0,50	0,29 *	18	0,40	1,06	0,69	0,32 *	7
0,23	3,49	1,28	0,54 *	5	0,06	4,74	1,31	0,77 *	18	0,48	2,55	1,43	0,67 *	7
0,13	0,88	0,47	0,20 *	5	0,122	0,32	0,55	0,32 *	16	0,23	0,89	0,46	0,21 *	7

(150,8° С), *n*-пропилциклогексан (156,7° С), изопропилциклогексан (154,8° С) и некоторые метилэтилциклогексаны. Эти данные были включены, потому что о них сообщается и потому что они вполне соответствуют данным для тех же углеводородов в бензине, кипящем до 175° С.

**Октаны.** Нормальный октан является самым распространенным углеводородом в нефтях, представленных в разделах А и R<sub>1</sub>, но гораздо менее распространенным, чем 2- и 4-метилгептаны в бакинских нефтях. К сожалению, по метилгептанам имеются данные только Американского нефтяного института (Научно-исследовательский Проект 6 — API—RP6) для одной нефти. По данным Х. Смита и Х. Ролла, из 32 нефтей у 24 содержание *n*-октана больше, чем суммарное содержание метилгептанов; в остальных восьми нефтях — обратный порядок содержания этих углеводородов, и в них содержится большая часть изо- и циклопарафинов. В этом отношении они похожи на бакинские нефти из раздела В. В таких нефтях наблюдается тенденция к более высокому содержанию изопарафинов, чем *n*-парафинов.

По-видимому, маловероятно, что 2-метилгептан присутствует в больших количествах, чем 3- или 4-метилгептаны. Есть основания полагать, что в разделе В приведены данные о суммарном содержании 2- и 3-метилгептанов. Чтобы сделать выводы по этилгексану, недостаточно данных. Диметилгексаны дают расходящиеся результаты: в разделе А убывающий порядок содержания — 2,3-, 2,2-, 3,4-, а в разделе R<sub>1</sub> — 2,2-, 2,4-, 2,3-. Однако можно считать, что наименее распространенным является 3,3-диметилгексан, за ним следует 2,5-диметилгексан. Вообще метилэтилпентан, триметилпентан и тетраметилбутан присутствуют в значительно меньших количествах, чем диметильные соединения, хотя имеются и исключения. Чтобы сделать общие выводы, имеется слишком мало данных.

**Нонаны.** Данные по нонанам в основном взяты из источников по нефтям Советского Союза. Этих данных слишком мало, чтобы сделать правильные выводы. Нормальный нонан является самым распространенным углеводородом. За ним следуют метилоктаны и диметилгептаны; при этом в основном они составляют  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  от количества *n*-нонана. Однако следует помнить, что, возможно, не весь нонан в исследованных нефтях был включен в дистиллят до 150° С. Метилэтилгексаны, триметилгексаны и тетраметилпентаны определенно присутствуют в меньших количествах, чем другие изомеры нонана, кроме, возможно, диметилэтилпентанов.

**Циклопентаны.** Кроме данных по 1,1,3-триметилциклопентану, все данные по циклопентанам сообщены Американским нефтяным институтом (API—RP6; В. Maier, 1964) или советскими исследователями. Пропилциклопентана содержится, по-видимому, немного больше, чем изопропилциклопентана, но оба они присутствуют в заметно меньших количествах, чем метилциклопентан или даже этилциклопентан. По данным для нефтей СССР порядок величины распространенности триметилциклопентанов почти вдвое больше по

сравнению с этой величиной для метилэтилциклопентана. Некоторые из триметилциклопентанов — 1, *t*-2, *c*-3-; 1, *c*-2, *t*-4-; 1, *t*-2, *c*-4-триметилциклопентаны — присутствуют в больших количествах, чем *n*-пропилциклопентан или изопропилциклопентан. Отдельные данные по нефти из Понка Сити (В. Mair, 1964) согласуются с этими выводами.

**Циклогексаны.** Данные по циклогексанам C<sub>6</sub> трудно анализировать. Несомненно, что этилциклогексан распространен менее, чем метилциклогексан, и распространенность некоторых диметилциклогексанов равна или превосходит распространенность метилциклогексана, но каких именно, кроме 1, *t*-2-диметилциклогексана, — пока не выяснено. Порядок величины распространенности бакинских нефтей, как группы, больше порядка распространенности нефти из Понка Сити или других нефтей СССР. Возможно, что некоторая трудность заключается в определении *цис*- и *транс*-изомеров. Два метилэтильных изомера имеют тот же порядок величины распространенности, что и диметильные, а два — более низкий. Из триметильной группы известен 1,1,3-триметилциклогексан; за ним следует 1,2,4-изомер.

**Ароматические углеводороды.** По ароматическим углеводородам имеется значительное количество данных. Содержание этилбензола незначительно меняется в соответствии с содержанием толуола — от 0,35 до 0,66. В трех бакинских нефтях количество этилбензола превышает количество толуола. Что касается ксилолов, то метайзомер является самым распространенным во всех нефтях, кроме нефти месторождения Уинклер, где мета-, ортовеличины соответственно равны 0,04 и 0,05. Существуют только три нефти, в которых содержание параксилола превышает содержание ортоксилола; это нефти из месторождений Уинклер (0,06 против 0,015), Хендрикс (0,13 против 0,067), Муни № 2 (0,03 против 0,02). Об этих нефтях уже говорилось и будет говориться как об «особо отличающихся» и в других отношениях.

#### Содержание в лигроинах углеводородов C<sub>9</sub> — C<sub>11</sub>

**Парафиновые углеводороды.** Все данные (табл. 16) по парафиновым углеводородам взяты из сообщений Американского нефтяного института (API—RP6) по одной нефти (Понка Сити, шт. Оклахома). Тогда как в большинстве нефтей содержание *n*-парафинов уменьшается вообще после *n*-гептана, в нефти из Понка Сити оно остается таким же. Таким образом, зависимость содержания (в % объем.) углеводородов в нефти от углеродного числа выглядит следующим образом:

C <sub>6</sub> . . . . .	1,80
C <sub>7</sub> . . . . .	2,3
C <sub>8</sub> . . . . .	1,9
C <sub>9</sub> . . . . .	1,8
C <sub>10</sub> . . . . .	1,8
C <sub>11</sub> . . . . .	1,6

Относительное содержание углеводов C<sub>9</sub>—C<sub>11</sub>, пден

Углеводороды	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Раздел А				Количество образцов
			Относительное содержание в нефти, % объем.				
			установленное		среднее		
			минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно <i>n</i> -гексана	
<b>Парафиновые углеводороды</b>							
<i>n</i> -декан . . . . .	10	174,1	—	—	1,80	1,50	1
2-метилнонан . . . . .	10	167,0	—	—	0,30	0,25	1
3-метилнонан . . . . .	10	167,8	—	—	0,10	0,08	1
4-метилнонан . . . . .	10	165,7	—	—	0,10	0,08	1
2,5-диметилоктан . . . . .	10	158,5	—	—	—	—	1
2,6-диметилоктан . . . . .	10	158,5	—	—	—	—	1
2,2-диметил-4-этилгексан . . . . .	10	147,0	—	—	—	—	—
2,2,6-триметилгептан . . . . .	10	148,9	—	—	—	—	—
2,4,6-триметилгептан . . . . .	10	147,6	—	—	—	—	—
2,2,3,5-триметилгексан . . . . .	10	148,4	—	—	—	—	—
2,2,4,5-тетраметилгексан . . . . .	10	147,9	—	—	—	—	—
<i>n</i> -ундекан . . . . .	10	195,9	—	—	1,60	1,33	1
<b>Циклогексаны</b>							
<i>n</i> -бутилциклогексан . . . . .	10	181,0	—	—	0,22	0,18	1
изобутилциклогексан . . . . .	10	171,3	—	—	—	—	—
<i>sec</i> -бутилциклогексан . . . . .	10	179,3	—	—	—	—	—
<i>tert</i> -бутилциклогексан . . . . .	10	170,7	—	—	—	—	—
1,1-диэтилциклогексан . . . . .	10	173,5	—	—	—	—	—
1,2-диэтилциклогексан . . . . .	10	176,7	—	—	—	—	—
1,3-диэтилциклогексан . . . . .	10	174,0	—	—	—	—	—
1-метил-3- <i>n</i> -пропилциклогексан . . . . .	10	169,0	—	—	—	—	—
1-метил-4- <i>n</i> -пропилциклогексан . . . . .	10	168,0	—	—	—	—	—
1-метил-3-изопропилциклогексан . . . . .	10	167,0	—	—	—	—	—
1-метил-4-изопропилциклогексан . . . . .	10	168,5	—	—	—	—	—
1,2-диметил-3-этилциклогексан . . . . .	10	160—170	—	—	—	—	—
1,2-диметил-4-этилциклогексан . . . . .	10	160—170	—	—	—	—	—
1,2-диметил-5-этилциклогексан . . . . .	10	160—170	—	—	—	—	—
1,3-диметил-2-этилциклогексан . . . . .	10	160—170	—	—	—	—	—
1,3-диметил-5-этилциклогексан . . . . .	10	169,3	—	—	—	—	—
1,4-диметил-2-этилциклогексан . . . . .	10	160—170	—	—	—	—	—



Углеводороды	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Раздел А				Количество образцов
			Относительное содержание в нефти, % объем.				
			установленное		среднее		
			минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно <i>n</i> -гексана	
1,2,3,4-тетраметилциклогексан . . . . .	10	178,0	—	—	—	—	—
1,2,3,5-тетраметилциклогексан . . . . .	10	162—170	—	—	—	—	—
1,2,4,5-тетраметилциклогексан . . . . .	10	172—174	—	—	—	—	—
гидриндан . . . . .	10	161—168	—	—	—	—	—
Ароматические углеводороды							
<i>n</i> -пропилбензол . . . . .	9	159,2	—	—	0,09	1,00	1
изопропилбензол (кумол) . . . . .	9	152,4	—	—	0,07	0,78 *	1
1-метил-2-этилбензол ( <i>o</i> -этилтолуол) . . . . .	9	165,2	—	—	0,09	1,00 *	1
1-метил-3-этилбензол ( <i>m</i> -этилтолуол) . . . . .	9	161,3	—	—	0,17	1,89 *	1
1-метил-4-этилбензол ( <i>p</i> -этилтолуол) . . . . .	9	162,0	—	—	0,06	0,67 *	1
1,2,3-триметилбензол (гемимеллитол) . . . . .	9	176,1	—	—	0,19	2,11 *	1
1,2,4-триметилбензол (псевдокумол) . . . . .	9	169,4	—	—	0,51	5,67 *	1
1,3,5-триметилбензол (мезитилен) . . . . .	9	164,7	—	—	0,12	1,33 *	1
<i>n</i> -бутилбензол . . . . .	10	183,3	—	—	0,026	0,29 *	1
изобутилбензол . . . . .	10	172,8	—	—	0,008	0,09 *	1
<i>sec</i> -бутилбензол . . . . .	10	173,3	—	—	0,017	0,19 *	—
<i>tert</i> -бутилбензол . . . . .	10	169,1	—	—	0,01	0,11 *	1
1-метил-2-пропилбензол . . . . .	10	184,9	—	—	0,046	0,51 *	1
1-метил-3-пропилбензол . . . . .	10	182,0	—	—	0,060	0,67 *	1
1-метил-4-пропилбензол . . . . .	10	183,4	—	—	0,027	0,30 *	1
1-метил-2-изопропилбензол ( <i>o</i> -цимол) . . . . .	10	178,2	—	—	0,009	0,10 *	1
1-метил-3-изопропилбензол ( <i>m</i> -цимол) . . . . .	10	175,1	—	—	0,08	0,89 *	1
1-метил-4-изопропилбензол ( <i>p</i> -цимол) . . . . .	10	177,1	—	—	0,04	0,44 *	1
1,2-диэтилбензол . . . . .	10	183,4	—	—	0,005	0,06 *	1
1,3-диэтилбензол . . . . .	10	181,1	—	—	0,033	0,37 *	1
1,4-диэтилбензол . . . . .	10	183,8	—	—	0,007	0,08 *	1
1,2-диметил-3-этилбензол . . . . .	10	193,9	—	—	0,036	0,40 *	1
1,2-диметил-4-этилбензол . . . . .	10	189,5	—	—	0,057	0,63 *	1

\* Относительно *n*-пропилбензола.

Раздел R <sub>1</sub>				Количество образцов	Раздел R <sub>2</sub>				Количество образцов	Раздел R <sub>3</sub>				Количество образцов
Содержание в дистилляте до 150° С, % вес.					Относительное содержание в дистилляте до 175° С, % вес.					Отношение содержания дистиллята до 150—250° С, % вес.				
определенное		среднее			установленное		среднее			установленное		среднее		
минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно n-гексана	минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно n-гексана	минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно n-гексана			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,07	0,08	0,07	—	2	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,07	0,06	—	2	
—	—	—	—	—	Следы	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	0,19	—	2	0,02	0,04	0,03	—	3
—	—	—	—	—	0,03	0,41	0,23	1,00	4	0,15	0,48	0,27	1,00	4
—	—	—	—	—	0,06	0,12	0,09	0,39 *	4	Следы	0,38	0,22	0,81 *	3
—	—	—	—	—	0,14	0,36	0,22	0,96 *	5	0,04	2,14	0,59	2,18 *	5
—	—	—	—	—	0,25	0,48	0,22	1,43 *	7	0,41	0,95	0,72	2,67 *	5
—	—	—	—	—	0,07	0,27	0,15	0,65 *	5	0,19	0,73	0,49	1,81 *	5
—	—	—	—	—	0,10	0,49	0,25	1,09 *	6	0,29	1,53	0,80	2,96 *	5
—	—	—	—	—	0,33	1,09	0,84	3,69 *	6	0,97	2,89	1,98	7,33 *	5
—	—	—	—	—	0,17	1,09	0,42	2,25 *	7	0,34	1,01	0,58	2,15 *	5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,13	0,49	0,25	0,93 *	5
—	—	0,14	—	—	1,04	0,23	0,12	0,52 *	3	0,08	0,12	0,10	0,37 *	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,17 *	1	0,06	0,15	0,11	0,41 *	4
—	—	—	—	—	Следы	—	—	—	1	—	—	0,15	0,55 *	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,12	0,09	0,33 *	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,22	0,09	0,33 *	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	0,004	0,03	0,17	0,07 *	2	0,03	0,18	0,09	0,33 *	4
—	—	—	—	—	—	—	0,004	0,02 *	1	0,06	0,21	0,13	0,48 *	5
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,17	0,26	0,18	0,67 *	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,17	0,11	0,41 *	3

Углеводороды	Число атомов углерода	Температура кипения, °С	Раздел А				Количество образцов
			Относительное содержание в нефти, % объем.				
			установленное		среднее		
			минимальное	максимальное	расчитанное	относительно <i>n</i> -гексана	
1,3-диметил-2-этилбензол . . .	10	190,0	—	—	0,014	0,16 *	1
1,3-диметил-4-этилбензол . . .	10	188,2	—	—	0,050	0,56 *	1
1,3-диметил-5-этилбензол . . .	10	183,6	—	—	0,063	0,70 *	1
1,4-диметил-2-этилбензол . . .	10	186,8	—	—	0,041	0,46 *	1
1,2,3,4-тетраметилбензол (пренитол) . . . . .	10	205,0	—	—	0,2	2,22 *	1
1,2,3,5-тетраметилбензол (изодурол) . . . . .	10	198,0	—	—	0,12	1,33 *	1
1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол) . . . . .	10	196,8	—	—	0,052	0,58 *	1
<i>n</i> -пентилбензол . . . . .	11	205,3	—	—	—	—	—
2-фенилпентан . . . . .	11	193,0	—	—	—	—	—
3-фенилпентан . . . . .	11	191,0	—	—	—	—	—
изопентилбензол . . . . .	11	198,5	—	—	—	—	—
1-метил-3- <i>n</i> -бутилбензол . . .	11	204,1	—	—	0,06	0,67 *	1
1-метил-4- <i>tert</i> -бутилбензол . .	11	192,8	—	—	—	—	—
1-метил-3-4-диэтилбензол . . .	11	201,5	—	—	—	—	—
1-метил-3,6-диэтилбензол . . .	11	200,0	—	—	—	—	—
1,2-диметил-4- <i>n</i> -пропилбензол	11	208,5	—	—	0,03	0,33 *	1
1,3-диметил-4- <i>n</i> -пропилбензол	11	206,6	—	—	0,03	0,33 *	1
триметилбензол . . . . .	11	212,3	—	—	0,04	0,44 *	1
1,2-диизопропилбензол . . . .	12	204,0	—	—	—	—	—
1,3-диизопропилбензол . . . .	12	203,0	—	—	—	—	—
1,4-диизопропилбензол . . . .	12	210,0	—	—	—	—	—
индан . . . . .	9	177,8	—	—	0,003	—	1
1-метилиндан . . . . .	10	190,6	—	—	0,022	—	1
2-метилиндан . . . . .	10	191,4	—	—	—	—	—
4-метилиндан . . . . .	10	205,5	—	—	0,03	—	1
5-метилиндан . . . . .	10	201,5	—	—	—	—	1

\* Относительно *n*-пропилбензола.

Получается несоответствие предыдущих данных в более чем 30 изученных нефтях с приведенными здесь данными отношений содержания *n*-декана и *n*-ундекана к содержанию *n*-гексана. Над содержанием 3- или 4-метильных изомеров преобладает содержание 2-метильного.

В одной или двух нефтях из СССР показано присутствие триметилпентанов и тетраметилгексанов. Данные раздела R<sub>3</sub> по содержанию

Раздел R <sub>1</sub>				Раздел R <sub>2</sub>				Раздел R <sub>3</sub>				
Содержание в дистилляте до 150° С, % вес.				Относительное содержание в дистилляте до 175° С, % вес.				Отношение содержания дистиллята до 150—250° С, вес. %				
определенное		среднее		установленное		среднее		установленное		среднее		Количество образцов
минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно <i>n</i> -гексана	минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно <i>n</i> -гексана	минимальное	максимальное	рассчитанное	относительно <i>n</i> -гексана	
—	—	—	—	—	—	—	—	0,34	0,44	0,38	1,41 *	
—	—	—	—	—	—	—	—	0,04	0,12	0,07	0,26 *	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,22 *	1
—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	0,34	0,19	0,70 *	4
—	—	—	—	—	—	—	—	0,12	0,13	0,12	0,44 *	2
—	—	—	—	—	—	—	—	0,18	0,25	0,23	0,85 *	4
—	—	—	—	—	—	—	—	0,34	0,83	0,68	2,52 *	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,23	0,86 *	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	—	—	—	1
—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	—	—	—	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,03	0,17 *	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*n*-декана и *n*-ундекана нельзя определить на основании сравнения, так как нет соответствующих данных для *n*-гексана; нет также данных о выходе дистиллята на нефть. Поскольку большинство данных по циклогексанам и бензолам взято из статьи, использованной в разделе R<sub>3</sub>, их нельзя использовать для сравнения с вычисленными средними величинами. На этом основании содержание *n*-декана и *n*-ундекана приблизительно в 10—20 раз больше содержания

большинства циклогексанов и алкилбензолов, присутствующих в этих пределах температуры кипения. Исключение составляет одно соединение — 1,2,4-триметилбутан.

**Циклогексаны.** Данные по циклогексанам в разделе А отсутствуют, кроме *n*-бутилциклогексана, о котором сообщено также и в разделе  $R_3$ . По остальным циклогексанам можно рассчитывать, главным образом, на результаты, опубликованные в статье Б. Ле и Ф. А. Урманчеева (1962), поскольку данные в разделе  $R_1$  отсутствуют, а в разделе  $R_2$  представлены по существу только опознавательные данные. По данным раздела  $R_3$  нельзя рассчитать никакого соотношения.

По-видимому, из циклогексанов с 10 атомами углерода *n*-бутилциклогексан является самым распространенным; *sec*-бутилциклогексан распространен более, чем изобутилциклогексан; 1-метил-3-*n*-пропилциклогексан, 1-метил-4-*n*-пропилциклогексан и 1-метил-3-изо-пропилциклогексан более распространены, чем каждый из предыдущих, за исключением *n*-бутилциклогексана. 1,2-диметил-4-этилциклогексан и 1,3-диметил-5-этилциклогексан присутствуют фактически в таких же количествах, что и *sec*- и изосоединения. Присутствует большое число изомеров.

**Ароматические углеводороды.** Ввиду того, что эти углеводороды более активны и их легче выделить, положение с данными об алкилбензолах немного лучше. Б. Мэр (B. Mair, 1964) сообщает о присутствии значительных количеств этих соединений, представленных в разделе А. Так как данных по содержанию толуола для большинства нефтей не было, то для облегчения сравнения данные были получены путем вычисления относительно содержания *n*-пропилбензола. Изопропилбензол всегда присутствует в меньшем количестве, чем *n*-пропилбензол. Следующие алкилбензолы присутствуют в количествах, равных количеству *n*-пропилбензола или больших: 1-метил-2-этилбензол, 1-метил-3-этилбензол, 1,2,3-триметилбензол, 1,2,4-триметилбензол, 1,3,5-триметилбензол, 1,2,3,4-тетраметилбензол и 1,2,3,5-тетраметилбензол.

Данные разделов  $R_2$  и  $R_3$  очень хорошо согласуются с данными по алкилбензолам с девятью атомами углерода. Еще одно соответствие заключается в порядке распространенности метилэтилбензола: 1,3-, 1,2-, 1,4-. Он соответствует порядку распространенности диметилбензолов. Далее, порядок распространенности триметилбензолов в разделах  $R_1$  и  $R_3$  следующий: 1,2,4-, 1,2,3-, 1,3,5-; в разделе  $R_2$  самым распространенным является 1,2,4-, а порядок двух других изомеров — обратный. Результаты, сообщенные Р. Уильямсом (R. Williams, 1952) по триметилбензолам, аналогичны данным раздела  $R_2$  и согласуются с другими данными относительных содержаний метилэтилбензолов. Предполагается, что преобладание 1,2,4-триметилбензола является обычным явлением для нефтей и может иметь значение для исследований в области органической геохимии.

Что касается алкилбензолов с 10 атомами углерода, то наиболее распространенные соединения, обнаруженные Б. Мэром (B. Mair,

## Содержание алкилбензолов с 10 атомами углерода

Углеводороды	Содержание относительно <i>n</i> -пропил-бензола		
	В. Магг, 1964	Б. Ле, Ф. А. Урман- чев, 1962	Б. А. Казан- ский и др., 1959
1,2-диметил-4-этилбензол . . . . .	0,63	1,30	—
1,2,3,6-тетраметилбензол . . . . .	2,22	1,61	1,39
1,2,3,5-тетраметилбензол . . . . .	1,33	2,63	1,89

1964), Б. Ле и Ф. А. Урманчевым (1962 г.) и Б. А. Казанским с сотрудниками (1959), представлены в табл. 17.

Вероятно, имеет значение то, что триметилбензолы и тетраметилбензолы, по-видимому, во многих нефтях являются самыми распространенными из алкилбензолов, количественно определенных до сих пор, кроме толуола и, возможно, *m*- и *o*-ксилола.

#### СООТНОШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЛИГРОИНЕ

А. Форциати с сотрудниками (A. Forziati and oth., 1944) подробно изучил бензиновую фракцию семи нефтей и определил главные углеводородные компоненты путем точного фракционирования на силикагеле, а также их физические свойства. На основании анализа этих данных были сделаны следующие выводы.

1. Бензиновую фракцию различных нефтей можно охарактеризовать путем точного определения относительных количеств углеводородов следующих пяти классов<sup>1</sup>: *n*-парафины, изопарафины, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны и ароматические углеводороды.

2. Бензиновая фракция различных нефтей состоит из одних и тех же углеводородов; нефти отличаются друг от друга в основном относительными количествами углеводородов вышеуказанных пяти классов.

3. В пределах каждого из этих классов индивидуальные углеводороды встречаются в разных соотношениях, но порядок этих соотношений один и тот же для разных лигроинов.

4. Последний вывод касался применимости этих данных к аналитическим исследованиям.

В 1953 г. Х. Смит и Х. Ролл (H. Smith, H. Rall, 1953) сообщили результаты анализов лигроинов из 32 нефтей, в которых были определены путем фракционирования составляющие компоненты и их физические свойства (плотность и показатель преломления). Эти

<sup>1</sup> В настоящее время бициклонафты, первый из которых встречается, по-видимому, при 147° С (F. Rossini, 1943), в этой классификации не учитываются.

авторы констатировали, что «А. Форциати с сотрудниками... изучая компоненты дистиллятов прямой перегонки семи нефтей, установили, что соотношения процентного содержания некоторых индивидуальных углеводородов и классов углеводородов, присутствующих в этих лигроинах, характеризовались удивительным постоянством. В настоящем сообщении представлены данные по лигроинам из 21 отечественной и 11 иностранных нефтей, подтверждающие это наблюдение».

Р. Мартин с сотрудниками (R. Martin and oth., 1963) провели исследование лигроинов из 18 нефтей, проанализированных методом газовой хроматографии, а также масс-спектрометрии. Эти новые данные, возможно, из-за большего разнообразия нефтей и более точных методов анализа показали более широкие изменения, чем было отмечено раньше. Р. Мартин и его сотрудники считают, что обобщения, сделанные Ф. Россини, Б. Мэром и А. Стрейффом<sup>1</sup> (эти обобщения, по существу, были взяты у А. Форциати. — *Прим. авт.*), явились значительным шагом вперед в классификации состав нефтей. Теперь можно сделать обобщение в несколько другой форме.

Парафины, циклопарафины и алкилбензолы являются тремя основными углеводородными классами в лигроиновой фракции.

Взаимосвязь между классами отсутствует, а для каждого класса характерен свой определенный состав. Соотношение количества изомеров с близкими структурами будет редко изменяться более чем на один порядок. Для изомеров с непохожими структурами эти соотношения могут меняться в большей степени: чем значительнее отличается структура, тем больше изменяются соотношения.

Рассматривая этот вопрос, автор использовал данные, полученные А. Форциати с сотрудниками (A. Forziati and oth., 1944), Х. Смитом и Х. Роллом (H. Smith, H. Rall, 1953), Р. Мартином с сотрудниками (R. Martin, J. Winters, 1959, 1933; R. Martin and oth., 1963), а также Горным Бюро и Д. Дести (D. Desty and oth., 1962). Некоторые первоначальные данные представлены в весовых процентах. Здесь же весовые проценты переведены в объемные, поэтому все данные построены на этой основе.

Данные представлены в виде ряда графиков зависимости объемного содержания одного углеводорода от другого. Значения, расположенные близко к средней линии, непосредственно указывают на связь данных. На графиках можно видеть относительные количества соединений и заметить изменение их с изменением геологического возраста. Данные, которые не подчиняются общему плану распределения, требуют изучения возможных причин отклонения этих данных.

---

<sup>1</sup> F. Rossini, B. Mair and A. Streiff. Hydrocarbons from Petroleum. New York, Reinhold Corporation, 1953.

*n*-Гексан и *n*-гептан

Данные, характеризующие соотношения содержаний *n*-гексана и *n*-гептана, представлены на рис. 11. По-видимому, здесь нет разброса данных. 69% данных находятся в пределах 20%-ного отклонения от средней линии распределения. Большинство данных, находящихся за пунктирными линиями, ограничивающими 20%-ное отклонение данных для *n*-гептана, расположены очень близко. Ввиду того, что данные взяты из шести источников и были получены несколькими способами, соответствие кажется хорошим. Одна проба (нефть из месторождения Понка Сити) подробно анализировалась тремя исследователями (табл. 18). Предполагается, что Р. Мартин и Д. Дести использовали капсюльные пробы первоначальной нефти, исследованной А. Форциати.

Таблица 18

Содержание *n*-гексана и *n*-гептана в нефти месторождения Понка Сити

Исследователь	Содержание в % объем.	
	<i>n</i> -гексана	<i>n</i> -гептана
Д. Дести (D. Desty and oth., 1962)	1,83	2,95
А. Форциати (A. Forziati and oth., 1944)	1,89	2,38
Р. Мартин (R. Martin and oth., 1963)	1,97	2,21

Максимальная разница для *n*-гексана составляет 7%, а для *n*-гептана — 25%.

Автор считает, что те данные, которые находятся в пределах 20%-ного отклонения от средней линии распределения, вероятно, характеризуют происхождение нефти из сходного материала аналогичными химическими путями в соответствующих геологических условиях. В данных, которые находятся вне этих пределов, можно сомневаться, учитывая вероятность возникновения ошибки при опробовании или анализе. Возможно также, что для них не были соблюдены упомянутые выше условия сходства, поэтому следует изучать их.

Данные на рис. 11 показывают также бесспорную разницу в количествах *n*-гексана и *n*-гептана, которая, как видно из табл. 19, изменяется в соответствии с геологическим возрастом.

Данные табл. 19 и последующих аналогичных таблиц подтверждают то, что чем древнее нефть и чем глубже она погребена, тем больше в ней содержится легких углеводородов.

Интересно рассмотреть палеозойские нефти, 18% которых характеризуются содержанием *n*-гексана менее 1%. Это нефти из месторождений Хендрикс, Моньюмент, Уинклер (2 образца), Ейтс и смешанная нефть шт. Вайоминг. Все они — пермского возраста, кроме нефти из шт. Вайоминг, к которой примешаны пенсильванские нефти.

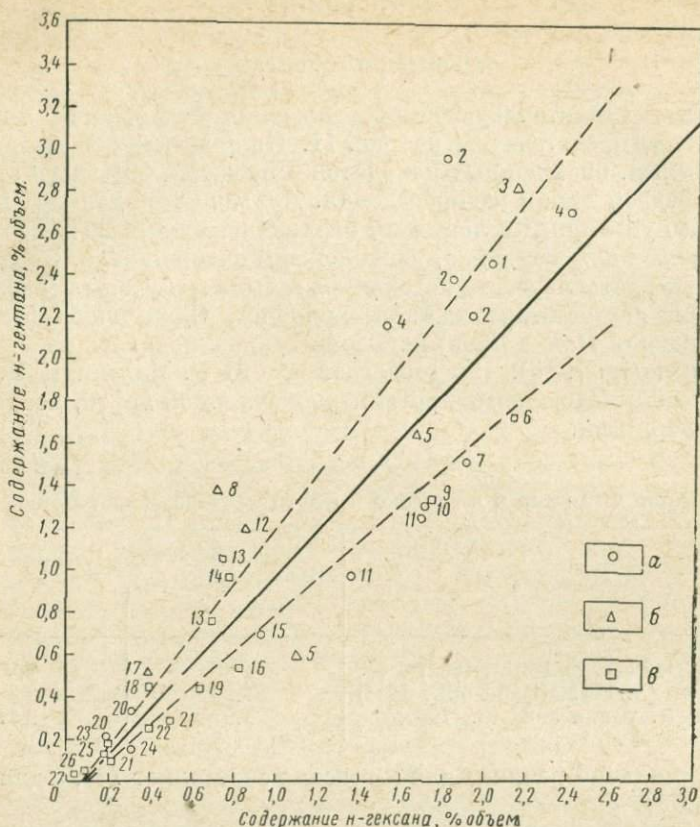


Рис. 11. Соотношение содержаний *n*-гексана и *n*-гептана.

Образцы нефти из месторождений: 1 — Коколини; 2 — Понка Сити; 3 — Мунни; 4 — Бивер Лодж; 5 — Восточный Техас; 6 — Кирук; 7 — Халл-Силк-Сайкс; 8 — Абу Гадрия; 9 — Ага Джари; 10 — Бассейн Элк; 11 — Слотер; 12 — Катиф; 13 — Копроя; 14 — Майнес; 15 — Хендрик; 16 — Том О'Коннор; 17 — Комодоро; 18 — Бассейн Уинта; 19 — Плимут; 20 — Уинклер; 21 — Хастингс; 22 — Мидуэй; 23 — Уилмингтон; 24 — Эйтс; 25 — Вафра Эоцен; 26 — Саут Хьюстон; 27 — Саксет.

Пунктирными линиями обозначается 20%-ное отклонение для гептана.

— а — палеозой; б — мезозой; в — кайнозой.

Таблица 19

Зависимость содержания *n*-гексана и *n*-гептана от геологического возраста

Геологический возраст	Количество нефтей (в %), содержащих			
	<i>n</i> -гексан, %		<i>n</i> -гептан, %	
	≤ 1	> 1	≤ 1	> 1
Палеозой	18	82	26	74
Мезозой	18	82	12	88
Кайнозой	77	23	77	23

Отличаются все эти нефти высоким содержанием серы (более 1%) и характеризуются значительным содержанием изопарафинов лигроине, как видно из данных А. Форзиати, Х. Смита, Х. Ролла, Р. Мартина и др. (A. Forziati and oth., 1944; H. Smith, H. Rall, 1953; R. Martin and oth., 1963).

Х. Смит и Х. Ролл обратили внимание на большее соответствие температур нефтей из месторождений Уинклер, Ейтс и Моньюмент, рассмотренных относительно термодинамического равновесия, геологически приемлемым температурам, чем любой из остальных нефтей, которые они исследовали. Согласно Р. Мартину, «Хендрикс является исключением, но это, вероятно, объясняется необычайно низкой температурой образования — только 30° С»<sup>1</sup>. Т. Джонс и Х. Смит (T. Jones, H. Smith, 1965) указывают на то, что потеря легкого лигроина может быть результатом растворения его компонентов в более пресной воде, чем обычно бывает в таких коллекторах. Ароматические углеводороды обычно растворяются, поэтому содержание ароматических углеводородов в лигроине всех пяти пермских нефтей ниже нормального.

## ИЗОПАРАФИНЫ

### Изогексаны и изогептаны

Данные по соотношению содержаний всех изогексанов и изогептанов представлены на рис. 12. Связь между их содержаниями, по видимому, более близкая, чем между содержаниями *n*-гексана и *n*-гептана. Причина заключается в хорошей корреляции между 2- и 3-метилгексаном и 2- и 3-метилгептаном, которые составляют большую часть всех изогексанов и изогептанов. В табл. 20 приведено содержание изогептанов и изогексанов в зависимости от геологического возраста.

Т а б л и ц а 20

Зависимость содержания изогексанов и изогептанов от геологического возраста

Геологический возраст	Количество нефтей (в %), содержащих			
	изогексаны, %		изогептаны, %	
	<1	>1	<1	>1
Палеозой . . . . .	18	82	15	85
Мезозой . . . . .	41	59	29	71
Кайнозой . . . . .	77	23	65	35

Эти данные являются еще одним подтверждением того, что палеозойские и мезозойские нефти имеют более высокое содержание легких углеводородов, по крайней мере, в пределах C<sub>7</sub> и, вероятно, C<sub>9</sub>.

<sup>1</sup> Расчеты, основанные на термодинамических равновесиях, как теперь доказано, не могут указывать на температуру образования нефти. — Ред.

Однородность данных подтверждают 78% данных по содержанию изогептана, находящихся в пределах 20%-ного отклонения от средней линии (рис. 12). Вне пределов этого отклонения находятся образцы нефтей месторождений Абу Гадрия и Катиф, в которых,

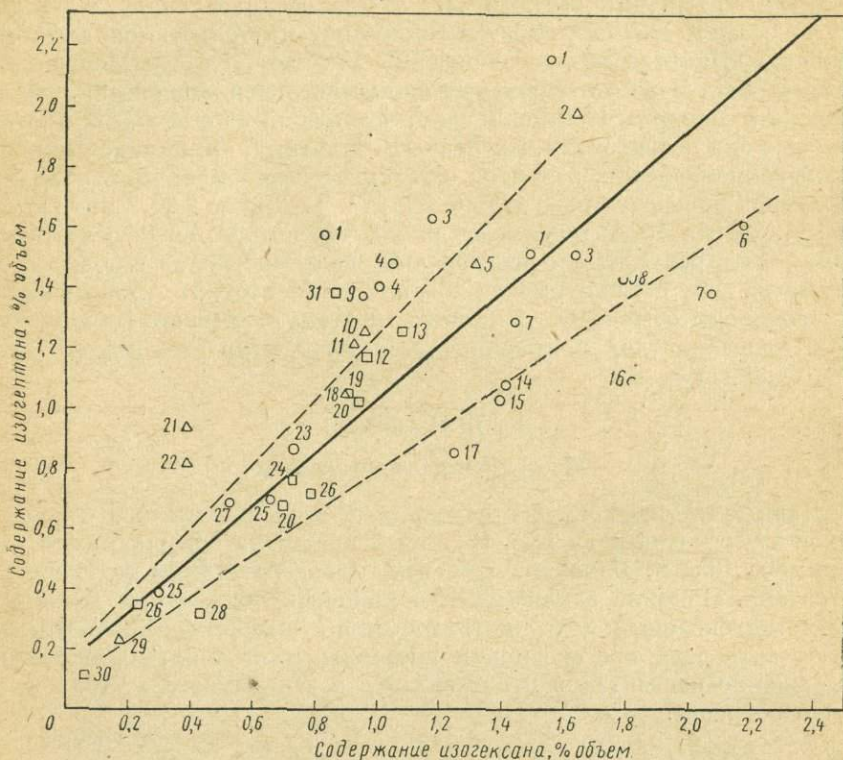


Рис. 12. Соотношение содержаний изогептанов и изогексанов.

Образцы нефти из месторождений: 1 — Понка Сити; 2 — Восточный Техас; 3 — Бивер Лодж; 4 — Уинклер; 5 — Абкайк; 6 — Тиз; 7 — Слотер; 8 — Эола Ойл Крик; 9 — Ейтс; 10 — Ага Джари; 11 — Кувейт; 12 — Гач Саран; 13 — Бахрейн; 14 — Вайоминг; 15 — Редуотер; 16 — Ли Харрисон; 17 — Рейнджер Лейк; 18 — Даммам; 19 — Плимут; 20 — Конроз; 21 — Абу Гадрия; 22 — Катиф; 23 — Фаскен; 24 — Вафра; 25 — Коколин; 26 — Хастингс; 27 — Оклахома Сити; 28 — Бассейн Уинта; 29 — Комодоро; 30 — Сэкет; 31 — Централ Эриа (Хавт Кел и др.).

Пунктирными линиями обозначено 20%-ное отклонение для изогептанов. Остальные условные обозначения см. на рис. 11.

по-видимому, меньше изогексанов, чем *n*-гексанов; так как это приписывается отсутствию низкокипящих материалов в нефти, то это было бы более вероятным для изогексанов, температура кипения у которых ниже, чем у обычных соединений. Следующая группа нефтей с отклонениями представлена образцом из месторождения Ейтс и двумя образцами из месторождения Уинклер.

Нефти Среднего Востока сосредоточены (на графике. — *Ред.*) в одном месте; изогексаны — 1,0%, изогептаны — 1,2%. Обычный

анализ этих нефтей, выполненный Горным Бюро, не дает никакого доказательства того, что в нефтях Абу Гадрия и Кати́ф недостает легких фракций; поэтому приходится делать вывод, что эти нефти характеризуют более высокое соотношение изогептанов и изогексанов. Две точки данных по месторождению Понка Сити сильно расходятся на графике, а третья точка находится почти на кривой средней линии; причина этих отклонений неизвестна. В сторону низкого содержания изогептана значительно отклоняются от средней линии данные пермских образцов из Западного Техаса (месторождения Слотер и Ли Харрисон) и менее значительно — данные образца из месторождения Уассон. В течение некоторого времени автор считал пермские нефти Западного Техаса с высоким содержанием серы и ароматических углеводородов единственными в своем роде.

## ЦИКЛОПЕНТАНЫ

### Циклопентан и метилциклопентан

Данные по соотношению содержаний циклопентана и метилциклопентана представлены на рис. 13. Гомогенность очень хорошая — только пять или шесть образцов заметно отклоняются от средней линии.

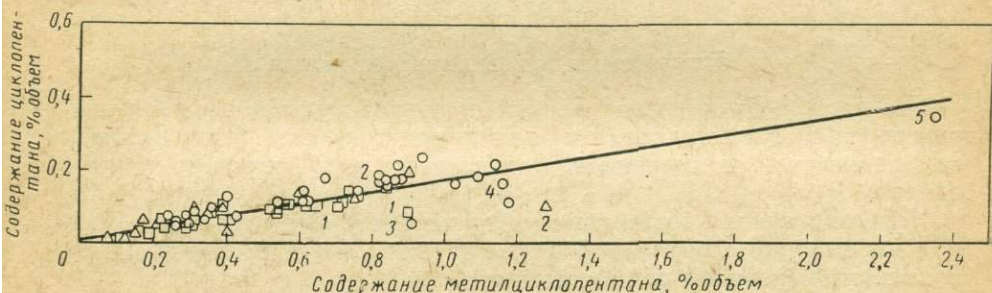


Рис. 13. Соотношение содержаний циклопентана и метилциклопентана.

Образцы нефти из месторождений: 1 — Конроэ; 2 — Восточный Техас; 3 — Понка Сити; 4 — Бивер Лодж; 5 — Норт Смайер.

Остальные условные обозначения см. на рис. 11.

Нефть месторождения Норт Смайер имеет весьма необычное содержание обоих соединений. Данные газо-жидкостной хроматографии (R. Martin and oth., 1963) показывают, что преобладание циклопентанов в этой нефти по сравнению с другими нефтями распространяется на диметилциклопентан и триметилциклопентан. Эта нефть характеризуется также высоким содержанием циклогексана и метилциклогексана; в других нефтях содержится столько же циклогексанов или больше, но при отсутствии высокого содержания циклопентана. В данном случае мы имеем дело с нефтью, уникальной по высокому

содержанию циклопентана. Можно ли на основании геологических исследований понять причину этого явления? Эти данные по связи

Таблица 21

**Зависимость содержания метилциклопентана от геологического возраста**

Геологический возраст	Количество нефтей (в %), содержащих метилциклопентан, %	
	≤ 0,80	> 0,80
Палеозой . . .	44	56
Мезозой . . .	12	88
Кайнозой . . .	8	92

содержания метилциклопентана с геологическим возрастом приведены в табл. 21.

Из данных табл. 21 видно, что в палеозойских нефтях метилциклопентан обнаружен во всех образцах примерно в равных количествах, тогда как в мезозойских и кайнозойских нефтях содержится свыше 0,80% метилциклопентана. Кривая настолько пологая, что трудно получить удовлетворительные согласующиеся данные

для циклопентана; однако, по-видимому, они будут иметь такой же общий характер. Соотношение количеств метилциклопентана и циклопентана составляет приблизительно 5,5. Это вполне соответствует данным, приведенным раньше в табл. 13 (кроме бакинских нефтей).

**ЦИКЛОГЕКСАНЫ**

**Циклогексан и метилциклогексан**

На рис. 14 представлены данные, характеризующие соотношения содержаний циклогексана и метилциклогексана. Эти данные, за некоторым исключением, объяснимы для широкого круга нефтей.

Два исключения составляют нефти из месторождений Муни № 2 с очень высоким содержанием метилциклогексана и Рейнджер Лейк с высоким содержанием циклогексана.

Связь с геологическим возрастом содержаний циклогексана и метилциклогексана представлена в табл. 22.

Таблица 22

**Зависимость содержания циклогексана и метилциклогексана от геологического возраста**

Геологический возраст	Количество нефтей (в %), содержащих			
	циклогексан, %		метилциклогексан, %	
	≤ 0,40	> 0,40	≤ 1,0	> 1,0
Палеозой . . . . .	33	67	29	71
Мезозой . . . . .	75	25	69	31
Кайнозой . . . . .	56	44	52	48

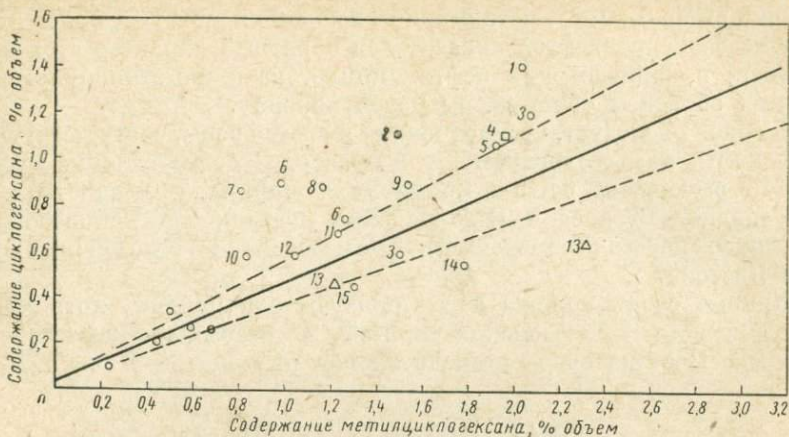


Рис. 14. Соотношение содержаний метилциклогексана и циклогексана.

Образцы нефти из месторождений: 1 — Мэлджамар; 2 — Элайда; 3 — Бивер Лодж; 4 — Суонсон Ривер; 5 — Норт Смайер; 6 — Слотер; 7 — Ли Харрисон; 8 — Уоссон; 9 — Тиз; 10 — Моньюмент; 11 — Кистоун; 12 — Хендрикс; 13 — Восточный Техас; 14 — Брэдфорд; 15 — Западный Канзас.

Пунктирные линии обозначают пределы отклонения, составляющие 20% для метилциклогексана.

Остальные условные обозначения см. на рис. 11.

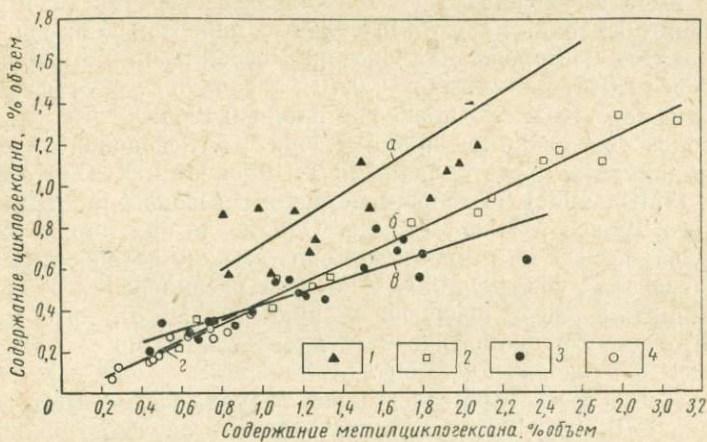


Рис. 15. Связь содержаний метилциклогексана и циклогексана со стратиграфическим возрастом.

Линии: а — пермских нефтей палеозойской группы Западного Техаса — Нью-Мексико; б — нефтей палеозойской группы (кроме нефтей пермской системы); в — нефтей кайнозойской группы; г — нефтей средневосточной системы (кайнозойская и мезозойская группы).  
Образцы нефтей: 1 — пермских; 2 — палеозойских (кроме пермских); 3 — кайнозойских; 4 — кайнозойских и мезозойских.

Из табл. 22 видно, что палеозойских нефтей с содержанием циклогексана выше 0,40% и метилциклогексана больше 1% вдвое меньше. Для мезозойских нефтей показателен обратный характер этой взаимосвязи; в кайнозойских нефтях циклогексан и метилциклогексан во всех образцах обнаружены почти поровну.

Из рис. 14 следует, что, возможно, имеются зоны, соответствующие типу нефти или геологическому возрасту. В соответствии с этим на рис. 15 вычерчены четыре кривые для нефтей: *a* — палеозойских из Западного Техаса и Нью-Мексико (пермь); *b* — кайнозойских; *в* — палеозойских (кроме перми); *г* — мезозойско-кайнозойских Среднего Востока.

Кривые очень хорошо характеризуют эти районы, хотя между кривыми для кайнозойских нефтей и мезозойско-кайнозойских Среднего Востока очень незначительная разница.

## АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

### Толуол и бензол

Данные по бензолу и толуолу представлены на рис. 16. С первого взгляда они кажутся очень разбросанными, однако при более внимательном рассмотрении выявляется некоторый порядок. Кривая *a* является средней для всех точек, кривая *b* является средней кривой для всех данных, кроме данных для месторождений Слотер, Рейнджер Лейк, Мэлджамар, Уоссон и Ли Харрисон, которые характеризуются высоким содержанием толуола при особенно значительном содержании бензола. Указанные нефти — палеозойские; содержание серы в нефтях месторождений Слотер, Уоссон и Ли Харрисон составляет более 1,0%, Мэлджамар — 0,70% и только в нефти месторождения Рейнджер Лейк оно низкое — около 0,19%.

Высокое содержание ароматических углеводородов подтверждается данными, представленными Т. Джонсом и Х. Смитом (Т. Jones, H. Smith, 1965) по многим пермским высокосернистым нефтям Западного Техаса и Нью-Мексико. Однако до сих пор невозможно решить, случайная или причинная связь между содержаниями серы и ароматических соединений<sup>1</sup>. Если при рассмотрении этих нефтей не принимать в расчет среднюю кривую (рис. 16, *a*), тогда кривая *b* (рис. 16) очень хорошо согласуется с этими данными — 76% данных находятся в пределах 20%-ного отклонения.

В большинстве нефтей содержание толуола не превышает 0,80%, а бензола — 0,35%. Те нефти, в которых эти значения больше, требуют дальнейших исследований, особенно с точки зрения геологических условий. 59% нефтей, содержащих более 0,40% толуола (причем игнорируются палеозойские нефти с высоким содержанием бензола), — мезозойские или кайнозойские.

<sup>1</sup> Что связь причинная, нет сомнений. — *Ред.*

Все имеющиеся данные о соотношениях углеводородов в пределах данного класса носят в большей степени закономерный, нежели слу-

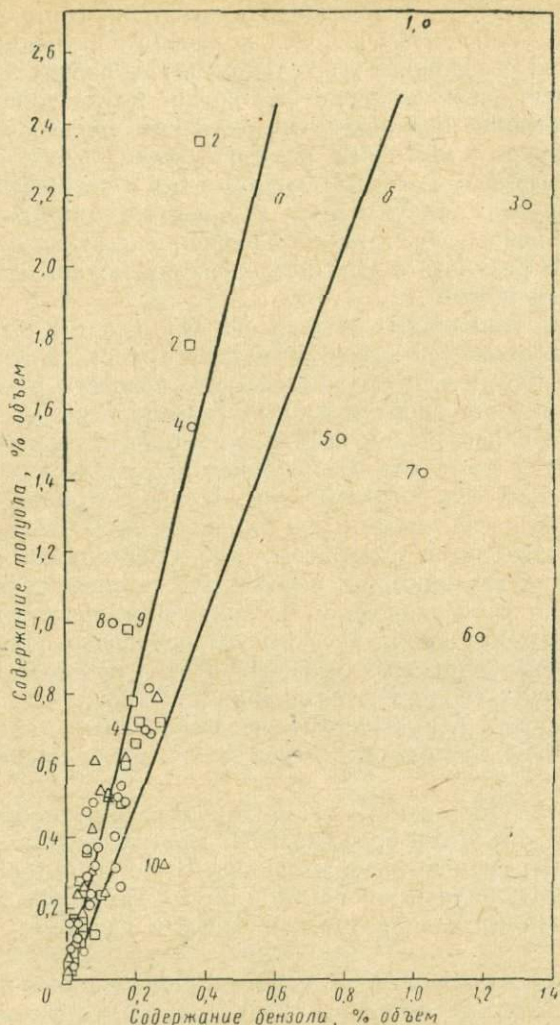


Рис. 16. Соотношение содержания бензола и толуола.

Образцы нефти из месторождений: 1 — Конроз; 2 — Плимут; 3 — Рейнджер Лейк; 4 — Бивер Лодж; 5 — Уоссон; 6 — Слотер; 7 — Ли Харрисон; 8 — Элайда; 9 — Саксет; 10 — Эльдрато.

Кривые: а — для обычных нефтей; б — для нефтей с аномально высоким содержанием бензола.

Остальные условные обозначения см. на рис. 11.

чайный характер. Объясняя эту особенность, автор считает, что каждая рассматриваемая пара углеводородов, возможно, имела аналогичные исходные материалы, претерпевала одинаковые превращения,

подвергаясь соответствующей миграции и аккумуляции. Поэтому в случаях отклонений, когда нет ошибки в определениях, следует проводить дальнейшее исследование нефтей. Направление этих исследований заключается в более подробном изучении остальных частей нефти и, особенно, в тщательном исследовании геологических условий, включающем изучение литологии коллектора и смежных пород, рассмотрение возможных материнских пород и путей миграции, температуры, солености сопутствующей воды, возможности примеси в подземных водах метеорной воды и загрязнения образца нефтью из других продуктивных горизонтов, проникающей через разломы и трещины, селективной адсорбции нефтяных компонентов на породах. В результате этих исследований можно найти объяснение необычным нефтям.

Примерами уникальных нефтей по содержанию ароматических углеводородов являются нефти Западного Техаса из формаций Глорриета, Клиер Фок и Сэн Эндрс пермского возраста. В то же время высокое содержание ароматических углеводородов не обнаружено ни в одной из палеозойских нефтей; кроме того, имеется несколько пермских нефтей с высоким содержанием ароматических углеводородов, но с низким содержанием серы. Нельзя отрицать, что нефти становятся высокосернистыми под влиянием окружающих условий, при наличии ангидрита, сульфатных вод и обстановки, благоприятствующей развитию бактерий, с помощью которых сульфат восстанавливается до сероводорода с последующим образованием серы. Высокое содержание ароматических углеводородов объясняется дегидрогенизацией нафтеновых углеводородов в ароматические. В нескольких случаях сернистые соединения, возможно, были удалены в процессе адсорбции, в результате чего образовались нефти с высоким содержанием ароматических углеводородов и низким содержанием серы.

Зависимость содержаний углеводородов внутри классов свидетельствует о том, что в более древних нефтях содержатся большие количества *n*-парафинов и изопарафинов. Было бы интересно узнать, можно ли связать случаи исключения в этих двух классах углеводородов с различиями температуры, истории и давления так же, как с возрастом.

Образование метилпентанов и метилгексанов, возможно, происходит в результате низкотемпературного крекинга фитана или пристана с одновременным образованием изопреноидов с 14 или 15 атомами углерода.

#### СОПОСТАВЛЕНИЕ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ УГЛЕВОДОРОДОВ

В противоположность вышеописанным соотношениям следующие три являются примерами межклассовых соотношений. Углеводороды этих классов содержат по семь атомов углерода.

## n-Гептан и метилциклогексан

Данные по содержанию n-гептана и метилциклогексана представлены на рис. 17. В противоположность предыдущим сравнениям видна большая разбросанность данных. Однако, хотя и нет никакой

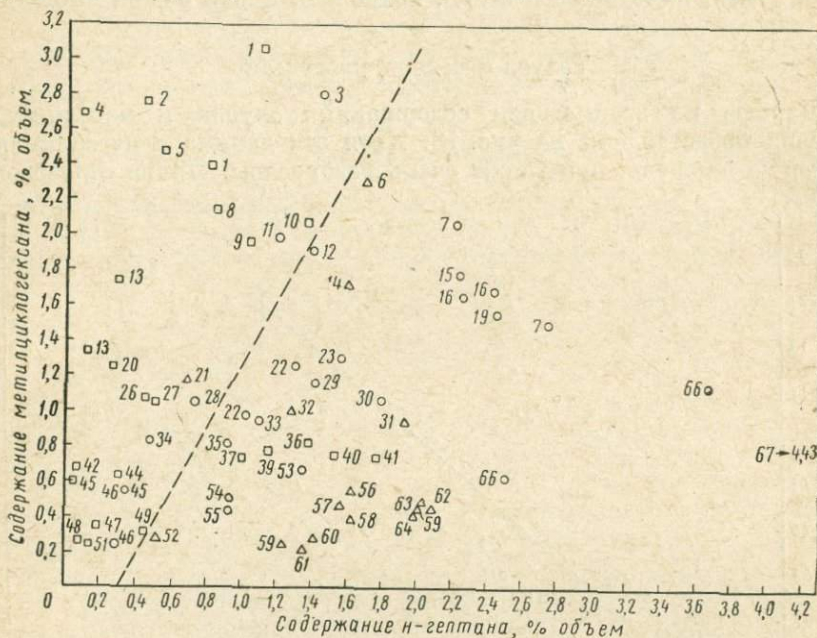


Рис. 17. Соотношение содержания n-гептана и метилциклогексана.

Образцы нефти из месторождений: 1 — Копроз; 2 — Плимут; 3 — Рейнджер Лейк; 4 — Уэйд Сити; 5 — Том О'Коннор; 6 — Восточный Техас; 7 — Бивер Лодж; 8 — Сегно; 9 — Суонсон Ривер; 10 — Оулд Оупин; 11 — Мэлджамар; 12 — Норт Смайер; 13 — Хастингс; 14 — Пембина; 15 — Брэдфорд; 16 — Понка Сити; 17 — Тиз; 18 — Элайда; 19 — Эола Ойл Крик; 20 — Мидуэй; 21 — Восточный Техас; 22 — Слотер; 23 — Западный Канзас; 24 — Кистоун; 25 — Халл-Силк-Сайкс; 26 — Коулинга; 27 — Дженнингс; 28 — Хендрикс; 29 — Уоссон; 30 — Западный Эдмонд; 31 — Эльдorado; 32 — Ваха; 33 — Редуотер; 34 — Моньюмент; 35 — Ли Харрисон; 36 — Ага Джари; 37 — Тиа Хуана; 38 — Гач Саран; 39 — Эола Мак Лиш; 40 — Централ Эриа; 41 — Киркук; 42 — Саут Хьюстон; 43 — Гоулден Мидоуз; 44 — Ейтс; 45 — Сэксет; 46 — Уинклер; 47 — Уилмингтон; 48 — Вафра Эоцен; 49 — Бассейн Уинта; 50 — Майнес; 51 — Лагунильяс; 52 — Комодоро; 53 — Бассейн Элк; 54 — Оклахома Сити; 55 — Вайоминг; 56 — Даммам; 57 — Кувейт; 58 — Дариус; 59 — Катиф; 60 — Абу Гадрия; 61 — Вафра Ратави; 62 — Бахрейн; 63 — Абкайк; 64 — Саудовская Аравия; 65 — Муни; 66 — Коколин; 67 — Фаскен.

Остальные условные обозначения см. на рис. 11.

линейной зависимости, все же существует некоторое разделение, в основном с геологической точки зрения. Все данные, находящиеся выше пунктирной линии, представляют либо кайнозойские, либо палеозойские нефти, о которых ранее упоминалось, как об исключениях: нефти месторождений Ейтс, Уинклер и Моньюмент. Еще одним исключением являются нефти месторождений Мэлджамар и Рейнджер Лейк. Все данные ниже этой линии представляют мезозойские и палеозойские нефти, кроме нефтей Гач Саран, Ага Джари,

Сентрал Эриа, Киркук, Тиа Хуана и Майнес, которые являются кайнозойскими. Все нефти Среднего Востока, включая и кайнозойские нефти, группируются довольно близко друг к другу. Это говорит о том, что, независимо от геологического возраста данного коллектора, нефти, находящиеся в нем, возможно, имели общий источник.

### Толуол и метилциклогексан

Данные по взаимосвязи содержаний толуола и метилциклогексана представлены на рис. 18. Хотя эти данные и не занимают большую площадь, они также очень разбросаны. Линия проведена

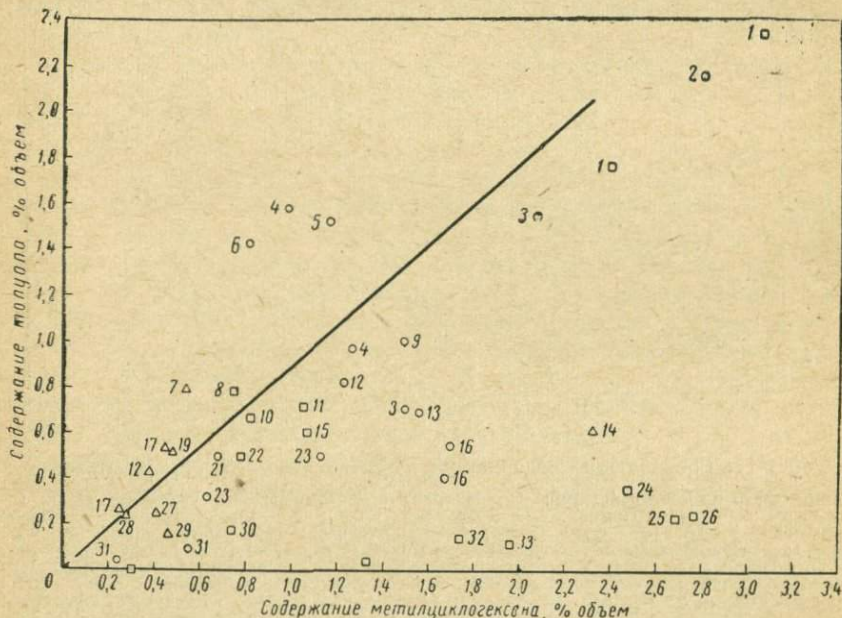


Рис. 18. Соотношение содержаний толуола и метилциклогексана.

Образцы нефти из месторождений: 1 — Конроз; 2 — Рейнджер Лейк; 3 — Бивер Лодж; 4 — Слотер; 5 — Уоссон; 6 — Ли Харрисон; 7 — Даммам; 8 — Сентрал Эриа; 9 — Элайда; 10 — Ага Джари; 11 — Дженнингс; 12 — Кистоун; 13 — Эола Ойл Крик; 14 — Восточный Техас; 15 — Коулинга; 16 — Понка Сити; 17 — Катиф; 18 — Абкайк; 19 — Вахрейи; 20 — Дариус; 21 — Бассейн Элк; 22 — Гач Саран; 23 — Коколин; 24 — Том О'Коннор; 25 — Уэйд Сити; 26 — Плимут; 27 — Саудовская Аравия; 28 — Абу Гадрия; 29 — Кувейт; 30 — Киркук; 31 — Уинклер; 32 — Хастингс; 33 — Суонсон Ривер. Остальные условные обозначения см. на рис. 11.

как символический эталон. По трем нефтям — Ли Харрисон, Слотер и Уоссон — видно, что высокое содержание толуола не обуславливает высокого содержания метилциклогексана; из рис. 18 нетрудно убедиться, что это также верно и в отношении *n*-гептана. По данным нефтей месторождений Муни № 2, Плимут, Уэйд Сити и Том О'Коннор можно судить о возможности высокого содержания метилцикло-

гексана при небольших количествах толуола; это остается действительным для тех же самых нефтей (кроме Муни № 2) в отношении *n*-гептана. Нефть месторождения Муни № 2 является весьма необычной и требует дальнейшего изучения. Нефти месторождений Малджамар, Рейнджер Лейк, Конроэ и Бивер Лодж характеризуются высоким содержанием как толуола, так и метилциклогексана, обычным количеством *n*-гептана (кроме нефти Бивер Лодж, в которой содержится довольно большое количество *n*-гептана).

### Толуол и *n*-гептан

Распределение данных по содержанию толуола и *n*-гептана на рис. 19 похоже на их распределение на рис. 17. Данные, располагающиеся над линией, представляют кайнозойские нефти, высоко-

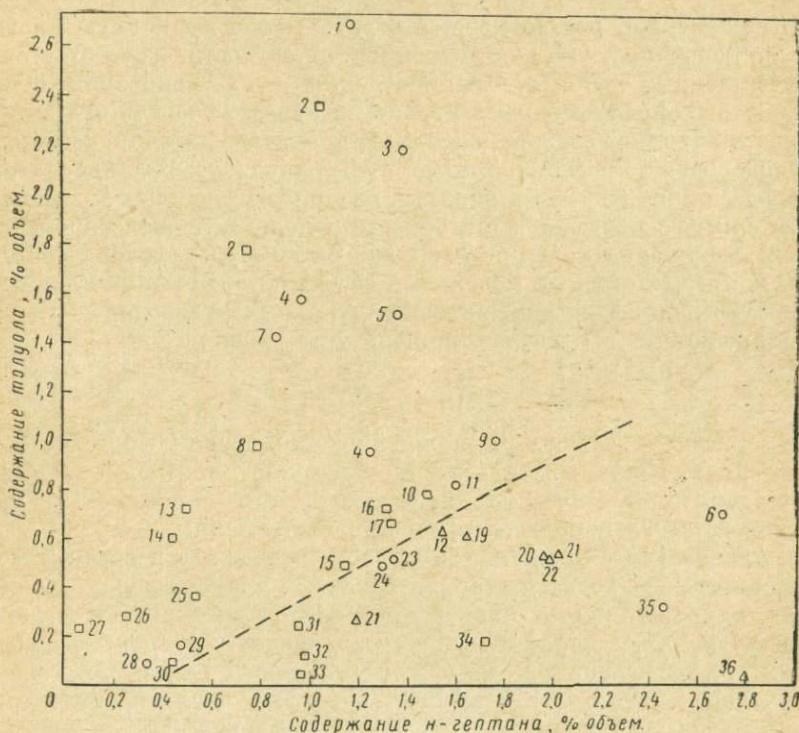


Рис. 19. Соотношение содержаний толуола и *n*-гептана.

Образцы нефтей из месторождений: 1 — Малджамар; 2 — Конроэ; 3 — Рейнджер Лейк; 4 — Слотер; 5 — Уоссон; 6 — Бивер Лодж; 7 — Ли Харрисон; 8 — Сегно; 9 — Элайда; 10 — Сентрал Эриа; 11 — Кистоун; 12 — Даммам; 13 — Дженнингс; 14 — Коулинга; 15 — Гач Саран; 16 — Оулд Оушн; 17 — Ага Джари; 18 — Пембина; 19 — Восточный Техас; 20 — Абкайк; 21 — Катиф; 22 — Бахрейн; 23 — Порт Смайер; 24 — Бассейн Элк; 25 — Том О'Коннор; 26 — Мядуэй; 27 — Уэйд Сити; 28 — Уинклер; 29 — Моньюмент; 30 — Бассейн Уинта; 31 — Тиа Хуана; 32 — Суонсон Ривер; 33 — Майнес; 34 — Киркук; 35 — Коколин; 36 — Муни.

Остальные условные обозначения см. на рис. 11.

сернистые палеозойские нефти Западного Техаса или признанные ранее исключения. Данные ниже этой линии характеризуют в основном мезозойские и палеозойские нефти, за исключением нефтей месторождений Киркук, Бассейн Уинта, Суонсон Ривер, Тиа Хуана и Майнес.

Из рис. 17—19 можно сделать вывод об отсутствии такой корреляции между классами, которая существует между углеводородами внутри классов. Автор считает, что приблизительно максимальными пределами содержания этих ароматических углеводородов во многих нефтях является 0,80% толуола и 0,30% бензола. Когда эти пределы превышены, следует искать объяснения на основе дальнейших исследований (как об этом уже говорилось при обсуждении внутриклассовых взаимосвязей углеводородов).

### СОСТАВ КЕРОСИНОВ

К сожалению, нет возможности дать такую же полную картину состава керосинов, как для лигроинов, в частности, из-за отсутствия количественных данных. В приведенном ниже описании общего состава по корреляционному индексу в первую очередь будут представлены объемное содержание суммы ароматических и парафиновых углеводородов с нафтеновыми, процентное содержание атомов углерода в ароматических ядрах, в нафтеновых кольцах и в парафинах в сумме с парафиновыми боковыми цепями и число ароматических и нафтеновых колец в молекуле. Затем будет сделана попытка связать предполагаемый модельный состав с фактическими данными, и, наконец, приведен список индивидуальных углеводородов, идентифицированных в пределах температуры кипения 200—300° С.

### ОБЩИЙ СОСТАВ ФРАКЦИЙ 8—12

На рис. 20—22 показан полный состав легких фракций 8—12 в керосинах. Кроме обычного корреляционного индекса и объемного содержания ароматических, нафтеновых или парафиновых углеводородов, здесь использованы новые показатели:

1) процентное содержание всех атомов углерода в средней молекуле, которые находятся в ароматическом ядре или ядрах, в нафтеновых ядрах, и сумма процентного содержания атомов углерода в индивидуальных парафиновых углеводородах и процентного содержания атомов углерода в парафиновых боковых цепях;

2) общее число колец в средней молекуле, число ароматических ядер в молекуле и число нафтеновых ядер в молекуле.

Все эти данные и использованные методы приведены в табл. 1.

### СООТНОШЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ, НАФТЕНОВЫХ И ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

На рис. 20, а даны полосчатые графики среднего корреляционного индекса (без веса) для фракций 8—15 тех же самых вышеописанных 14 низкосернистых и 7 высокосернистых нефтей. Они рас-

положены в том же порядке, что и описанные выше лигроины. Если пренебречь высотой полосы для нефти J из Борнео, то корреляционный индекс увеличивается от 20 для нефти A до 50 и больше для нефти N. Из рис. 20, б, на котором приведено объемное содержание ароматических углеводородов для фракций 8—12, видно, что в нефтях А — I увеличение индекса корреляции вызвано в основном

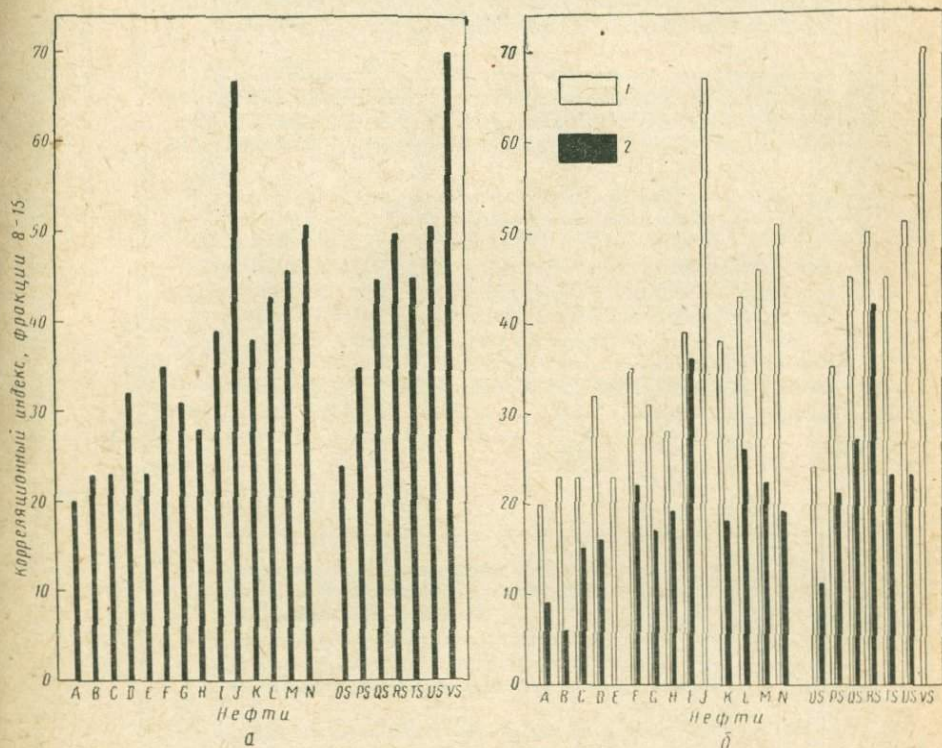


Рис. 20. Корреляционные индексы для фракций 8—15 и содержание ароматических углеводородов (в % объем.) во фракциях 8—12.

а — величины корреляционных индексов; б — ароматические углеводороды: 1 — корреляционный индекс, 2 — содержание (в % объем.).

увеличением содержания ароматических углеводородов; для нефтей К, L, M и N увеличение этого индекса является результатом увеличения содержания нафтенов, что подтверждается рис. 24, а, б.

Много интересных выводов можно сделать по данным, представленным на рис. 20, 21 и 22, а также в табл. 1.

1. Низкие значения индекса корреляции для нефти А (Фаскен) можно объяснить тем, что на молекулу приходится наименьшее число ароматических колец (0,1 и 0 для фракций 12 и 14) в сочетании с очень низким содержанием ароматической части, и, хотя самые высокие значения для числа нафтенных колец в молекуле

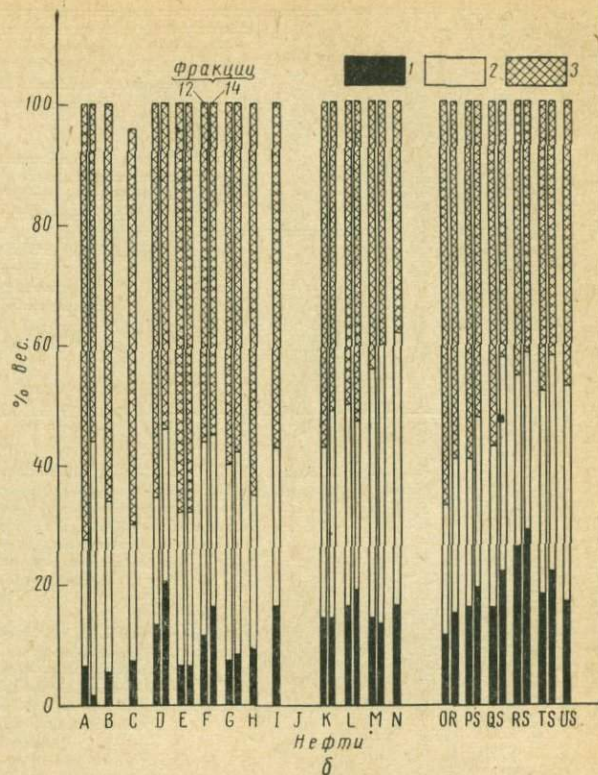
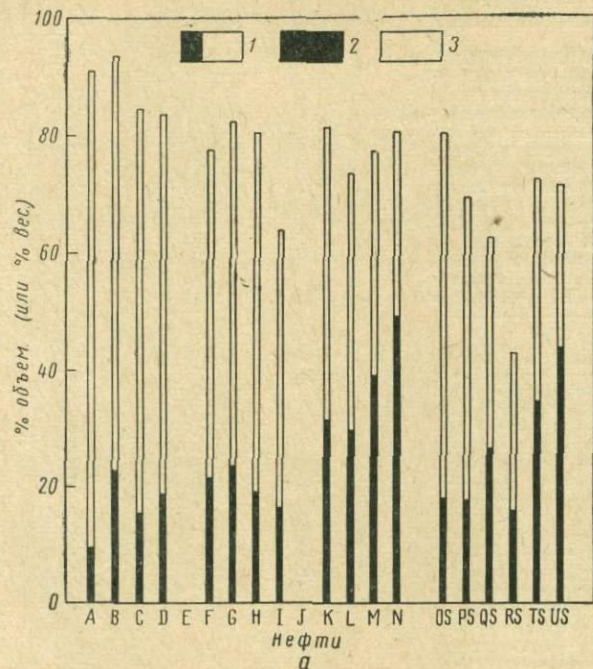


Рис. 21. Содержание суммы парафиновых и нафthenовых углеводородов во фракциях 8—12 и распределение углерода во фракциях 12 и 14.

*a* — содержание: 1 — суммы парафинов и нафthenов (в % объем.), 2 — нафthenовых колец в сумме парафиновых и нафthenовых углеводородов (в % вес.), 3 — суммы парафинов и парафиновых боковых цепей в сумме парафиновых и нафthenовых углеводородов; *б* — содержание во фракциях 12 и 14 (в % вес.): 1 — ароматических колец, 2 — нафthenовых колец, 3 — суммы парафиновых углеводородов и парафиновых боковых цепей.

составляют 0,9 и 1,9 для фракций 12 и 14, эти нафтенковые кольца представлены моноциклическими и бициклическими алкилнафтенами с величинами индекса корреляции от 10 до 20. Возможно, большинство из присутствующих ароматических углеводородов являются алкилбензолами.

2. Нефть D (Коколин), в лигроиине которой содержится большое количество парафиновых углеводородов, имеет фракцию нефтей с высоким индексом корреляции. Это можно объяснить в основном значительным увеличением среднего числа колец в молекуле (0,5 и 0,7 для фракций 12 и 14) в сочетании с очень высоким объемным содержанием ароматических углеводородов.

3. Нефти L и M (Коулинга Ноуз и Хастинге) характеризуются одним и тем же объемным содержанием ароматических углеводородов — соответственно 26 и 22 — и почти аналогичным процентным содержанием ароматических колец в молекуле — 0,6—0,4 для фракций 12 и 0,9—0,5 для фракции 14. Этот факт обычно указывает на преобладание в нефти Коулинга нафталина. В противоположность ей нефть Хастингса имеет очень высокое число нафтенковых колец в молекуле, что указывает на конденсированные ядра циклогексана или циклопентана с насыщенными связями.

4. За одним исключением, в нефти А (Фаскен), как в высоко-, так и в низкосернистой ее разновидности число ароматических ядер в молекуле увеличивается от фракции 12 до фракции 14.

5. Аналогично увеличивается в молекуле число нафтенковых колец; однако в этом случае не отмечается изменений для нефти F (Бивер Лодж). Оба последних явления (пункты 4 и 5) указывают на увеличение циклических соединений с увеличением температуры кипения или молекулярного веса нефтяных фракций.

6. По-видимому, для высокосернистых нефтей (кроме нефти OS, Лисбон) характерно повышенное содержание ароматических углеводородов. Высокосернистые нефти, вероятно, содержат также большую часть углерода в ароматических ядрах и немного повышенное

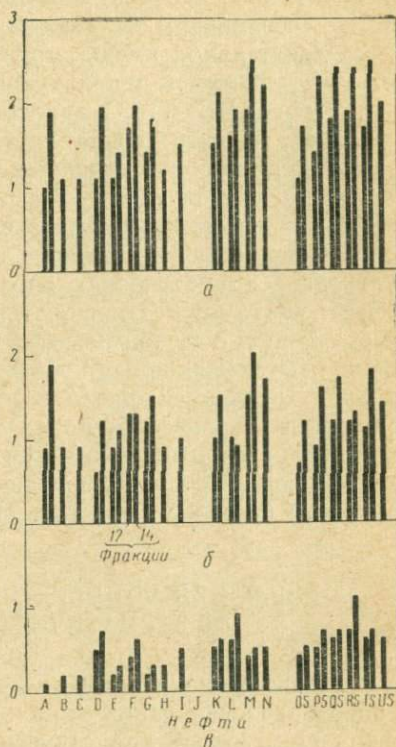


Рис. 22. Число ароматических, нафтенковых и общих колец в молекуле во фракциях 12 и 14.

а — ароматические; б — нафтенковые; в — общие.

число ароматических ядер в молекуле (исключение опять составляет нефть OS). Интересно выяснить, действительно ли это так или указанный вывод объясняется наличием сернистых соединений, которые влияют на физические свойства, используемые в этих расчетах. Автор считает, что большинство имеющих к этому отношение сернистых соединений составляют бензотиофены и дибензотиофены и, следовательно, имеют присущий им ароматический характер, который отражен в используемых данных.

7. Нефть RS (Ли Харрисон), вероятно, заслуживает особого внимания, так как представляет уникальную группу нефтей (высокосернистых, с высоким содержанием ароматики из пермского бассейна Западного Техаса и Нью-Мексико). Индекс корреляции для фракций 8—15 высокий; объемное содержание ароматических углеводородов во фракциях 8—12 очень значительное; процентное содержание углерода в ароматических ядрах является самым высоким из всех нефтей; число ароматических ядер в молекуле также самое большое по сравнению с любой из нефтей (с величиной 1,1 для фракции 14). Число нафтеновых колец по сравнению с другими нефтями несколько меньше. Было предложено несколько возможных вариантов объяснения для этих нефтей, но ни один из них не оказался полностью удовлетворительным. Эта ситуация обсуждается Т. Джонсом и Х. Смитом в их статье, посвященной составу и стратиграфии нефтей пермского бассейна (Т. Jones, H. Smith, 1965).

#### СОДЕРЖАНИЯ АТОМОВ УГЛЕРОДА, АРОМАТИЧЕСКИХ ЯДЕР И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В статье сделана попытка показать, как определенные величины процентного содержания атомов углерода в молекуле ароматического соединения, числа ароматических ядер в молекуле и объемного содержания ароматических углеводородов во фракции 12 связаны с гипотетическими смесями нескольких ароматических соединений. Были выбраны соединения: децилбензол, гексилтетрагидронафталин, пентилнафталин и метилфенантрен.

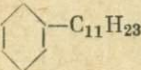
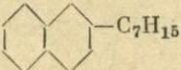
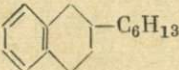
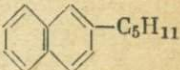
Процентное содержание ароматических атомов углерода и число ароматических ядер были рассчитаны для каждого из этих углеводородов и для нескольких смесей. Когда эти данные наносятся на график зависимости от предполагаемых величин объемного содержания ароматических углеводородов, они образуют ряд прямых линий, веерообразно расходящихся от нуля. Например, метилфенантрен имеет три ядра в молекуле. Если бы эти ароматические углеводороды присутствовали в количестве 10, 20 или 30% во фракции, баланс которой был бы неароматическим, тогда число ядер в молекуле для этой фракции составило бы соответственно 0,3; 0,6 и 0,9. Такие же расчеты можно сделать для различных смесей компонентов ароматического ряда. Когда рассчитаны эти данные и проведены линии, тогда на график можно нанести данные наблюдения.

Из полученных графиков можно сделать следующие выводы: 1) компонентами ароматического ряда в нефти А (Фаскен), С (Майнес) и G (Чарентон) должны быть в значительной степени алкилбензол, или алкилтетрагидронафталин, или оба эти соединения; 2) компонент ароматического ряда в нефти F (Бивер Лодж), вероятно, на 50% состоит из моноциклических ароматических соединений и на 50% из нафталиновых соединений; 3) большую часть ароматических соединений в нефтях В (БэглеЙ), N (Саут Пасс), I (Конроэ) и L (Коулинга) составляет алкилнафталин с небольшой частью моноциклических и, возможно, трициклических соединений ароматического ряда; 4) ароматические углеводороды в нефтях H (Гейдан), M (Хастингс), K (Мейн Пасс) и O (Коколин) на 10—50% представлены трициклическими ароматическими соединениями, вместе с которыми, вероятно, присутствуют в равных количествах алкилнафталины.

Соответствующие данные, характеризующие процентное содержание атомов углерода в молекуле ароматического соединения, вполне отвечают выводам, только что сделанным. Однако есть и отличия. Так, в нефти А (Фаскен) содержится 70% моноциклических ароматических соединений, а не 100%, как в предыдущем случае. Для данных такого рода, полученных в результате подсчетов, это несоответствие не является необычным. В нефти В (БэглеЙ) ароматические соединения состоят примерно поровну из моноциклических и бициклических соединений, или, возможно, из смеси их с небольшой примесью трициклических ароматических соединений. Нефти H (Гейдан), M (Хастингс) и K (Мейн Пасс) все еще рассматриваются как содержащие трициклические ароматические соединения. Нефть D (Коколин) находится ниже 100%-ной линии бициклических соединений, поэтому она отличается меньшим содержанием трициклических соединений. Однако здесь представляет интерес то, что нефть с весьма парафинистым лигроином, по-видимому, имеет трициклические соединения ароматического ряда в легком керосине.

Еще одним интересным и, возможно, целесообразным экспериментом является составление модельной конструкции для фракции 12 с использованием *n*-парафина (*n*-гептадекана), моноциклического циклогексана (циклогексилундекана), бициклического нафтена (гептилбициклодекана), моноциклического ароматического соединения (гексилтетрагидронафталина) и бициклического ароматического соединения (пентилнафталина).

В табл. 23 даны основные рассчитанные сведения по каждому из этих углеводородов. В табл. 24 рассчитанные свойства некоторых смесей сравниваются с определенными из анализа свойствами фракции 12 для парафинистой нефти (нефть А из Фаскена), нефти с меньшим содержанием парафиновых, но с большим содержанием ароматических углеводородов (нефть I из Конроэ), нефти с еще меньшим содержанием парафиновых, но с большим содержанием нафталиновых и ароматических соединений (нефть L из Коулинга) и очень нафтенной нефти (нефть N из Саут Пасс). Вообще величины, полученные в результате расчетов, и различные предполагаемые составы

Показатели	Углеводороды				
	n-гептадекан	циклогексил- ундекан	гептилбициклодекан	гексилтетрагидро- нафталин	пентилнафталин
Структурная формула . .	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	 $\text{C}_7\text{H}_{15}$	 $\text{C}_6\text{H}_{13}$	 $\text{C}_5\text{H}_{11}$
Эмпирическая формула . .	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$
Содержание атомов угле- рода в парафиновых угле- водородах, % вес. . . .	100	64,7	41,2	37,5	33,3
Содержание атомов угле- рода в нафтеновых угле- водородах, % вес. . . .	0	35,3	58,8	25,0	0
Содержание атомов углеро- да в ароматических со- единениях, % вес. . . .	0	0	0	37,5	66,7
Количество колец:					
нафтеновых . . . . .	0	1	2	1	0
ароматических . . . . .	0	0	0	1	2
всего . . . . .	0	1	2	2	2

Сопоставление экспериментальных и теоретических данных

Содержание	Нефть А		Нефть I		Нефть L		Нефть N	
	1	2	1	2	1	2	1	2
n-Гептадекан, % . . . . .	—	45	—	30	—	0	—	0
Циклогексилундекан, % . . . . .	—	20	—	10	—	40	—	20
Гептабидцклодекан, % . . . . .	—	20	—	30	—	30	—	60
Гексилтетрагидронафталин, % . . . . .	—	10	—	20	—	10	—	10
Пентилнафталин, % . . . . .	—	5	—	10	—	20	—	10
Содержание атомов углерода в парафиновых углеводородах, % вес.	72	72	57	60	50	49	43	47
Содержание атомов углерода в нафтеновых углеводородах, % вес.	22	21	27	26	30	34	42	45
Содержание атомов углерода в ароматических углеводородах, % вес.	6	7	16	14	20	17	14	10
Количество нафтеновых колец в молекуле . . . . .	0,9	0,9	1,0	0,9	1,0	1,1	1,5	1,5
Количество ароматических ядер в молекуле . . . . .	0,1	0,2	0,5	0,4	0,6	0,5	0,4	0,3
Общее количество колец в молекуле	1,0	1,1	1,5	1,3	1,6	1,6	1,9	1,8
Содержание ароматических соединений, % вес. . . . .	11	15	30	30	31	30	16	20

Примечание. В колонке 1—данные табл. 1; в колонке 2—данные табл. 23.

вполне соответствуют современным понятиям об этих нефтях. Конечно, это сильно упрощенная модель, служащая только для иллюстрации, и ее нельзя истолковывать как представляющую фактический состав нефтей.

#### УГЛЕВОДОРОДЫ ИДЕНТИФИЦИРОВАННЫЕ В КЕРОСИНЕ, ВЫКИПАЮЩЕМ ПРИ 200—300° С

В табл. 25 приведен перечень углеводородов, идентифицированных в керосине.

#### n-Парафины и изопарафины

В керосине были обнаружены все n-парафины; из числа изопарафинов были найдены только семь изопреноидов в нефти Восточного Техаса (табл. 10) и многих других нефтях. Изопреноиды представляют значительный интерес, потому что присутствуют в больших количествах, чем большинство индивидуальных углеводородов, кроме n-парафинов. В нефти Восточного Техаса значения содержаний колеблются от 0,06% для 2,6,10-триметилпентадекана до 0,5% для 2,6,10,14-тетраметилпентадекана (пристана). Предполагается, что

## Углеводороды, идентифицированные в пределах 200—300° С

Углеводороды	Формула	Температура кипения, °С	Месторождение нефти	Литературный источник
Парафиновые углеводороды				
Нормальные				
<i>n</i> -додекан	$C_{12}H_{26}$	216	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Mair, 1964
<i>n</i> -тридекан	$C_{13}H_{28}$	235	То же	То же
<i>n</i> -тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	253	»	»
<i>n</i> -пентадекан	$C_{15}H_{32}$	271	»	»
<i>n</i> -гексадекан	$C_{16}H_{34}$	287	»	»
<i>n</i> -гептадекан	$C_{17}H_{36}$	302	»	»
С разветвленной цепью				
2,6,10-триметилундекан	$C_{14}H_{30}$	231	»	»
2,6,10-триметилдодекан (фарнезан)	$C_{15}H_{32}$	249	»	»
2,6,10-триметилтридекан	$C_{16}H_{34}$	270	Восточный Техас (США)	J. Bendoraitis and oth., 1963
2,6,10-триметилпентадекан	$C_{18}H_{38}$	285	То же	То же
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	$C_{19}H_{40}$	290	»	»
2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)	$C_{20}H_{42}$	325	»	»
2,6,10,14-тетраметилгептадекан	$C_{21}H_{44}$	330	»	»
Циклопарафины				
Циклогексаны				
1,2-диизопропилциклогексан	$C_{12}H_{24}$	225—230	Бавлы (СССР)	Б. Ле, 1961
1,3-диизопропилциклогексан	$C_{12}H_{24}$	225—230	То же	То же
Бициклодеканы				
<i>t</i> -декагидронафталин	$C_{10}H_{18}$	187	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Mair, 1964
<i>c</i> -декагидронафталин	$C_{10}H_{18}$	196	То же	»
1-метилдекагидронафталин	$C_{11}H_{20}$	205—215	Мирзаани (СССР)	Х. И. Арешидзе, А. В. Киквидзе, 1958
1,6-диметилдекагидронафталин	$C_{12}H_{22}$	—	То же	То же
1,7-диметилдекагидронафталин	$C_{12}H_{22}$	—	»	»
Трициклодекан				
Трицикло [3,3,1,13,7] декан (адаманта)	$C_{10}H_{10}$	190	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Mair, 1964
Инданы				
Индан	$C_9H_{16}$	170	То же	»
1-метилиндан	$C_{10}H_{18}$	191	»	»
2-метилиндан	$C_{10}H_{18}$	191	»	»

Углеводороды	Формула	Температура кипения, °С	Месторождение нефти	Литературный источник
4-метилиндан	$C_{10}H_{18}$	205	Понка Си (шт. Оклама, США	V. Mair, 1964
5-метилиндан	$C_{10}H_{18}$	202	Техас (СШ	R. Williams and oth., 1952
Ароматические углеводороды				
Алкилбензолы				
1,2,3,4-тетраметилбензол	$C_{10}H_{14}$	205	Понка Сити (шт. Оклама, США)	V. Mair, 1964
1,2,3,5-тетраметилбензол	$C_{10}H_{14}$	198	То же	»
1,2,4,5-тетраметилбензол	$C_{10}H_{14}$	197	»	»
<i>n</i> -пентилбензол	$C_{11}H_{16}$	205	Ромашкино (СССР)	И. А. Мусаев и др., 1963
2-фенилпентан	$C_{11}H_{16}$	193	То же	То же
3-фенилпентан	$C_{11}H_{16}$	191	»	»
изопентилбензол	$C_{11}H_{16}$	199	»	»
1-метил-3- <i>n</i> -бутилбензол	$C_{11}H_{16}$	204	Понка Сити (шт. Оклама, США)	V. Mair, 1964
1-метил-4- <i>tert</i> -бутилбензол	$C_{11}H_{16}$	193	Ромашкино (СССР)	И. А. Мусаев и др., 1963
1-метил-3,4-диэтилбензол	$C_{11}H_{16}$	202	—	W. Markownikoff, 1886
1-метил-3,6-диэтилбензол	$C_{11}H_{16}$	200	—	C. Engler, H. Höfer, 1913
1,2-диметил-4- <i>n</i> -пропилбензол	$C_{11}H_{16}$	209	Понка Сити (шт. Оклама, США)	V. Mair, 1964
1,3-диметил-4- <i>n</i> -пропилбензол	$C_{11}H_{16}$	207	То же	То же
триметилэтилбензол	$C_{11}H_{16}$	212	»	»
1,2-диизопропилбензол	$C_{12}H_{18}$	204	Бавлы (СССР)	Б. Ле и др., 1961
1,3-диизопропилбензол	$C_{12}H_{18}$	203	»	То же
1,4-диизопропилбензол	$C_{12}H_{18}$	210	»	»
1,2-диметил-4- <i>tert</i> -бутилбензол	$C_{12}H_{18}$	215	Ромашкино (СССР)	И. А. Мусаев и др., 1963
Тетрагидронафталины				
1,2,3,4-тетрагидронафталин	$C_{10}H_{12}$	208	Понка Сити (шт. Оклама, США)	V. Mair, 1964
2-метил-[1,2,3,4-тетрагидронафталин]	$C_{11}H_{13}$	221	То же	»
5-метил-[1,2,3,4-тетрагидронафталин]	$C_{11}H_{13}$	234	»	»
6-метил-[1,2,3,4-тетрагидронафталин]	$C_{11}H_{13}$	229	»	»
Нафталины				
нафталин	$C_{10}H_8$	218	»	»
1-метилнафталин	$C_{11}H_{10}$	245	»	»

Углеводороды	Формула	Температура кипения, °С	Месторождение нефти	Литературный источник
2-метилнафталин	$C_{11}H_{10}$	241	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964
1-этилнафталин	$C_{12}H_{12}$	259	»	»
2-этилнафталин	$C_{12}H_{12}$	258	»	»
1,2-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	268	»	»
1,3-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	265	»	»
1,4-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	268	»	»
1,5-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	265	»	»
1,6-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	263	»	»
1,7-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	263	»	»
1,8-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	270	Чонгелек (СССР)	Н. В. Птицына, 1959 г.
2,3-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	269	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964
2,6-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	262	То же	»
2,7-диметилнафталин	$C_{12}H_{12}$	263	»	»
1- <i>n</i> -пропилнафталин	$C_{13}H_{14}$	272	»	»
2- <i>n</i> -пропилнафталин	$C_{13}H_{14}$	273	»	»
1-метил- <i>x</i> -этилнафталин	$C_{13}H_{14}$	270	»	»
2-метил-6-этилнафталин	$C_{13}H_{14}$	270	»	»
1,2,3-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	261	Чонгелек (СССР)	Н. В. Птицына, 1959
1,2,4-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	283	То же	То же
1,2,5-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	280	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964
1,2,6-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	280	То же	»
1,2,7-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	295	Чонгелек (СССР)	Н. В. Птицына, 1959
1,2,8-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	280	То же	То же
1,3,5-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	280	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964
1,3,6-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	280	То же	»
1,3,7-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	280	»	»
1,3,8-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	—	Чонгелек (СССР)	Н. В. Птицына, 1959
1,4,5-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	289	То же	То же
1,4,6-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	278	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964
1,6,7-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	280	То же	»
2,3,6-триметилнафталин	$C_{13}H_{14}$	277	»	»
2- <i>трет</i> -бутилнафталин	$C_{14}H_{16}$	275	Ромашкино (СССР)	И. А. Мусаев и др., 1963
2-метил-6-пропилнафталин	$C_{14}H_{16}$	280	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964

Углеводороды	Формула	Температура кипения, °С	Месторождение нефти	Литературный источник
метилпропилнафталин	$C_{14}H_{16}$	280	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964
1,4,5,7-тетраметилнафталин	$C_{14}H_{16}$	303	Ромашкино (СССР)	М. М. Кусиков и др., 1960
2,3,6,7-тетраметилнафталин	$C_{14}H_{16}$	302	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964
<b>Бифенилы</b>				
бифенил	$C_{12}H_{10}$	255	То же	»
2-метилбифенил	$C_{13}H_{12}$	255	»	»
3-метилбифенил	$C_{13}H_{12}$	273	»	»
4-метилбифенил	$C_{13}H_{12}$	270	»	»
2,5-диметилбифенил	$C_{14}H_{14}$	267	»	»
триметилбифенил	$C_{15}H_{16}$	267	»	»
тетраметилбифенил	$C_{16}H_{18}$	267	»	»
1,2-дифенилэтан	$C_{14}H_{14}$	285	Ромашкино (СССР)	И. А. Мусаев и др., 1963
<b>Аценафтены</b>				
аценафтен	$C_{12}H_{10}$	277	То же	То же
метилаценафтен	$C_{13}H_{12}$	275	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964
<b>Флуорены</b>				
флуорен	$C_{13}H_{10}$	297	Ромашкино (СССР)	И. А. Мусаев и др., 1963
монометилфлуорен	$C_{14}H_{12}$	319	Понка Сити (шт. Оклахома, США)	В. Магг, 1964

фитан и другие углеводороды произошли в результате одного или нескольких превращений из фитола, который этерифицируется до карбоксильной группы на молекуле хлорофилла.

### Циклопарафины

По-видимому, в этих пределах кипения не было идентифицировано ни одного циклопентана, зато были обнаружены два диизопротилциклогексана. Известны декалин, или декагидронафталин, и несколько метилпроизводных, а также одно трициклическое соединение — адамантан. Также были обнаружены индан и его метилпроизводные. Вообще наши знания о циклопарафинах в этих пределах кипения весьма скудны.

## Ароматические углеводороды

Самые большие успехи были сделаны в идентифицировании ароматических углеводородов, потому что они обладают большей реакционной способностью и их можно легко выделять. Известны как алкилбензолы, так и тетрагидронафталины и, особенно, нафталины. Диметилнафталины, триметилнафталины, тетрагидронафталины и декагидронафталины относятся к самым распространенным типам углеводородов, обнаруженных в керосине, кипящем в этих пределах. Бифенил и его алкилированные продукты замещения присутствуют в небольших количествах, но был идентифицирован только дифенилэтан и ни одного дифенилметана. Также были обнаружены два флуорена.

В целом об отдельных компонентах керосина известно сравнительно мало, за исключением, возможно, алкилбензолов и алкилнафталинов. Парафино-нафтенная фракция составляет вообще 60—80%, но и об этих углеводородах, кроме *n*-парафинов, изопреноидов и, вероятно, декалинов, ничего, в сущности, не известно. Однако на основании данных табл. 1 эти соединения были использованы в модельной смеси, приведенной в табл. 24.

## Сернистые соединения в лигроинах и керосинах

Фактически в каждом нефтяном дистилляте сера содержится в виде сернистых соединений с углеродом и водородом, за исключением, возможно, тяжелой фракции нефти, в которой вместе с атомом серы могут присутствовать азот и кислород или оба вместе. Однако до сих пор опубликовано очень мало сведений об идентификации таких соединений (E. Copelin, 1964; C. La Lou, 1960); температура кипения их превышает 450° С. В легком бензине из некоторых нефтей содержание серы может составлять только тысячные доли процента, а из высокосернистых нефтей — достигает нескольких десятых процента.

В табл. 26 приведен перечень всех сернистых соединений, идентифицированных в нефти. Сюда включены соединения с температурой кипения выше, чем у керосинов, поскольку нам хотелось сделать этот перечень более полным, а соединений с температурой кипения более 200° С оказалось сравнительно мало.

Известны две большие исследовательские работы по сернистым соединениям в нефти: 1) исследование Американского нефтяного института (Исследовательский Проект 48—API—RP48) по теме: «Синтез, свойства и идентификация сернистых соединений в нефти», выполненное в Исследовательских Центрах Горного Бюро в Бартлессвилле (шт. Оклахома) и Ларами (шт. Вайоминг); 2) аналогичный исследовательский проект, который выполнялся в течение ряда лет Британской Нефтяной компанией. Работа по Проекту 48 (API—RP48) проводилась на нефти из месторождения Уоссон (шт. Техас) с привлечением дополнительных данных по нескольким

другим нефтям, главным образом из месторождения Уилмингтон (шт. Калифорния). Усилия Британской Нефтяной компании были направлены на исследование в основном нефти Среднего Востока, особенно нефти из месторождения Ага Джари.

Ввиду того, что имеются только два основных источника данных и что наибольшие усилия были направлены на идентификацию сернистых соединений с получением сравнительно небольшого числа количественных данных, невозможно представить исчерпывающую картину, как это было сделано для углеводородов.

Сравнение данных по тиолу, сульфиду, тиофену, бензотиофену и дибензотиофену позволяет сделать следующие выводы.

1. В лигроине из нефти месторождения Уоссон, кипящем до  $200^{\circ}\text{C}$ , содержатся алкил- и циклоалкилтиолы и алкил-, алкилциклоалкил-, алкиларил- и циклические сульфиды, но отсутствуют тиофен или алкилтиофены.

2. В лигроине из нефти месторождения Уилмингтон, кипящем до  $150^{\circ}\text{C}$ , содержатся тиофен, алкилтиофены и циклические сульфиды; отсутствуют тиолы или тиоэфиры.

3. В лигроине из нефти месторождения Ага Джари, кипящем до  $200^{\circ}\text{C}$ , содержатся алкил и циклоалкилтиолы, сернистые алкилы и циклические сульфиды, а также алкилтиофены.

4. Во всех дистиллятах с температурой кипения более  $200^{\circ}\text{C}$  из нефтей месторождений Уоссон, Лэк и Понка Сити, а также месторождений Ирана и Кувейта содержатся бензотиофены, дибензотиофены и высокомолекулярные полициклические тиофены ароматического ряда. По-видимому, можно считать, что в нефтях месторождений Уилмингтон и Ага Джари основными сернистыми соединениями тяжелых дистиллятов являются также бензотиофены и полибензотиофены.

5. Дистиллят из нефти месторождения Ага Джари с температурой кипения около  $200^{\circ}\text{C}$  содержит бициклические сульфиды. По-видимому, они также присутствуют и в других нефтях, но исследования по ним в нефтях месторождений Уоссон и Уилмингтон не проводились.

6. Тиандинаны были обнаружены в дистилляте из нефти месторождения Уоссон, но не исследовались в нефти месторождения Уилмингтон; ничего не сообщалось об их присутствии в нефтях Ага Джари (и в других нефтях. — *Ред.*) Среднего Востока. По сравнению с циклическими сульфидами они присутствуют в относительно небольших количествах, поэтому их можно было не заметить, особенно если эти исследования выполнялись на кислом гудроне.

7. Алкилциклоалкил- и алкиларилсульфиды были обнаружены в дистилляте нефти месторождения Уоссон, но сообщений о присутствии их в какой-либо другой нефти не имеется.

8. Соединения с двумя атомами серы, но не дисульфидного типа, были обнаружены в дистиллятах из нефтей месторождений Уоссон и Ага Джари. В нефти из месторождения Уилмингтон они не исследовались.

## Сернистые соединения, идентифицированные в нефти

Соединение	Формула	Температура кипения, °С	Месторождение нефти					
			Уоссон		Уилмингтон		Ага Джари	
			Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание
Тиолы								
Алкилтиолы								
метантиол . . . . .	$\text{CH}_3\text{SH}$	5,9	0,00240	44	—	—	—	—
эантиол . . . . .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	35,0	0,00530	44	—	—	—	—
1-пропантиол . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$	67,8	0,00199	44	—	—	<i>t</i>	45
2-пропантиол . . . . .	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$	52,6	0,00041	44	—	—	<i>i</i>	45
1-бутантиол . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	98,4	—	44	—	—	—	—
2-бутантиол . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	85,0	0,00386	44	—	—	<i>i</i>	45
2-метил-1-пропантиол . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	85,5	0,00003	44	—	—	<i>t</i>	45
2-метил-2-пропантиол . . . . .	$\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$	64,2	0,00055	44	—	—	<i>i</i>	45
1-пентантиол . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$	126,6	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-пентантиол . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$	112,4	0,0014	44	—	—	—	—
3-пентантиол . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$	113,9	0,00057	44	—	—	—	—
2-метил-1-бутантиол . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$	118,0	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-метил-2-бутантиол . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$	99,2	0,00064	44	—	—	—	—
3-метил-1-бутантиол . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$	118,0	<i>i</i>	44	—	—	—	—
3-метил-2-бутантиол . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$	109,8	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2,2-диметил-1-пропантиол . . . . .	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$	103,7	<i>i</i>	44	—	—	<i>t</i>	46
1-гексантиол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	152,6	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-гексантиол . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	138,9	0,0028	44	—	—	—	—

3-гексантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	157,0	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-метил-1-пентантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	142,0	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-метил-2-пентантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	124,0	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-метил-3-пентантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	134,5	<i>i</i>	44	—	—	—	—
3-метил-1-пентантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
3-метил-2-пентантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
3-метил-3-пентантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
4-метил-1-пентантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
4-метил-2-пентантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2,2-диметил-1-бутантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2,3-диметил-1-бутантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2,3-диметил-2-бутантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
3,3-диметил-1-бутантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
3,3-диметил-1-бутантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-этил-1-бутантиол . . . . .	$C_6H_{13}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
1-гептантиол . . . . .	$C_7H_{15}SH$	176,9	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-гептантиол . . . . .	$C_7H_{15}SH$	163,6	<i>i</i>	44	—	—	—	—
3-гептантиол . . . . .	$C_7H_{15}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
4-гептантиол . . . . .	$C_7H_{15}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-метил-2-гексантиол . . . . .	$C_7H_{15}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
2-октантиол . . . . .	$C_8H_{17}SH$	186,4	<i>t</i>	154	—	—	—	—
Циклоалкантиолы								
циклопентантиол . . . . .	$C_5H_9SH$	132,1	<i>i</i>	44	—	—	—	—
1-метилциклопентантиол . . . . .	$C_6H_{11}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
<i>c</i> -2-метилциклопентантиол . . . . .	$C_6H_{11}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
<i>t</i> -2-метилциклопентантиол . . . . .	$C_6H_{11}SH$	—	<i>i</i>	44	—	—	—	—
<i>c</i> -3-метилциклопентантиол . . . . .	$C_6H_{11}SH$	—	<i>t</i> } <i>a</i>	44	—	—	—	—
<i>t</i> -3-метилциклопентантиол . . . . .	$C_6H_{11}SH$	—	<i>t</i> }	44	—	—	—	—
циклогексантиол . . . . .	$C_6H_{11}SH$	158,7	0,0012	44	—	—	—	—
Сульфиды								
Алкилсульфиды								
2-тиапропан . . . . .	$C_2H_6S$	37,4	0,00088	176	—	—	<i>i</i>	45
2-тиабутан . . . . .	$C_3H_8S$	66,7	0,00222	176	—	—	<i>i</i>	45
2-тиапентан . . . . .	$C_4H_{10}S$	95,6	0,00030	176	—	—	<i>i</i>	45
3-тиапентан . . . . .	$C_4H_{10}S$	92,1	0,00075	176	—	—	<i>i</i>	45
2-метил-2-тиабутан . . . . .	$C_4H_{10}S$	84,8	0,00064	176	—	—	—	—
2-тиагексан . . . . .	$C_5H_{12}S$	123,5	0,000077	176	—	—	—	—

Соединение	Формула	Температура кипения, °С	Месторождение нефти					
			Уоссон		Уилмингтон		Ага Джари	
			Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание
3-тиагексан . . . . .	$C_5H_{12}S$	118,5	0,00012	176	—	—	—	—
3-метил-2-тиапентан . . . . .	$C_5H_{12}S$	112,0	<i>i</i>	176	—	—	—	—
2-метил-3-тиапентан . . . . .	$C_5H_{12}S$	107,4	<i>i</i>	176	—	—	<i>i</i>	45
3,3-диметил-2-тиабутан . . . . .	$C_5H_{12}S$	99,0	<i>i</i>	176	—	—	—	—
2-тиагептан . . . . .	$C_6H_{14}S$	145,0	<i>i</i>	176	—	—	—	—
3-тиагептан . . . . .	$C_6H_{14}S$	144,2	0,000078	176	—	—	—	—
4-тиагептан . . . . .	$C_6H_{14}S$	142,7	<i>i</i>	176	—	—	—	—
3-метил-2-тиагексан . . . . .	$C_6H_{14}S$	139,0	<i>i</i>	176	—	—	—	—
2-метил-3-тиагексан . . . . .	$C_6H_{14}S$	132,0	0,000078	176	—	—	—	—
4-метил-3-тиагексан . . . . .	$C_6H_{14}S$	133,6	0,00050	176	—	—	—	—
5-метил-3-тиагексан . . . . .	$C_6H_{14}S$	134,2	<i>i</i>	176	—	—	—	—
3,3-диметил-2-тиапентан . . . . .	$C_6H_{14}S$	131,0	<i>i</i>	176	—	—	—	—
3,4-диметил-2-тиапентан . . . . .	$C_6H_{14}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—
3-этил-2-тиапентан . . . . .	$C_6H_{14}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—
2,2-диметил-3-тиапентан . . . . .	$C_6H_{14}S$	120,4	0,000058	176	—	—	—	—
2,4-диметил-3-тиапентан . . . . .	$C_6H_{14}S$	120,0	0,00053	176	—	—	—	—
2-метил-3-тиапентан . . . . .	$C_7H_{16}S$	—	<i>t</i>	176	—	—	—	—
3-метил-4-тиапентан . . . . .	$C_7H_{16}S$	—	<i>t</i>	176	—	—	—	—
2-метил-4-тиапентан . . . . .	$C_7H_{16}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—
4-метил-3-тиапентан . . . . .	$C_7H_{16}S$	—	<i>t</i>	176	—	—	—	—
4-этил-3-тиагексан . . . . .	$C_7H_{16}S$	—	<i>t</i>	176	—	—	—	—

2,2-диметил-3-тиагексан	$C_7H_{16}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
2,4-диметил-3-тиагексан	$C_7H_{16}S$	142,3	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
2-5-диметил-3-тиагексан	$C_7H_{16}S$	—	<i>j</i>	176	—	—	—	—	
4,4-диметил-3-тиагексан	$C_7H_{16}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
4,5-диметил-3-тиагексан	$C_7H_{16}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
3,5-диметил-4-тиагептан	$C_8H_{18}S$	165,0	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
2,4-диметил-3-тиагептан	$C_8H_{18}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
2-метил-4-этил-3-тиагексан	$C_8H_{18}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
3-этил-4-тиагептан	$C_8H_{18}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
4-этил-3-тиагептан	$C_8H_{18}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
5-метил-4-тиаоктан	$C_8H_{18}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
4-метил-3-тиаоктан	$C_8H_{18}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
3-метил-4-тиаоктан	$C_8H_{18}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
2-метил-3-тиаоктан	$C_8H_{18}S$	—	<i>i</i>	176	—	—	—	—	
Циклические									
тиадициклопентан	$C_4H_8S$	132,1	0,000077	177	—	—	<i>i</i>	55	
2-метилтиадициклопентан	$C_5H_{10}S$	133,2	0,0023	177	<i>i</i>	43	<i>i</i>	17	
3-метилтиадициклопентан	$C_5H_{10}S$	138,7	0,00046	177	<i>i</i>	43	<i>i</i>	17	
тиадициклогексан	$C_5H_{10}S$	141,8	0,00032	177	<i>i</i>	43	<i>i</i>	17	
2,2-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	138	<i>i</i>	177	<i>i</i>	43	<i>i</i>	17	
3,3-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	145	<i>i</i>	177	—	—	—	—	
c-2,3-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	—	<i>ta</i>	177	<i>i</i>	43	<i>i</i> } <i>b</i>	17	
t-2,3-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	148	<i>ta</i>	177	<i>i</i>	43	<i>i</i> } <i>b</i>	17	
c-2,4-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	148	<i>i</i>	177	<i>i</i>	43	<i>i</i> } <i>b</i>	17	
t-2,4-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	148	<i>i</i>	177	<i>i</i>	43	<i>i</i> } <i>b</i>	17	
c-3,4-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	156	<i>ta</i>	177	<i>i</i>	43	—	—	
t-3,4-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	156	<i>ta</i>	177	<i>i</i>	43	—	—	
c-2,5-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	142,3	0,0024	177	<i>i</i>	43	—	—	
t-2,5-диметилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	142	0,0025	177	<i>i</i>	43	—	—	
2-этилтиадициклопентан	$C_6H_{12}S$	—	<i>i</i>	177	<i>i</i>	43	<i>i</i>	17	
2-метилтиадициклогексан	$C_6H_{12}S$	153	0,0029	177	<i>i</i>	43	<i>i</i>	17	
3-метилтиадициклогексан	$C_6H_{12}S$	158	0,000024	177	<i>i</i>	43	<i>i</i>	17	
4-метилтиадициклогексан	$C_6H_{12}S$	158,6	0,000048	177	<i>i</i>	43	<i>i</i>	17	
2- <i>n</i> -пропилтиадициклопентан	$C_7H_{14}S$	179	<i>i</i>	177	—	—	—	—	
2,2,5-триметилтиадициклопентан	$C_7H_{14}S$	158	<i>i</i>	177	0,000070	43	<i>i</i> } <i>a</i>	17	
2,3,5-триметилтиадициклопентан	$C_7H_{14}S$	157	—	—	—	—	<i>i</i> } <i>a</i>	17	
2,3,4-триметилтиадициклопентан	$C_7H_{14}S$	164	—	—	—	—	<i>i</i> } <i>a</i>	17	

Соединение	Формула	Температура кипения °С	Месторождение нефти							
			Уоссон		Уилмингтон		Ага Джари			
			Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание		
3,4-диметилтиадициклогексан . . . . .	$C_7H_{14}S$	164	—	—	—	—	<i>i</i>	} <i>a</i>	17	
2,6-диметилтиадициклогексан . . . . .	$C_7H_{14}S$	164	—	—	—	—	<i>i</i>		17	
2-этил-5-метилтиадициклопентан . . . . .	$C_7H_{14}S$	164	—	—	—	—	<i>i</i>	} <i>a</i>	17	
3-изопропилтиадициклопентан . . . . .	$C_7H_{14}S$	180	—	—	—	—	<i>i</i>		17	
3-метил-4-этилтиадициклопентан . . . . .	$C_7H_{14}S$	180	—	—	—	—	<i>i</i>	} <i>a</i>	17	
2,4-диэтилтиадициклопентан . . . . .	$C_8H_{16}S$	180	—	—	—	—	<i>i</i>		17	
2,3-диметил-5-этилтиадициклопентан . . . . .	$C_8H_{16}S$	180	—	—	—	—	<i>i</i>	} <i>a</i>	17	
2,3,6-триметилтиадициклогексан . . . . .	$C_8H_{16}S$	180	—	—	—	—	<i>i</i>		17	
2,3-диэтилтиадициклопентан . . . . .	$C_8H_{16}S$	180	—	—	—	—	<i>i</i>	} <i>a</i>	17	
2,5-диметил-3-этилтиадициклопентан . . . . .	$C_8H_{16}S$	180	—	—	—	—	<i>i</i>		17	
<i>c</i> -2,5-диэтилтиадициклопентан . . . . .	$C_8H_{16}S$	—	<i>t</i>	154	—	—	—	—	—	
<i>t</i> -2,5-диэтилтиадициклопентан . . . . .	$C_8H_{16}S$	184	<i>t</i>	154	—	—	—	—	—	
2,2,5,5-тетраметилтиадициклопентан . . . . .	$C_8H_{16}S$	—	<i>t</i>	154	0,000085	43	—	—	—	
Алкилциклоалкилсульфиды										
(1-тиапропил)циклогексан . . . . .	$C_8H_{16}S$	204	<i>i</i>	176	—	—	—	—	—	
(2-метил-1-тиапропил)циклогексан . . . . .	$C_9H_{18}S$	214	<i>i</i>	176	—	—	—	—	—	
(2-метил-1-тиабутил)циклопентан . . . . .	$C_9H_{18}S$	207	<i>i</i>	176	—	—	—	—	—	
(3-метил-1-тиабутил)циклопентан . . . . .	$C_9H_{18}S$	207	<i>i</i>	176	—	—	—	—	—	
(2,2-диметил-1-тиапропил) циклогексан	$C_{10}H_{20}S$	230	<i>i</i>	176	—	—	—	—	—	
Алкиларилсульфиды										
(2-метил-1-тиабутил)бензол . . . . .	$C_{10}H_{14}S$	—	<i>i</i>	154	—	—	—	—	—	
3-метил-1-(2-метил-1-тиапропил) бензол	$C_{10}H_{14}S$	—	<i>i</i>	154	—	—	—	—	—	

4-метил-1-(2-метил-1-тиапропил)бензол	$C_{10}H_{14}S$	—	<i>i</i>	154	—	—	—	—
Тиенилсульфиды								
метил-3,4,5-триметил-2-тиенилсульфид	$C_8H_{12}S_2$	~250	—	—	<i>i</i>	19	—	—
Дитиаалкилсульфиды								
2,3-дитиабутан . . . . .	$C_2H_6S_2$	115	<i>t</i>	3	—	—	—	—
2,3-дитиапентан . . . . .	$C_3H_8S_2$	135	<i>t</i>	3	—	—	—	—
3,4-дитиагексан . . . . .	$C_4H_{10}S_2$	152,6	<i>t</i>	3	—	—	—	—
Биклические								
2-тиабицикло[2,2,2]октан . . . . .	$C_7H_{12}S$	~191	—	—	<i>i</i>	16	—	—
c-2-тиабицикло[3,2,1]октан . . . . .	$C_7H_{12}S$	~190	—	—	<i>i</i>	16	—	—
c-3-тиабицикло[3,2,1]октан . . . . .	$C_7H_{12}S$	~191	—	—	<i>i</i>	16	—	—
c-3-тиабицикло[3,3,0]октан . . . . .	$C_7H_{12}S$	~191	—	—	—	—	<i>i</i>	15
c-6-тиабицикло[3,2,1]октан . . . . .	$C_7H_{12}S$	~191	—	—	—	—	<i>i</i>	15
c-8-тиабицикло[3,2,1]октан . . . . .	$C_7H_{12}S$	~189	—	—	—	—	<i>i</i>	15
x-метил-8-тиабицикло[3,2,1]октан . . . . .	$C_8H_{14}S$	~189	—	—	—	—	<i>i</i>	15
3-метил-2-тиабицикло[3,3,0]октан . . . . .	$C_8H_{14}S$	195	—	—	—	—	<i>i</i>	15
4-метил-2-тиабицикло[3,3,0]октан . . . . .	$C_8H_{14}S$	202	—	—	—	—	<i>i</i>	15
4-этил-2-тиабицикло[3,3,0]октан . . . . .	$C_9H_{16}S$	210	—	—	—	—	<i>i</i>	15
2-тиабицикло[4,3,0]нонан . . . . .	$C_9H_{16}S$	208	—	—	—	—	<i>i</i>	15
2-метил-2-тиабицикло[3,3,0]октан . . . . .	$C_9H_{16}S$	195	—	—	—	—	<i>i</i>	15
6-тиабицикло[4,3,0]нонан . . . . .	$C_9H_{16}S$	195	—	—	—	—	<i>i</i> } <i>a</i>	15
c-7-тиабицикло[4,3,0]нонан . . . . .	$C_9H_{16}S$	—	—	—	—	—	—	—
t-7-тиабицикло[4,3,0]нонан . . . . .	$C_9H_{16}S$	—	—	—	—	—	—	—
9-тиабицикло[3,3,1]нонан . . . . .	$C_9H_{16}S$	~230	—	—	—	—	<i>i</i>	16
c-1-тиагидриндан . . . . .	$C_9H_{16}S$	214	—	—	—	—	<i>i</i>	17
t-1-тиагидриндан . . . . .	$C_9H_{16}S$	213	—	—	—	—	<i>t</i>	17
3,4-диметил-2-тиабицикло[3,3,0]октан . . . . .	$C_9H_{16}S$	210	—	—	—	—	<i>i</i> } <i>a</i>	15
9-метил-6-тиабицикло[3,4,0]октан . . . . .	$C_9H_{16}S$	210	—	—	—	—	<i>i</i> } <i>a</i>	15
1-тиаиндан . . . . .	$C_8H_8S$	236	<i>i</i>	178	—	—	—	—
2-метил-1-тиаиндан . . . . .	$C_9H_{10}S$	232	<i>i</i>	178	—	—	—	—
3-метил-1-тиаиндан . . . . .	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
5-метил-1-тиаиндан . . . . .	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
7-метил-1-тиаиндан . . . . .	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i> } <i>a</i>	178	—	—	—	—
2,2-диметил-1-тиаиндан . . . . .	$C_{10}H_{12}S$	—	<i>t</i> } <i>a</i>	178	—	—	—	—
3,3-диметил-1-тиаиндан . . . . .	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2,3-диметил-1-тиаиндан . . . . .	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i> } <i>a</i>	178	—	—	—	—
3-этил-1-тиаиндан . . . . .	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i> } <i>a</i>	178	—	—	—	—

Соединение	Формула	Температура кипения, °C	Месторождение нефти					
			Уоссон		Уилмингтон		Ага Джари	
			Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание
3,5-диметил-1-тиаиндан	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
3,7-диметил-1-тиаиндан	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
3,6-диметил-1-тиаиндан	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2,5-диметил-1-тиаиндан	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2,7-диметил-1-тиаиндан	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2-этил-1-тиаиндан	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2,6-диметил-1-тиаиндан	$C_9H_{10}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2,4-диметил-1-тиаиндан	$C_{11}H_{12}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2-этил-1-тиаиндан	$C_{11}H_{12}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2-метил-3-этил-1-тиаиндан	$C_{12}H_{14}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2,2,5-триметил-1-тиаиндан	$C_{12}H_{14}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2,2,7-триметил-1-тиаиндан	$C_{12}H_{14}S$	—	<i>t</i>	178	—	—	—	—
2-метил-6-диметил-3-тиабидиклонопан	$C_{11}H_{20}S$	~250	—	—	—	—	<i>i</i>	19
Трициклические тиаадамantan	$C_9H_{14}S$	227	—	—	—	—	<i>i</i>	18
Тиофены								
Алкилтиофены								
тиофен	$C_4H_4S$	84,1	—	—	<i>i</i>	180	—	—
2-метилтиофен	$C_5H_6S$	112,5	—	—	<i>i</i>	180	—	—
3-метилтиофен	$C_5H_6S$	115,4	—	—	1	181	—	—
2-этилтиофен	$C_6H_8S$	134,0	—	—	0,000080	42	—	—
3-этилтиофен	$C_6H_8S$	136	—	—	0,000027	42	—	—

2,3-диметилтиофен	$C_6H_8S$	141,6	—	—	0,000094	42	—	—	
2,4-диметилтиофен	$C_6H_8S$	140,7	—	—	0,000058	42	—	—	
2,5-диметилтиофен	$C_6H_8S$	136,7	—	—	0,000061	42	—	—	
3,4-диметилтиофен	$C_6H_8SS$	145	—	—	0,000028	42	—	—	
2-изопропилтиофен	$C_7H_{10}S$	142	—	—	0,000006	42	—	—	
2- <i>n</i> -пропилтиофен	$C_7H_{10}S$	158,5	—	—	0,000009	42	1	17	
2,3,4-триметилтиофен	$C_7H_{10}S$	175	—	—	—	—	1	17	
2-этил-3,4-диметилтиофен	$C_8H_{12}S$	190	—	—	—	—	1	17	
3-этил-2,4-диметилтиофен	$C_8H_{12}S$	190	—	—	—	—	1	17	
4-этил-2,3-диметилтиофен	$C_8H_{12}S$	193	—	—	—	—	1	17	
2,3,4,5-тетраметилтиофен	$C_8H_{12}S$	195	—	—	—	—	1	17	
2-этил-3,4,5-триметилтиофен	$C_9H_{14}S$	205	—	—	—	—	1	17	
Бциклические									
2-метилтиено[3,2- <i>b</i> ]тиофен	$C_7H_6S_2$	215	<i>i</i>	87	—	—	—	—	
3-метилтиено[2,3- <i>b</i> ]тиофен	$C_7H_6S_2$	215	<i>i</i>	87	—	—	—	—	
Бензотиофены									
бензо[ <i>b</i> ]тиофен	$C_8H_6S$	219,9	<i>i</i>	41	—	—	—	—	
2-метилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	$C_9H_8S$	243	<i>i</i>	41	—	—	—	—	
3-метилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	$C_9H_8S$	240	<i>i</i>	41	—	—	—	—	
4-метилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	$C_9H_8S$	—	<i>l</i>	155	—	—	—	—	
7-метилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	$C_9H_8S$	264	<i>i</i>	154	—	—	—	—	
2-этилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	$C_{10}H_{10}S$	—	—	—	—	—	—	—	
3-этилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	$C_{10}H_{10}S$	—	—	—	—	—	—	—	
2,3-диметилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	$C_{10}H_{10}S$	250	<i>i</i>	155	—	—	—	—	
2,4-диметилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	—	255	<i>i</i>	155	—	—	—	—	
2,5-диметилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	—	—	<i>t</i> } <i>a</i>	155	—	—	—	—	
2,7-диметилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	—	—	<i>t</i> } <i>a</i>	155	—	—	—	—	
2,6-диметилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	—	—	<i>i</i>	—	—	—	—	—	
3,6-диметилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	—	—	<i>i</i>	—	—	—	—	—	
3,7-диметилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	—	—	<i>i</i>	—	—	—	—	—	
4,7-диметилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	—	—	<i>i</i>	—	—	—	—	—	
3- <i>n</i> -пропилбензо[ <i>b</i> ]тиофен	—	—	<i>i</i>	—	—	—	—	—	
Дибензотиофены									
дибензотиофен	—	295	<i>i</i>	154	—	—	—	—	
2-метилдибензотиофен	—	310	<i>l</i> } <i>a</i>	154	—	—	—	—	
4-метилдибензотиофен	—	341	<i>t</i> } <i>a</i>	154	—	—	—	—	
1,8-диметилдибензотиофен	—	340	—	—	—	—	—	—	

Соединение	Формула	Температура кипения, °С	Месторождение нефти					
			Уоссон		Уилмингтон		Ага Джари	
			Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание	Наличие соединений	Относительное содержание
4,6-диметилдобензотиофен . . . . .	—	~ 350	—	—	—	—	—	—
3,4,6,7-тетраметилдобензотиофен . . . . .	—	~ 350	—	—	—	—	—	—
3,4,7,8-тетраметилдобензотиофен . . . . .	—	~ 350	—	—	—	—	—	—
2,4,7,8-тетраметилдобензотиофен . . . . .	—	~ 350	—	—	—	—	—	—
3,4,6,7-тетраметилдобензотиофен . . . . .	—	~ 350	—	—	—	—	—	—
Трициклические тиофены								
инданотиофены . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
инденотиофены . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
аценафенотиофены . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
бензотиофены . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—
бензо[ <i>b</i> ]нафто[2,1- <i>d</i> ]тиофен . . . . .	—	408	—	—	—	—	—	—
метилбензонафтотиофен . . . . .	—	422	—	—	—	—	—	—
3-этил-6,8-диметилнафто(1:2- <i>e</i> )тиофен	—	~ 350	—	—	—	—	—	—

Примечание. Цифры — весовое содержание в нефти; *i* — определено идентифицированные; *t* — условно идентифицированные; *a* — возможно присутствие или обоих компонентов, или одного из них; *b* — указывает на недифференцированные формы «цис» и «транс».

9. Двусернистые алкилы в виде следов обнаружены в образце нефти из месторождения Дип Ривер (шт. Мичиган), который был тщательно выбран и обработан, чтобы предотвратить окисление тиолов в дисульфиды.

10. Соединения с серой и азотом, тионафтохинолин и тиохинолин обнаружены в нефтях Калифорнии.

Британская Нефтяная компания выполняла свои исследования на кислом гудроне, поэтому соединения, присутствующие в очень незначительных количествах, могли потеряться во время обработки. Исследования по Проекту 48 в Американском нефтяном институте выполнялись методами, применимыми к нефти в целом, чтобы до минимума свести потери и изменения.

Получено очень мало количественных данных: данные по нескольким тиолам и сульфидам в дистилляте из нефти месторождения Уоссон и по тиофену в дистилляте из нефти месторождения Уилмингтон. Х. Смит и др. (H. Smith and oth., 1959) представили кривые распределения тиолов и сульфидов, а К. Томпсон и др. (C. Thompson and oth., 1965) — для тиофенов (рис. 23).

Из графиков рис. 23 можно видеть, что с увеличением молекулярного веса содержание 1-алкантиолов периодически уменьшается и при шести или семи атомах углерода становится незначительным. Самыми распространенными из всех алкантиолов являются 2-алкан-

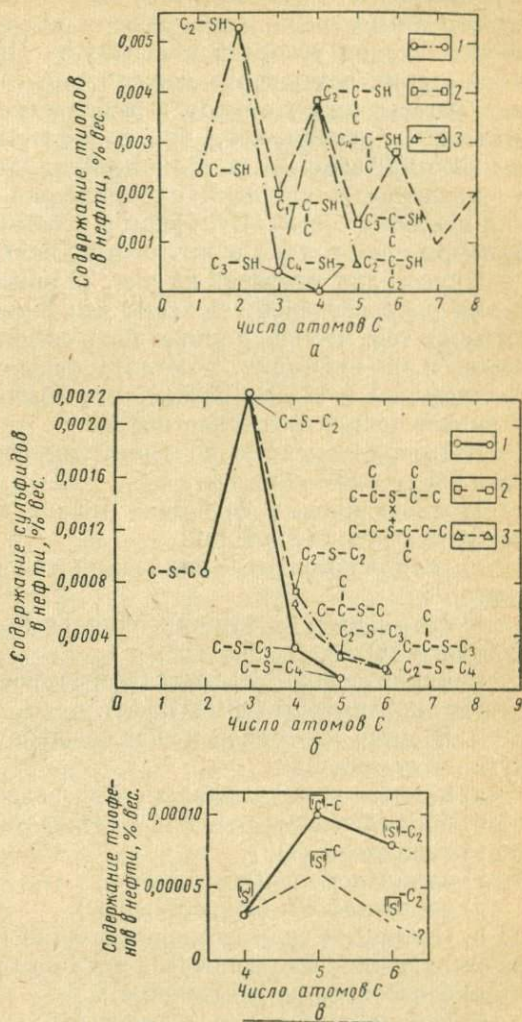


Рис. 23. Количественные соотношения содержания тиолов, сульфидов и тиофенов.

а — тиолы: 1 — *n*-1-алкантиолы; 2 — *n*-2-алкантиолы; 3 — *n*-3-алкантиолы; б — сульфиды: 1 — 2-метилтиоалканы; 2 — 3-метилтиоалканы; 3 — 2-метил-3-тиоалканы; в — тиофены.

тиолы, и на основании настоящих данных можно считать, что большая или меньшая их распространенность, по-видимому, чередуются в зависимости от нечетного или четного числа атомов углерода в молекуле. Самыми распространенными являются алкантиолы с четным числом атомов углерода в молекуле. Примерно при 12—15 атомах углерода их содержание должно стать незначительным. Третичные меркаптаны присутствуют в небольших количествах. Кривые для сульфидов показывают, что с увеличением молекулярного веса количество всех 2- и 3-метилтиаалканов и 2-метил-3-тиаалкана уменьшается и, по-видимому, примерно при 8—10 атомах углерода они исчезают совсем. Сульфиды с тройными связями углерод — сера присутствуют только в ничтожных количествах.

Кривые для тиофенов на рис. 23 показывают: 2-метильные соединения распространены больше, чем 3-метилтиофены. Нетрудно убедиться в том, что чем длиннее цепь соединения, тем меньше его количество и, по-видимому, 2-метилтиофены с 10 атомами углерода (пентилтиофены) исчезают совсем. Это обычно происходит тогда, когда начинает появляться бензотиофен.

Имеющиеся данные по сернистым соединениям можно суммировать следующим образом.

1. В бензиновых фракциях может находиться одно или более из следующих соединений:

а) алкильные и циклоалкилтиольные сульфиды (убывающее)<sup>1</sup>;

б) алкильные, алкилциклоалкильные и алкиларильные сульфиды (убывающее);

в) циклические сульфиды (возрастающее?);

г) алкилтиофены (убывающее).

2. В смеси керосинов может содержаться одно или более из следующих соединений:

а) циклические сульфиды (убывающее);

б) бициклические сульфиды (возрастающее);

в) тианданы (?);

г) алкилтиофены (убывающее);

д) бензотиофены (возрастающее).

3. Средний и тяжелый керосины могут содержать одно или более из следующих соединений (the medium to heavy gas oil):

а) бензотиофены (убывающее);

б) дибензотиофены (возрастающее);

в) трициклобензотиофены (возрастающее).

4. Повсеместное присутствие бензотиофенов и полибензотиофенов и случайное присутствие простых алкилированных тиофенов свидетельствуют о том, что эти два типа тиофеновых соединений имеют разное происхождение.

<sup>1</sup> Слова «убывающее» и «возрастающее» относятся к изменению в распространенности соединения в связи с увеличением его температуры кипения.

## Азотистые соединения в лигроинах и керосинах

Все азотистые соединения, идентифицированные в нефти, приведены в табл. 27. Содержание азота в нефтях колеблется фактически от нуля до 1,0%. Дж. Болл (J. Boll, 1962) представил данные по распределению азота в дистилляте и остатке нефти месторождения Уилмингтон, в которой содержится 0,65% азота. Эти данные, приведенные ниже, показывают, что даже в нефти с высоким содержанием азота содержание его в дистилляте, кипящем до 300° С, очень незначительное:

°С	% вес.
До 130 . . . . .	0
130—250 . . . . .	0,0027
250—300 . . . . .	0,028
300—350 . . . . .	0,10
350—400 . . . . .	0,25
400—500 . . . . .	0,48
Остаток . . . . .	0,97

Самое обширное исследование азотистых соединений, классифицированных как основные азотистые соединения, проводилось в течение ряда лет профессором Р. Бейли и его коллегами в университете шт. Техас с 1927 по 1931 г. по Проекту 20 (API—RP20). В настоящее время эти исследования продолжаются профессором Х. Лохте в том же университете (H. Lochte, E. Littmann, 1955). Источником выделения азотистых соединений послужил экстракт Эделеану, полученный в результате экстракционной очистки керосинового дистиллята из нефтей Калифорнии жидким сернистым ангидридом.

Единственными соединениями, которые были выделены в пределах лигроин — керосин, являются пиридины и хинолины. Все хинолины, выделенные Р. Бейли, имеют метильное замещение во 2-й позиции, и обычно только метильные группы в 3-й и 4-й позициях. В 8-й позиции обнаружены значительные замещения. Эти структурные изменения можно отнести за счет происхождения соединений, или они просто свидетельствуют о том, что эти соединения легче поддаются используемым процессам разделения.

Данные о содержании этих соединений отсутствуют, поэтому нельзя обсуждать сравнительное распространение этих соединений. Соединения, приведенные в конце табл. 27, являются высококипящими и обнаружены в тяжелом керосине или материале, кипящем вообще при температуре выше 300° С; поэтому в этом разделе они не обсуждались.

## Кислородные соединения в лигроинах и керосинах

Наши знания о содержании кислорода в нефтях и ее фракциях скудны, и в некоторых отношениях мы знаем о нем меньше, чем об азоте в нефти. Кислород автохтонного происхождения в нефти или ее фракциях определить очень трудно: 1) если нельзя применить

## Азотистые соединения в нефти

Соединения	Формула	Температура кипения, °С	Источник нефти	Литературный источник
Пиридины				
Алкилпиридины				
3-метилпиридин	$C_6H_7N$	170—200	Неидентифицированные калифорнийские дистилляты	H. Lochte, E. Littmann, 1955
2,3-диметилпиридин	$C_7H_9N$	170—200	То же	То же
3,5-диметилпиридин	$C_7H_9N$	170—200	»	»
3-метил-5-этилпиридин	$C_8H_{11}N$	170—200	»	»
2,3,4-триметилпиридин	$C_8H_{11}N$	170—200	»	»
2,3,5-триметилпиридин	$C_8H_{11}N$	210—220	»	»
3-этил-5-метилпиридин	$C_8H_{11}N$	170—200	»	»
2,3-диметил-6-изопропилпиридин	$C_{10}H_{15}N$	170—200	»	»
<i>dl</i> -2- <i>sec</i> -бутил-4,5-диметилпиридин	$C_{11}H_{17}N$	200—210	»	»
Пиридины				
Дигидро				
2-метил-6,7-дигидро-1,5-пиридин	$C_8H_{11}N$	209—211	»	H. Lochte, A. Pittmann, 1960
5-метил-6,7-дигидро-1,5-пиридин	$C_9H_{11}N$	209—211	»	То же
Бициклические				
динафтапиридин	$R=C_{13}H_{17}N$	350—375	Неидентифицированная нефть	C. La Lou, 1960
триафтапиридин	$R=C_{12}H_7N$	400	То же	То же
Хинолины				
Алкилхинолины				
Хинолин	$C_{13}H_9N$	230—240	Неидентифицированные калифорнийские дистилляты	H. Lochte, E. Littmann, 1955
2-метилхинолин	$C_{14}H_{11}N$	230—240	То же	То же
2,3-диметилхинолин	$C_{15}H_{13}N$	260—270	»	»
2,4-диметилхинолин	$C_{15}H_{13}N$	260—270	»	»
2,8-диметилхинолин	$C_{15}H_{13}N$	240—260	»	»
2,3,8-триметилхинолин	$C_{16}H_{15}N$	270—280	»	»
2,4,8-триметилхинолин	$C_{16}H_{15}N$	270—280	»	»
2-метил-8-этилхинолин	$C_{16}H_{15}N$	250—260	»	»
2,3,4,8-тетраметилхинолин	$C_{17}H_{17}N$	290—300	»	»
2,3-диметил-8-этилхинолин	$C_{17}H_{17}N$	280—290	»	»

Соединения	Формула	Температура кипения, °С	Источник нефти	Литературный источник
2,4-диметил-8-этилхинолин	$C_{17}H_{17}N$	290—300	Неидентифицированные калифорнийские дистилляты	H. Lochte, E. Littmann, 1955
2,3,4-триметил-8-этилхинолин	$C_{18}H_{19}N$	300—330	То же	То же
2,3,8-триметил-4-этилхинолин	$C_{18}H_{19}N$	300—310	»	»
2,3-диметил-8- <i>n</i> -пропилхинолин	$C_{18}H_{19}N$	290—300	»	»
2,4-диметил-8- <i>n</i> -пропилхинолин	$C_{18}H_{19}N$	290—300	»	»
2,3,4-триметил-8- <i>n</i> -пропилхинолин	$C_{19}H_{21}N$	310—320	»	»
2,3,4-триметил-8-изопропилхинолин	$C_{19}H_{21}N$	310—320	»	»
2,3-диметил-4,8-диэтилхинолин	$C_{19}H_{21}N$	310—320	»	»
2,4-диметил-8- <i>sec</i> -бутилхинолин	$C_{19}H_{21}N$	310—320	»	»
2,3-диметил-4-этил-8- <i>n</i> -пропилхинолин	$C_{20}H_{23}N$	310—320	»	»
Тетрагидро 5,6,7,8-тетрагидрохинолин	$C_9H_{15}N$	220—240	»	»
Бензо 2,3-диметилбензо [ <i>h</i> ]-хинолин	$C_{15}H_{13}N$	350	»	»
2,4-диметилбензо [ <i>h</i> ]-хинолин	$C_{15}H_{13}N$	350	»	»
оксibenзохинолин	$C_{13}H_{10}NO$	—	Неидентифицированный тяжелый керосин	D. Tewell, G. Harting, 1964
Нафтен мононафтенхинолин	$R-C_{13}H_{13}N$	350—375	Неидентифицированная нефть	C. La Lou, 1960
динафтенхинолин	$R-C_{17}H_{19}N$	400	То же	То же
тринафтенхинолин	$C_{15}H_9NS$	450—500	»	»
Разные карбазолохинолины	$C_{19}H_{11}N_2$	315—540	Неидентифицированный тяжелый керосин	D. Tewell, G. Harting, 1964
индолохинолин	$C_{14}H_9N_2$	315—540	То же	То же
1,10-пенагролин	$C_{11}H_9N_2$	315—540	»	»
алкилтетрагидрокарбазоленин	$R-C_{12}H_{13}N$	315—540	»	»

Соединения	Формула	Температура кипения, °С	Источник нефти	Литературный источник
Карбазолы карбазол	$C_{12}H_9N$	354	Неидентифицированные калифорнийские дистилляты	C. La Lou, 1960
алкилкарбазолы	$R-C_{12}H_9N$	350—375	Неидентифицированная нефть	То же
моноафтенокарбазолы	$R-C_{16}H_{14}N$	400	То же	»
динафтенокарбазолы	$R-C_{20}H_{20}N$	450—500	»	»
Хинолоны 2-хинолон	$R-C_9H_7NO$	340—450	Тяжелые газойли из бассейна Вентура	E. Copelin, 1964
бенз-2-хинолон	$R-C_{13}H_9NO$	340—450	То же	То же
2-тиохинолон	$R-C_9H_7NS$	340—450	»	»

активационный анализ, определение кислорода затрудняется, поэтому часто содержание кислорода рассчитывается по разнице; 2) отсутствует надежный способ различия растворенного кислорода, который, возможно, вступил в реакцию в момент, когда был получен образец, от кислорода из соединений, с самого начала присутствующих в образце; 3) количество кислородсодержащих соединений чрезвычайно незначительное. По этим причинам, а также потому, что кислородные соединения не вызывают таких затруднений при переработке и использовании нефти, какие вызывают сернистые и азотистые соединения, изучение кислородных соединений не было включено в проекты API—RP48 и API—RP52.

Имеется важное доказательство того, что подобно азоту с повышением температуры кипения углеводородных соединений увеличивается количество кислорода в них, но это положение не было подтверждено так же документально, как для азота. Эта тенденция прослеживается по данным табл. 28: большинство из приведенных соединений кипит при температуре выше 200 и даже 300° С. Из табл. 28 видно также, что в некоторых асфальтах содержится несколько процентов кислорода.

Количественные данные по содержанию кислорода в нефтях или дистиллятах получить очень трудно. Но большинство соединений являются кислотными, а по нафтеновым кислотам имеются разрозненные данные. Эти данные, представленные в табл. 29, взяты из статьи В. Шиппа (V. Shipp, 1936).

По данным табл. 29 можно сделать следующие выводы: 1) с увеличением точки кипения углеводородов увеличивается количество

## Кислородные соединения в нефти

Соединения	Формула	Температура кипения, °С	Источник нефти	Литературный источник
Насыщенные жирные кислоты				
муравьиная	HCOOH	101	США (Сигнал Хилл)	H. Lochte, E. Littmann, 1955
уксусная	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH	118	То же	То же
пропионовая	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	141	»	»
масляная	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	163	»	»
изомасляная	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	154	»	»
изовалерьяновая	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	175	»	»
<i>n</i> -пентоновая (валерьяновая)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	185	»	»
<i>n</i> -гексановая	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	206	»	»
2-метилпентаоновая	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	193	»	»
3-метилпентаоновая	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	197	»	»
4-метилпентаоновая	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	200	СССР	»
<i>n</i> -гептановая	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH	223	США (Сигнал Хилл)	»
3-этилпентаоновая	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH	212	СССР	»
2-метилгексановая	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH	210	США (Сигнал Хилл)	»
3-метилгексановая	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH	227	То же	»
4-метилгексановая	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH	217	США (Сигнал Хилл)	H. Lochte, E. Littmann, 1955
5-метилгексановая	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COOH	216	То же	»
<i>n</i> -октановая	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	237	США (Сигнал Хилл), СССР	H. Lochte, E. Littmann, 1955; D. Graham, 1965
<i>n</i> -нонановая	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COOH	254	То же	То же
<i>n</i> -декановая	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	270	СССР	D. Graham, 1965
<i>n</i> -ундекановая	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> COOH	280	СССР	»
<i>n</i> -додекановая	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	294	СССР	»
<i>n</i> -тридекановая	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> COOH	305	СССР	»
<i>n</i> -тетрадекановая (миристино- вая)	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	317	Япония, Польша, СССР	J. Breger, 1963; D. Graham, 1965
<i>n</i> -пентадекановая	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> COOH	348	СССР	D. Graham, 1965

Соединения	Формула	Температура кипения, °С	Источник нефти	Литературный источник
<i>n</i> -гексадекановая (пальмитиновая)	$C_{15}H_{31}COOH$	338	Япония, Польша, Борнео, Калифорния (США)	H. Lochte, E. Littmann, 1955; D. Graham, 1965; J. Breger, 1963
<i>n</i> -гептадекановая	$C_{16}H_{33}COOH$	348	СССР	D. Graham, 1965
<i>n</i> -октадекановая (стеариновая)	$C_{17}H_{35}COOH$	359	Япония, Польша	H. Lochte, E. Littmann, 1955
<i>n</i> -эйкозановая (арахиновая)	$C_{19}H_{39}COOH$	378	»	»
Изопреноидные кислоты				
2,6,10-триметилундекановая	$C_{13}H_{27}COOH$	—	СССР	J. Cason, D. Graham, 1965
3,7,11-триметилдодекановая	$C_{14}H_{29}COOH$	—	»	»
2,6,10,14-тетраметилпентадекановая	$C_{19}H_{39}COOH$	382	»	»
3,7,11,15-тетраметилгексадекановая	$C_{20}H_{41}COOH$	409	»	»
Циклопарафинкарбоновые кислоты				
Циклопентановые кислоты циклопентанкарбоновая	$C_5H_9COOH$	215	США (Сигнал Хилл)	H. Lochte, E. Littmann, 1955
2-метилциклопентанкарбоновая	$C_6H_{11}COOH$	220	То же	»
3-метилциклопентанкарбоновая	$C_6H_{11}COOH$	235	»	»
2,2-диметилциклопентанкарбоновая	$C_7H_{13}COOH$	—	Румыния	J. Breger, 1963
1,2,2-триметилциклопентанкарбоновая	$C_8H_{15}COOH$	—	США (Сигнал Хилл)	H. Lochte, E. Littmann, 1955
Циклогексановые кислоты				
Циклогексанкарбоновая	$C_6H_{11}COOH$	232	То же	»
4-метилциклогексанкарбоновая	$C_7H_{13}COOH$	—	»	J. Breger, 1963
<i>цис</i> -2,2,6-триметилциклогексанкарбоновая	$C_9H_{17}COOH$	—	»	H. Lochte, E. Littmann, 1955; D. Graham, 1965
<i>трет</i> -2,2,6-триметилциклогексанкарбоновая	$C_9H_{17}COOH$	—	»	То же
Циклопарафинуксусные кислоты				
Циклопентановые кислоты				
циклопентилуксусная	$C_6H_{11}COOH$	230	»	H. Lochte, E. Littmann, 1955
3-метилциклопентилуксусная	$C_7H_{13}COOH$	—	»	»

2,3-диметилциклопентилуксусная	$C_8H_{15}COOH$	—	»	»
3,3,4-триметилциклопентилуксусная	$C_9H_{17}COOH$	—	Румыния	»
2-метилциклопентилпропионовая	$C_9H_{17}COOH$	—	»	I. Breger, 1963
<b>Кетоны</b>				
<b>Алкилкетоны</b>				
метил	$C_2H_6CO$	56	США (Техас)	H. Lochte, E. Littmann, 1955
метилэтил	$C_3H_8CO$	80	»	»
метил- <i>n</i> -пропил	$C_4H_{10}CO$	102	»	»
метилизопропил	$C_4H_{10}CO$	93	»	»
метил- <i>n</i> -бутил	$C_5H_{12}CO$	127	»	»
этилизопропил	$C_5H_{12}CO$	115	»	L. Hillebrand, 1953
<b>Циклические</b>				
ацетилизопропилметилциклопентан	$C_{11}H_{20}O$	130—250	США (Уилмингтон)	J. Cason, D. Graham, 1965
алкилфлуорены	$R-C_{13}H_8O$	320—330	США (Уилмингтон), Агха Джари	R. Dean, E. Whitehead, D. Latham and oth., 1963;
<b>Фенолы</b>				
фенол	$C_6H_5OH$	181	США (Техас)	I. Breger, 1963
<i>o</i> -крезол	$C_7H_7OH$	191	Япония, Польша, Румыния	»
<i>m</i> -крезол	$C_7H_7OH$	201	Япония, Польша, Румыния, США (Техас)	»
<i>p</i> -крезол	$C_7H_7OH$	201	Япония, Польша, Румыния	»
1,2,3-ксиленол	$C_8H_9OH$	218	Япония, Румыния	»
1,2,4-ксиленол	$C_8H_9OH$	225	Польша, США (Техас)	»
1,3,4-ксиленол	$C_8H_9OH$	209	Япония, Польша	»
1,3,5-ксиленол	$C_8H_9OH$	—	Польша, Румыния	»
$\beta$ -нафтол	$C_{10}H_7OH$	295	США (Техас)	H. Lochte, E. Littmann, 1955
<b>Разные</b>				
диметилмалеиновый ангидрид	$C_6H_6O_3$	—	США (Сигнал Хилл, Техас)	»
диметилмалеиновая кислота	$C_6H_6(COOH)_2$	—	США (Техас)	I. Breger, 1963
фталевая кислота	$C_6H_4(COOH)_2$	—	»	»
Диоктилфталат	$C_{24}H_{38}O_4$	—	США	»
оксиаллобетул-2-ен	$C_{29}H_{46}O_2$	—	»	D. Barton and oth., 1956

## Содержание нафтеновых кислот в дистиллятах из нефтей США

Источник	Температура кипения		Содержание нафтеновых кислот, %
	°F	°C	
Пенсильвания . . . . .	350—530	177—277	0,006
Восточный Техас (смешанные) . .	360—520	182—271	0,009
Среднеконтинентальный трубопровод (смешанные) . . . . .	330—535	166—279	0,009
Кейюга, шт. Техас (смешанные)	335—540	168—282	0,11
Льюлинг, шт. Техас (смешанные)	300—560	149—293	0,027
Калифорния (смешанные асфальтового основания) . . . . .	350—550	177—288	0,06
Тяжелая нефть из Техаса (нафтенового основания) . . . . .	440—500	204—260	0,075
Пенсильвания . . . . .	570—660	299—349	0,010
Среднеконтинентальный трубопровод (смешанные) . . . . .	575—665	302—352	0,015
Легкая нефть из Техаса (смешанная)	375—740	302—393	0,041
Калифорния (смешанная асфальтового основания) . . . . .	500—700	260—371	0,36
Тяжелая нефть из Техаса (нафтенового основания) . . . . .	490—670	254—354	0,35

нафтеновых кислот; 2) в нефтях нафтенового и асфальтового оснований содержание нафтеновых кислот значительно повышенное.

Таблица 30

## Содержание эфиров жирных кислот в метилнафтенате из нефти

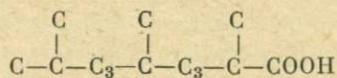
Число атомов углерода в молекуле эфира	Температура кипения кислоты, °C	Содержание эфиров в нафтенате, % об'ем.	Содержание эфиров в нефти, % об'ем.
8	237	0,6	0,006
9	254	1,9	0,019
10	270	6,3	0,063
11	280	11,3	0,113
12	294	17,0	0,170
13	305 *	14,5	0,145
14	317 *	18,2	0,182
15	328 *	12,0	0,120
16	338 *	13,2	0,132
17	348 *	3,8	0,038
18	359 *	1,3	0,013

\* Рассчитано по экстраполированной кривой.

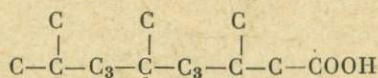
Из табл. 28 видно, что большинство нафтеновых кислот в указанных пределах температуры кипения в основном были идентифицированы Р. Бейли, Х. Лохте и другими исследователями (Н. Loshte, E. Littmann, 1955), работавшими большей частью с экстрактами из нефти месторождения Сигнал Хилл. Однако ими также был обнаружен ряд насыщенных жирных кислот алифатического ряда, и это было недавно подтверждено Д. Грэхэмом (D. Graham, 1965), проводившим исследования с концентратом нафтеновых кислот из нефти месторождения Сан Джоакин Вэлл (шт. Калифорния). Следовательно, в данные табл. 29 могут быть включены насыщенные жирные кислоты, особенно в пределах кипения керосина.

Жирные кислоты из месторождения Сан Джоакин Вэлли, экстрагированные конверсией в эфиры, представлены в табл. 30. Эти данные свидетельствуют о том, что максимальное содержание насыщенных жирных кислот характерно для фракции керосина.

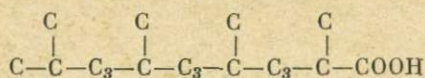
Кроме насыщенных кислот алифатического ряда с прямыми цепями обнаружены и некоторые другие типы кислот. Наиболее интересными являются четыре изопреноидные кислоты, обнаруженные Дж. Кэсоном и Д. Грэхэмом (J. Cason, D. Graham, 1965) в нефти Калифорнии.



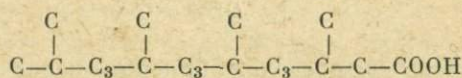
2, 6, 10-триметилгендеканат



3, 7, 11-триметилдодеканат



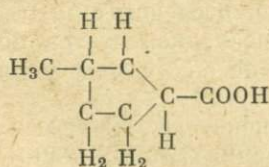
2, 6, 10, 14-тетраметилпентадеканат



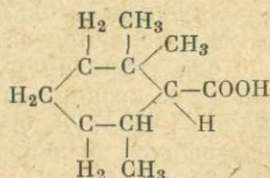
3, 7, 11, 15-тетраметилгексадеканат

Если автор правильно понял цифры в сообщении (J. Cason, D. Graham, 1965), то кислоты присутствуют в нефти приблизительно в следующих количествах (в %):  $\text{C}_{15}$  — 0,002;  $\text{C}_{19}$  — 0,0989;  $\text{C}_{20}$  — 0,1935. Относительно содержания большинства углеводородов кислоты с 19 и 20 атомами углерода, конечно, не являются незначительными компонентами.

Нафтеновые кислоты обнаружены как в виде простых карбоновых кислот, так и в виде несколько более сложных соединений — с уксусной или пропионовой кислотами. Последние два типа были обнаружены только с циклопентильным кольцом. Х. Лохте сообщил о следующих типичных формулах:



3-метилциклопентанкарбоновая кислота



2, 2, 6-триметилциклогексанкарбоновая кислота



Итак, в нефти были идентифицированы насыщенные жирные кислоты с 1—20 атомами углерода, изопреноидные кислоты с 14—21 атомами углерода, циклопентан- и циклогексанкарбоновые кислоты с 6—10 атомами углерода, циклопентилуксусные кислоты с 8—10 атомами углерода, алифатические кетоны с 3—6 атомами углерода, фенолы с 6—8 атомами углерода и целый ряд более или менее экзотических кислородсодержащих соединений, но количественные данные о них почти полностью отсутствуют. Судя по ограниченному числу данных, содержание всех этих соединений, по-видимому, увеличивается с увеличением пределов температуры кипения нефтяной фракции. Нефть нафтенового типа, вероятно, имеет большее содержание нафтеновых кислот, но нет никаких данных о том, что в парафинистой нефти содержится больше насыщенных кислот. Некоторые из соединений можно было бы получить из природных продуктов, и, следовательно, они могут иметь большое значение в органической геохимии. Наиболее была изучена нефтяная фракция с пределами температуры кипения 200—300° С, в то же время мало известно о материале, кипящем как ниже 200° С, так и выше 300° С.

Большинство геохимиков-органиков сходятся на том, что осадков достигают органические соединения пяти основных классов: белки, углеводы, лигнин, пигменты и липиды. Геохимики несколько расходятся во мнениях по вопросу принадлежности компонентов к каждому классу, но они, вероятно, согласились бы с распределением органических конечных компонентов, обнаруженных в осадках, которые представил Е. Дегенс (E. Degens, 1965): «...аминосоединения; углеводы и производные, липиды, изопреноиды и стероиды; гетероциклические соединения; фенолы, хивоны и гуминовые соединения; углеводороды; асфальты». Большинство из этих соединений, за исключением перетолженных углеводородов и асфальта, являются строительными блоками, которые должны превратиться в аллотигенные углеводороды и в асфальт.

Автор всегда считал, что исходный материал должен играть важную роль в элементарном химическом составе нефти. Несомненно, для многих и разнообразных источников органических остатков характерен такой же широкий спектр состава, какой обнаружен в нефти. В табл. 31 представлены основные компоненты масел и экстрактов из выбранных наугад семян, листьев, древесины. Ряд соединений даже из этих нескольких источников охватывает широкий диапазон и определяет много возможных путей для генерации углеводородов. При рассмотрении миллионов видов флоры и фауны, которые могли образовать разнообразные соединения, обнаруженные (в нефти. — *Ред.*), и возможностей концентрации некоторых видов в отдельные периоды года в каких-либо определенных местностях в результате либо непосредственного их роста в этом месте, либо какой-то системы распределения и концентрации, кажется весьма вероятным, что состав образовавшейся нефти регулировался частично (а автор считает — значительно) природой отложенных остатков органического вещества.

## Соединения, обнаруженные в маслах и экстрактах различных семян, листьев, древесины

Источник	Соединение	Примечание
Растительное масло из семян (C. Hopkins, M. Chisholm, 1965) Valerianaceae: ( <i>Kentranthus macro-</i> <i>phon</i> ) Compositae: <i>Osteospermum hyoseroides</i> (DC) <i>Osteospermum ecklonis</i> (DC)  <i>Tagetes erecta</i> L	$\alpha$ -элеостеариновая кис- лота  <i>s</i> -8, <i>t</i> -10, <i>c</i> -12-октадека- триеновая кислота диморфолик (9-окси- <i>t</i> - 10, <i>t</i> -12-октадекадиено- вая кислота) (9-окси-10-12-октадека- диеновая кислота) (13-окси-9,11-октадекади- еновая кислота)	Три сопряженные двойные связи  То же »  Две сопряженные двой- ные связи То же
Масло травы имбиря (M. Ni- gam and oth., 1965)	лимонен <i>c</i> - <i>p</i> -мептадиен-1(7),8-ол-2 периллиловый спирт изопипертенол	Терпен То же » »
Масло можжевельника ( <i>Juni-</i> <i>perus horisontalis</i> Moench) (F. Couchman, von E. Rud- loff, 1965): <i>Pinus jeffreyi</i> <i>Pinus sabiniana</i>	<i>d</i> -сабинен <i>d</i> -лимонен <i>n</i> -гептан	Терпен То же <i>n</i> -Парафин
Масла из семян тыквы (M. Chisholm, C. Hopkins, 1964): <i>Ecballium elaterium</i>  <i>Trichosanthes anguina</i> <i>Cucumis dipsaceus</i> <i>Cucurbita ficifolia</i>  <i>Momordica charantia</i>	Пунициевая кислота  Пальмитиновая кислота Олеиновая кислота Линолевая кислота $\alpha$ -элеостеариновая кис- лота	Три сопряженные двойные связи  Насыщенная Одна двойная связь Две двойные связи Три сопряженные двой- ные связи

Источник	Соединение	Примечание
<p>Сосна порвежская (<i>Pinus resinosa</i>)  Экстракт из ядровой древесины (A. Sato, von E. Rudloff, 1964)</p>	<p>Олеиновая кислота (свободная и связанная)  Линолевая кислота (свободная и связанная)  Изопimarовая кислота (свободная)  Дегидробиетиновая кислота (свободная)  Абиетиновая кислота (свободная)</p>	<p>Одна двойная связь  Две двойные связи  Дитерпеновая кислота  C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>-дитерпеновая кислота  Дитерпеновая кислота</p>
<p>Масла из хвои ели ситкинской и ели Энгельманна (A. Velikovsky, 1938):  Масло из хвои ели ситкинской  Масло из хвои ели Энгельманна</p>	<p><i>d</i>-мирпен  1-пиперитон  <i>d</i>-камфора  <i>c</i>-гекс 3-ен-1-ол  <i>d</i>-камфора  <i>d</i>-борнилацетат  <i>d</i>-линалаол</p>	<p>Ациклический окситерпен  Циклический терпен  То же  Циклический терпен  То же  »  Ациклический окситерпен</p>
<p>Холестерин в высших растениях (D. Johnson and oth., 1963)  <i>Solanum tuberosum</i>  <i>Dioscorea spiculiflora</i></p>	<p>Холестерин  Холестерин</p>	
<p>Пыльца хвойных видов (Te M. Ching, K. Ching, 1962)  Пихта дугласова  Псевдотсуга формозская  Пихта дугласова с большой хвоей  Сосна желтая (<i>Pinus ponderosa</i>)  Сосна скрученная (<i>Pinus contorta</i>)</p>	<p>Пальмитиновая кислота  Олеиновая кислота  Линолевая кислота  Олеиновая кислота  Линолевая кислота  Пальмитиновая кислота  Пальмитиновая кислота  Стеариновая кислота  Олеиновая кислота  Пальмитиновая кислота  Стеариновая кислота  Олеиновая кислота  Линолевая кислота  Лауриновая кислота  Пальмитиновая кислота  Стеариновая кислота  Олеиновая кислота  Линоленовая кислота</p>	<p>Насыщенная  Одна двойная связь  Две двойные связи  Одна двойная связь  Две двойные связи  Насыщенная  Насыщенная  Одна двойная связь  Насыщенная  Насыщенная  Одна двойная связь  Три двойные связи  Насыщенная  То же  »  Одна двойная связь  Три двойные связи</p>

# «Предшественники» углеводородов

## *n*-ПАРАФИНЫ

Идентифицированные *n*-парафины (В. Mair, 1964) включают ряд углеводородов от метана с одним атомом углерода до *n*-третрактана с 43 атомами углерода. В содержании *n*-парафинов в нефти наблюдается непостоянство. Некоторые мичиганские нефти содержат большое количество *n*-парафинов и сравнительно небольшое — изопарафинов. Наоборот, в большинстве нефтей района Мексиканского залива встречаются только следы *n*-парафинов.

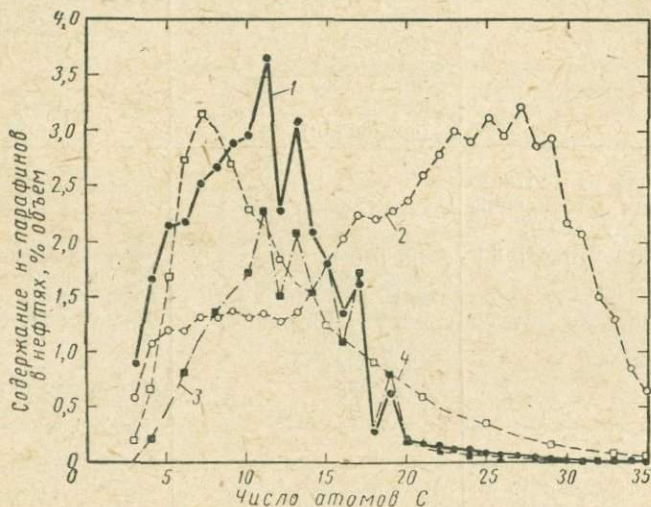


Рис. 24. Распределение *n*-парафинов в нефтях (по R. Martin and oth., 1963).

1 — Пайн Юнит, 2 — Бассейн Уинта, 3 — Джон Крик, 4 — Дариус X2.

Имеются сведения о *n*-парафинах с 74 атомами углерода (А. Headlee, R. McClelland, 1951) и с 78 атомами углерода (M. Denekas and oth., 1951). А. Хедли (А. Headlee, R. McClelland, 1951) сообщил о *n*-парафинах в диапазоне  $C_{54} - C_{74}$  в нефти Западной Виргинии. Хотя точная идентификация в этих пределах весьма затруднительна, соединения, кипящие почти при  $500^{\circ}C$ , были определены достаточно надежно, даже с возможным выделением высококипящих парафинов. Из последних данных (R. Dean, E. Whitehead, 1963) следует, что высокоплавкие воски, содержащие 24—25 атомов углерода, не состоят полностью из *n*-парафинов, но неизвестно, является ли оставшая часть восков алкилпарафинами только с несколькими небольшими ответвлениями (возможно, во 2-й позиции) или алкилциклопарафинами с длинной парафиновой цепью.

Распределение *n*-парафинов в нефтях различных возрастов представляет чрезвычайный интерес для геохимика. Характер этого

распределения превосходно показан Р. Мартином и его сотрудниками (R. Martin and oth., 1963); рис. 24, взятый из их отчета, иллюстрирует следующие факты.

1. Наиболее распространенный тип углеводородного распределения не проявляет резко выраженного преобладания нечетного или четного числа атомов углерода (максимум при  $C_7$ ) и никакого резкого уменьшения около  $C_{18}$ . Это характерно для кривой месторождения Дариус.

2. Максимум распределения может иметь место и при более высоком числе атомов углерода в молекуле, таком, как  $C_{11}$ . Можно отметить заметное преобладание молекул с нечетным числом атомов углерода и резкое уменьшение содержания *n*-алкана начиная с  $C_{18}$ . Эта ситуация отражена на кривых месторождений Пайн Юнит и Джон Крик.

3. Необычный тип распределения углеводородов отмечен для нефти месторождения Бассейн Уинта с максимумом при  $C_{27}$  и незначительным преобладанием молекул с нечетным числом атомов углерода в диапазоне  $C_{23} - C_{32}$ .

4. В других нефтях, возможно, проявляются другие отклонения, например максимальное содержание *n*-парафина при  $C_{17}$  или преобладание нечетного числа атомов углерода при разных положениях углеродного числа.

### Источники *n*-парафинов

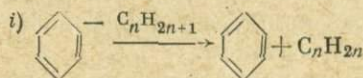
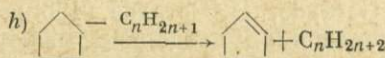
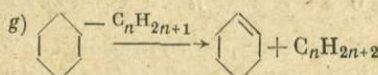
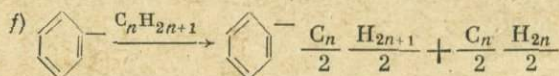
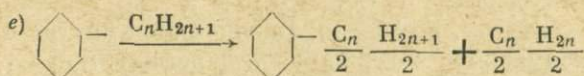
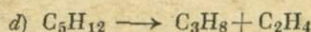
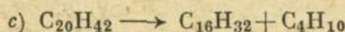
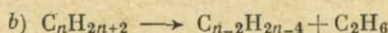
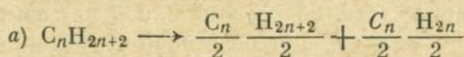
*Углеводороды.* По-видимому, источниками *n*-парафинов являются встречающиеся в природе углеводороды (Р. Smith, 1954). Х. Джерард и Д. Джерард (H. Gerarde, D. Gerarde, 1962) в своем обзоре по находению углеводородов в природе показывают, что углеводороды с 7—37 атомами углерода содержатся в листьях и плодах растений, а также в некоторых насекомых, а скипидар, обнаруженный в соснах, является почти чистым гептаном.

Однако большинство *n*-парафинов в природных продуктах имеют 20—30 атомов углерода и характеризуются явным преобладанием *n*-парафинов с нечетным числом атомов углерода, в то время как в нефтях обычно присутствует большое количество углеводородов с двумя и более атомами углерода, независимо преобладают соединения либо с нечетным, либо с четным числом атомов углерода в молекуле. Тем не менее встречающиеся в природе углеводороды участвуют в образовании *n*-парафинов. Так, К. Кунс с сотрудниками (C. Koons and oth., 1965) недавно доказал, что в таких морских организмах, как губки и кораллы, присутствуют углеводороды с числом атомов углерода в пределах 24—34 и что в них не выявляется никакого преобладания углеводородов с нечетным или четным числом атомов углерода в молекуле, как это обнаружено и в большинстве нефтей.

*Термический крекинг.* Теперь уместно обсудить вопрос о термическом крекинге. Ж. Филлипи (G. Phillipi, 1965) приводит веское

доказательство в пользу термического образования нефти из органического вещества осадка. Дж. Эрдман (J. Erdman, 1965), Е. Дегенс (E. Degens, 1965) и другие исследователи указывают на низкотемпературный пиролиз (термолиз. — *Ред.*) как преобладающий фактор в образовании нефти и подтвердили высказанную ранее мысль о реальности температурного диапазона 100–200° С (373–673° К).

В качестве моделей для объяснения термодинамических данных ниже были использованы следующие реакции, включающие только *n*-парафиновые цепи:



Для расчетов были использованы величины, обозначенные в сводке API—RP44 (American Petroleum Institute, 1966) свободной энергией образования в идеальном газовом состоянии  $\Delta Ff^\circ$ . В настоящей статье обозначение  $\Delta Ff^\circ$  было заменено на  $\Delta Gf^\circ$ , т. е. на гиббсовскую энергию образования, но с теми же цифровыми значениями. Свободная энергия реакции  $\Delta G^\circ$  для каждой реакции от *a* до *i* при нескольких различных температурах рассчитывалась по формуле

$$\sum \Delta Gf^\circ (\text{продукты}) - \sum \Delta Gf^\circ (\text{реагенты}) = \Delta G^\circ (\text{реакция}).$$

На основании графика зависимости  $\Delta G^\circ$  (реакция) от абсолютной температуры (в °К), для  $\Delta G^\circ$  (реакция) была интерполирована температура, равная нулю. На рис. 25 представлен типичный график для среднего разложения *n*-парафинов (реакция а). Если свободная

энергия реакции — нуль, то константа равновесия  $K$  при соответствующей температуре  $T$  равна единице, так как  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ , где  $R$  — константа газа.

Для отдельной реакции типа  $A = B + C$  константа реакции будет следующей:

$$K = \frac{B \cdot C}{A} = 1,$$

где  $A, B, C$  — концентрации, выраженные в долях моля.

При  $K = 1$   $B$  и  $C$  во всех случаях должны быть равны 0,4142 мольной доли, а  $A = 0,1716$  и распад  $A$  составляет приблизительно 83%.

Таким образом, температура, при которой константа равновесия равна единице, в сущности, была определена для того, чтобы доказать возможность термического крекинга в геологических условиях. Ясно, что большая часть данных относится к газовой фазе, но значительное количество хорошо согласующихся данных для жидкой фазы, особенно для ряда соединений, получить трудно; однако если для жидкой фазы будут получены все данные, то эти различия окажутся незначительными. Аналогично данные, использованные для высокомолекулярных соединений, были получены не экспериментально, а методом гранулометрии (основанным на измерении приращения осадка).

Наконец (и что наиболее важно), эти данные относятся к одной отдельно взятой реакции, которая, возможно, не могла бы в геологических условиях иметь место как отдельная реакция. Так же верно и то, что невозможно предположить, какие химические или физические условия преобладали уже в то время, когда такая реакция началась. Однако термодинамические данные в таком виде, в каком они использованы в этой статье, указывают на возможность данной реакции в определенных пределах температур; направление же и степень последующих родственных реакций регулируются какими-то существующими, но пока неизвестными условиями. Например, при разложении  $n$ -парафина образуется  $n$ -олефин, но олефины в нефти встречаются очень редко. Это значит, что, возможно, произошла гидрогенизация, полимеризация или присоединение к другой активной молекуле, но основания для оказания предпочтения одной из этих реакций нет.

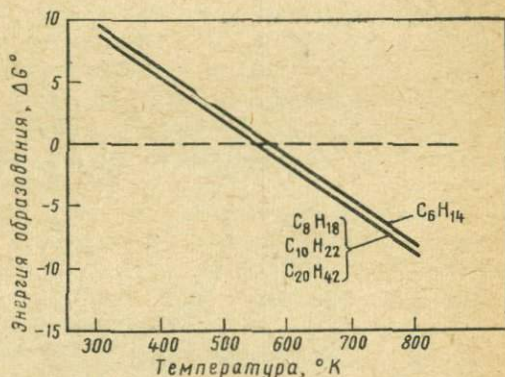


Рис. 25. Средняя линия расщепления  $n$ -парафинов.

С учетом этих недостатков на рис. 26 представлены данные и сделаны некоторые выводы, обоснованность которых подтверждается предыдущими пояснениями, касающимися этих данных. Следует помнить о том, что температурами, на которые ссылались, являются температуры, при которых  $\Delta G^\circ = 0$  и  $K = 1$ , т. е. когда вступило в реакцию 83% реагента А. Очевидно, при более низких

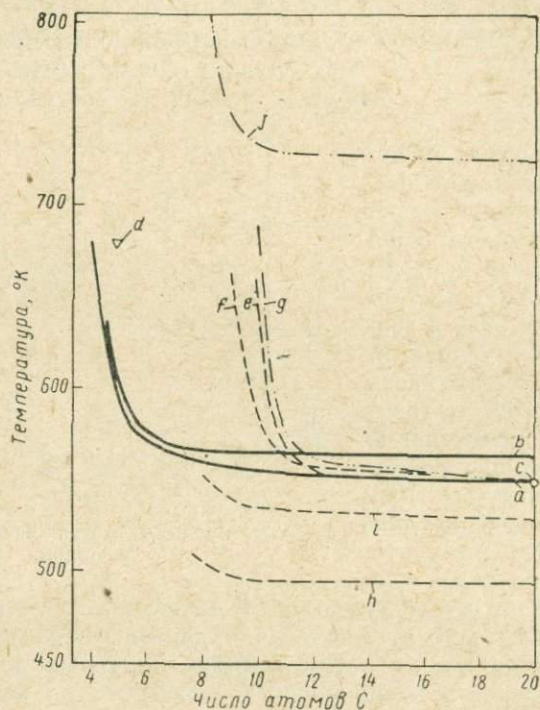


Рис. 26. Данные по энергии образования для реакций расщепления углеводородов (при указанных температурах  $\Delta G^\circ = 0$ ).

температурах в реакцию вступит меньшее количество реагента, но с точки зрения геологического времени весьма небольшие количества продуктов реакции приходится (в действительности, необходимы) на единицу времени, потому что уже много раз было доказано, что нефть не является равновесной смесью для любого из проанализированных компонентов.

*Кривая а.* Чтобы вызвать срединное расщепление *n*-парафинов с восемью и более атомами углерода, требуется температура около 550° К. Если атомов углерода менее восьми, температура резко повышается.

*Кривая b.* Для выделения этана из *n*-парафинов с восемью или более атомами углерода нужна температура на 15° К выше температуры для срединного расщепления.

По форме эти две кривые почти идентичны, и они встречаются в точке  $C_4H_{10}$ .

*Точка c.* В цепи, состоящей из 20 атомов углерода, для выделения бутана требуется такая же температура, как и для выделения декана, т. е. 550° К.

*Точка d.* Температура, необходимая для разложения  $C_5H_{12}$  на  $C_3H_8$  и  $C_2H_4$ , такая же, как для разложения  $C_4H_{10}$  на  $C_2H_6$  и  $C_2H_4$ .

*Кривые e, f, g.* Для срединного расщепления *n*-парафиновых цепей с шестью и более атомами углерода на алкилциклопентаны, алкилциклогексаны или алкилбензолы требуется температура около 550° К. Это такая же температура, как для срединного расщепления *n*-парафинов с восемью или более атомами углерода. Для цепей, состоящих из шести и менее атомов углерода, для расщепления требуется более высокая температура.

*Кривая h.* Для отщепления всей *n*-парафиновой цепи, состоящей из четырех и более атомов углерода, из циклогексанового кольца требуется температура около 495° К. Это на 55° К ниже, чем при срединном расщеплении *n*-парафинов. Для более коротких цепей требуется более высокая температура.

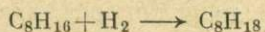
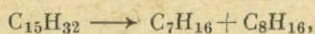
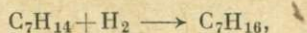
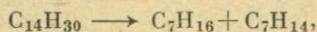
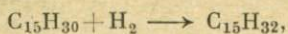
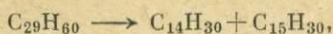
*Кривая i.* Для отщепления всей *n*-парафиновой цепи, состоящей из пяти и более атомов углерода, из циклопентанового кольца требуется температура около 530° К. Чем короче цепь, тем выше требуется температура. Эта температура — средняя между температурой при удалении всей цепи из циклогексанового кольца, но все еще на 20° К ниже, чем при срединном расщеплении *n*-парафинов.

*Кривая j.* Для отщепления всей *n*-парафиновой цепи, состоящей из четырех или более атомов углерода, из бензольного кольца требуется температура около 725° К. Для более коротких цепей требуются более высокие температуры.

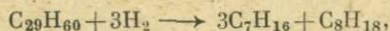
Общий вывод на основании этих наблюдений заключается в том, что при температурах, приемлемых с геологической точки зрения, большинство этих реакций могло бы начаться с вполне правдоподобной величины (в процентах) вступившего в реакцию реагента, если условия и окружающая среда благоприятствуют продолжению этой реакции. Возможным исключением являются ароматические углеводороды, особенно с цепями, имеющими менее четырех атомов углерода. Ранее в данной статье упоминалось преобладание полиалкилбензолов с короткой цепью ( $C_1 - C_3$ ) — факт, соответствующий этим термодинамическим наблюдениям.

Теоретическое приложение этих данных сделано для *n*-парафина  $C_{29}H_{60}$ , который обычно встречается в целом ряде листьев и плодов. Например, предположим срединное расщепление *нонакозана* и его

первичных продуктов плюс необходимую гидрогенизацию без указания источника водорода:



или, суммируя, получаем



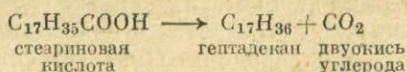
где  $C_7H_{16}$  и  $C_8H_{18}$  — конечные продукты.

Этим можно объяснить отсутствие *n*-парафинов ниже  $C_{14}$  —  $C_{15}$  в современных осадках, их присутствие в древних осадках, а также обычное явление преобладания *n*-парафинов с семью и восемью атомами углерода в нефтях.

Рассмотрение таких проблем, как источники водорода и исчезновение олефинов при разложении *n*-парафинов, выходит за пределы этой статьи. Обычно количество водорода, требующееся в любое данное время, очень незначительное и поэтому может обеспечиваться несколькими источниками, например при облучении (гамма-лучами) или при циклизации парафина с выделением водорода. Кроме того, дальше в этой статье будет обсуждаться реакция олефинов с сероводородом, которая объясняет удаление олефинов. Этими примерами не исчерпываются возможные решения проблем источников водорода и отсутствия олефинов.

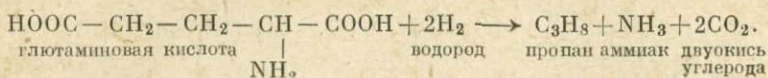
*Насыщенные жирные кислоты.* Р. Мартин с сотрудниками (R. Martin and oth., 1963) высказывает предположение, что жирные кислоты являются предшественниками *n*-алканов в диапазоне  $C_{11}$  —  $C_{19}$ . Эта точка зрения подтверждена работами Дж. Купера (J. Cooper, 1962), Д. Лолора и У. Робинсона (D. Lawlor, W. Robinson, 1965) и соответствует точке зрения Б. Мэра (B. Mair, 1964) и других исследователей.

Насыщенные жирные кислоты с 12—18 атомами углерода в молекуле являются главными компонентами большинства природных растительных и животных жиров. Дж. Купер доказал, что жирные кислоты существуют в осадках (J. Cooper, 1962), и предложил механизм реакции декарбоксилирования (J. Cooper, E. Gray, 1963). Дж. Юрг и Е. Эйсма (J. Jurg, E. Eisma, 1964) доказали, что на термический крекинг высокомолекулярных жирных кислот в присутствии бентонита нельзя смотреть ни как на реакцию декарбоксилирования, ни как на средство образования *n*-парафинов с меньшим числом атомов углерода:





являются предшественниками как *n*-парафинов, так и изопарафинов в диапазоне C<sub>2</sub> — C<sub>8</sub>. Термодинамические данные по аминокислотам ограничены. Эти данные для глутаминовой кислоты выражаются следующей реакцией:



Основные данные получены Ж. Парком и Х. Хаффманном (G. Parks, H. Huffman, 1932):  $\Delta G_f^{\circ 298}$ ; глутаминовая кислота (A) 170,40 ккал; пропан (B) —5,61 ккал (American Petroleum Institute, 1966); аммиак (C) —3,94 ккал (JANAF Thermochemical Tables, 1965); двуокись углерода (D) —93,96 ккал (D. Wagman and oth., 1965).

*n*-Алканы,  
встречающиеся в природе

---

Насыщенные  
жирные кислоты

---

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= (B + C + D) - (A) = \\ &= -27,08 \text{ ккал}^*. \end{aligned}$$

Васки

---

Ненасыщенные  
жирные кислоты

---

Аминокислоты

---

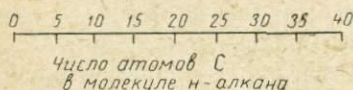


Рис. 27. Источники *n*-парафинов.

По-видимому, эта величина является такой же благоприятной для образования аминокислот, как и для жирных кислот. Кроме того, это дикарбоновая кислота и поэтому при образовании аминокислоты, только с одной карбоксильной группой, должна быть еще большая по абсолютной величине отрицательная величина  $\Delta G^{\circ}$ .

Преобладание нечетного или четного числа атомов углерода в молекуле. На разницу в преобладании нечетного или четного числа атомов углерода в *n*-парафинах нефти, а также в современных и древних осадках не обращалось особого внимания. По-видимому, в результате наличия нескольких предполагаемых источников и различных реакций, превращающих их в *n*-парафины, в конце концов не возникает преобладания молекул ни с нечетным, ни с четным числом атомов углерода, но в недостаточно созревших нефтях в зависимости от исходного материала в некоторых диапазонах молекулярных весов может проявиться преобладание молекул с нечетным числом атомов углерода. При обсуждении преобразования насыщенных жирных кислот с нормальной цепью в осадках М. Блюмер (M. Blumer, 1965) высказывает предположение о том, что образуемая в широком диапазоне смесь жирных кислот и парафиновых углеводородов характеризуется более низким средним молекулярным весом, чем исходный материал.

\* Здесь в расчетах автора, по-видимому, допущена ошибка. — Ред.

На рис. 27 представлены наиболее важные источники *n*-парафинов, которые предполагались в связи с размерами молекул *n*-парафина. Всеми источниками, кроме аминокислот, являются липиды.

## ИЗОПАРАФИНЫ

### Источники изопарафинов

Обсуждение взаимосвязи изопарафинов с исходными материалами следует начать с того, что никто не обращал внимания на преобладание в изопарафинах молекул с нечетным или четным числом углерода. Для обсуждения удобно разделить изопарафины по их происхождению на *неизопреноидный* и *изопреноидный* типы.

#### Неизопреноидные изопарафины

*Жирные кислоты.* Жирные кислоты с разветвленной цепью встречаются в природе очень редко, особенно алкилзамещенные жирные кислоты (L. Fieser, M. Fieser, 1944). В «Биологическом справочнике» (P. Altman, N. Dittmer, 1964) указывается на то, что основным известным источником встречающихся в природе жирных кислот с разветвленной цепью является лаңолин, и А. Уэйткэмп (A. Weitkamp, 1945) идентифицировал в ланолине 10 метилзамещенных кислот, включая все кислоты с четным числом атомов углерода в молекуле в диапазоне  $C_{10}$  —  $C_{28}$ . Почти у всех обнаруженных кислот была только одна метильная группа и почти всегда во 2-й или 3-й позиции.

Недавно Р. Лео и П. Паркер (R. Leo, P. Parker, 1966) сообщили о том, что они обнаружили в древних осадках изо(2-метил)- и анте-изо(3-метил)кислоты с разветвленной цепью. Замещение метильной группы водородом в жирной кислоте вызывает лишь небольшое изменение в  $\Delta G_f^{\circ}$ , поэтому те же выводы относительно нормальных жирных кислот обычно также применимы к жирным кислотам, имеющим лишь несколько метильных замещений. Ввиду явного недостатка в природе этих кислот с разветвленной цепью следует искать других предшественников, если не принять предположения высказанного Б. Мэром (B. Mair, 1964) о том, что в древних жирных кислотах содержалась, возможно, бльшая доля кислот с разветвленной цепью. Однако до сих пор, по-видимому, это предположение не доказано; кислоты, которые были выделены из древних осадков, являются нормальными (J. Cooper, 1962).

*Терпеноиды.* В качестве альтернативы Б. Мэр допускает, что в результате разных степеней деградации и, по-видимому, гидрогенизации ациклические терпеноиды превращаются в изопарафины. Дж. Бендорайтис с сотрудниками (J. Bendoraitis and oth., 1963) предлагает механизм, посредством которого такие соединения, как ликопен (ациклический тетратерпеноид) и сквален (ациклический тетратерпеноид), могут распадаться на парафины с разветвленной цепью как изопреноидного, так и неизопреноидного типов. В. Майнштейн



Нансач, возраст которого равен 1 млрд. лет. Дж. Оро с сотрудниками (Т. Ого, 1965) идентифицировал *n*-алканы ( $C_{16} - C_{32}$ ), пристан и фитан в железорудной формации Ганфлинт, возраст которой насчитывает  $1,9 \times 10^9$  лет. Все это указывает на биологические процессы, протекавшие с липидами, возраст которых насчитывает миллиарды лет.

М. Блюмер с сотрудниками (M. Blumer and oth., 1963; M. Blumer, D. Thomas, 1964) сообщает о том, что пристан присутствует в количестве 1—3% в жировой оболочке некоторых видов зоопланктона, откуда он попадает в печень китов и акул и откладывается там. Пристан нефти, возможно, происходит непосредственно от зоопланктона. Наконец, в статье, посвященной вопросу химической эволюции, М. Кэлвин (M. Calvin, 1965) обсуждает выделение изопреноидных углеводов в нефти, горючих сланцах и древних породах и их значение в истории мироздания.

На рис. 28 представлены важные источники изопарафинов, которые были предложены в связи с размерами молекулы. Все источники, кроме аминокислот, представляют собой липиды.

*Древние насыщенные жирные кислоты с разветвленной цепью?*

Ациклические терпеноиды

Аминокислоты

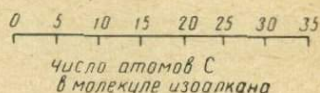


Рис. 28. Источники изопарафинов.

## ЦИКЛОПАРАФИНЫ

### Источники циклопарафинов

Нафтены, возможно, являются самым важным общим типом углеводородных компонентов в нефти, но в литературе, кроме недоказанных теорий, имеется мало сведений об их происхождении. Существует общее мнение, что первоначальным исходным материалом циклопарафинов являются липиды, включающие в основном терпены и их окисленные дериваты, как, например, спирты, кетоны и альдегиды, а также ненасыщенные жирные кислоты и воски.

*Ненасыщенные жирные кислоты.* В 1952 г. Б. Брукс (B. Brooks, 1952) предложил осуществлять каталитические циклизации диенов в присутствии кислотного катализатора посредством действия иона карбония. Главным источником большинства диенов обычно являются ненасыщенные жирные кислоты. Они преобладают как в наземных, так и в морских организмах. Как Б. Брукс, так и И. Брегер (I. Breger, 1960) считают, что между ациклическим диеном и вторым компонентом с двойной связью сбоку, присоединяющей одну или более активизирующих групп, таких, как карбонильная или карбоксильная, возможна и вероятна реакция Дильса — Альдера. Для этой реакции требуются ненасыщенные соединения, которые легче всего обнаруживаются в ненасыщенных жирных кислотах.



*Терпеноиды.* Возможно, более обещающим источником являются терпеноиды, включающие углеводородные терпены и их простые окисленные производные, как, например, спирты и кетоны. Эта теория выдвинута Б. Мэром (B. Maig, 1964). Если бегло просмотреть раздел терпеноидов в книге Т. Робинсона (T. Robinson, 1963), то можно увидеть, что среди органических соединений высших растений присутствуют структуры, которые вполне могли бы преобразоваться в нафтены нефти. На рис. 29, взятом из этой книги, показаны пути превращения терпеноидов и, несмотря на то, что неизвестны механизмы этих превращений, большей частью приведены конечные продукты. Можно видеть возможности превращения в моноциклопарафины и полициклопарафины. Ясно, что в этой области необходимы большие исследования.

На рис. 30 представлены главные источники циклопарафинов. Все источники являются липидами.

## АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

### Источники ароматических углеводородов

Больше всего внимания было уделено возможным предшественникам ароматических углеводородов; это объясняется, вероятно, тем, что их легче аналитически определять, чем нафтены. Однако в данном случае предлагаются те же самые исходные материалы: ненасыщенные жирные кислоты, терпеноиды, стероиды. Основными дополнительными материалами являются каротиноиды и пигменты полиоксихинонового типа.

*Ненасыщенные жирные кислоты.* И. Брегер (I. Breger, 1960) считает, что продукты реакции Дильса — Альдера, включающие ненасыщенные жирные кислоты, могут быть предшественниками как нафтеновых, так и ароматических углеводородов в зависимости от последующих реакций гидрирования или дегидрирования.

Ненасыщенные жирные кислоты  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{22}$  с тремя — шестью двойными связями предлагаются Дж. Эрдманом (J. Erdman, 1961) в качестве значительного источника как бензольных, так и нафталиновых углеводородов.

*Терпеноиды.* Б. Мэр (B. Maig, 1964) неоднократно обращается к терпеноидам как к исходному материалу: ациклические и моноциклические терпены для бензолов, дитерпеноиды для нафталина, некоторые стероиды для фенантронов. Он считает, что терпены являются самым распространенным источником метильных групп и для нафтеновых и для ароматических углеводородов. Дж. Эрдман также допускает, что терпены могли послужить исходным материалом образования низкомолекулярных ароматических соединений.

Как доказано Дж. Муликом и Дж. Эрдманом (J. Mulik, J. Erdman, 1963), И. Мейдером (I. Mader, 1964), У. Деем и Дж. Эрдманом (W. Day, J. Erdman, 1963), из каротиноидов и, особенно,  $\beta$ -каротина образуются толуол, *o*-, *m*- и *p*-ксилол, 2,6-диметилнафталин и ионов



чайших порак пород. По-видимому, эти соединения появились в результате какого-то древнего биохимического процесса.

*Дегидрирование.* Обсуждение происхождения ароматических углеводородов было бы неполным без рассмотрения возможного дегидрирования циклопарафинов в ароматические углеводороды

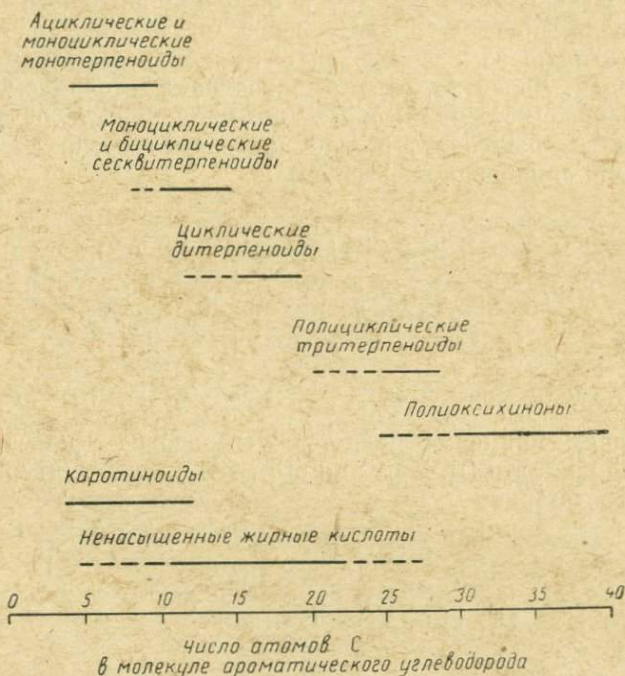
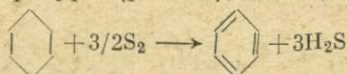


Рис. 32. Источники ароматических углеводородов.

под воздействием серы. Как следует из графика зависимости энергии образования от температуры (рис. 31), обобщенная реакция



с точки зрения термодинамики возможна. Все величины — отрицательные, даже если температура окружающей среды гораздо ниже обычной. Возможность или наличие таких реакций в нефти сомнительны, так как известно, что в нефтях содержатся простые циклогексаны, но, однако, имеются и заметные количества растворенной элементарной серы, а это, по-видимому, противоречит вышеуказанным термодинамическим выводам. Вероятно, реакция будет иметь место только в определенных фациальных условиях, которые обеспечивают каталитическую активность.

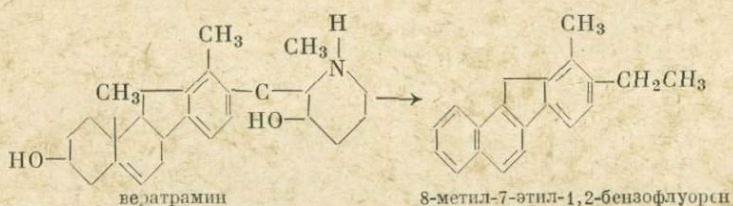
На рис. 32 представлены наиболее важные источники ароматических углеводородов, которые предлагались в соответствии с молекулярным весом. Все источники представлены липидами.

## Циклопарафиноароматические углеводороды

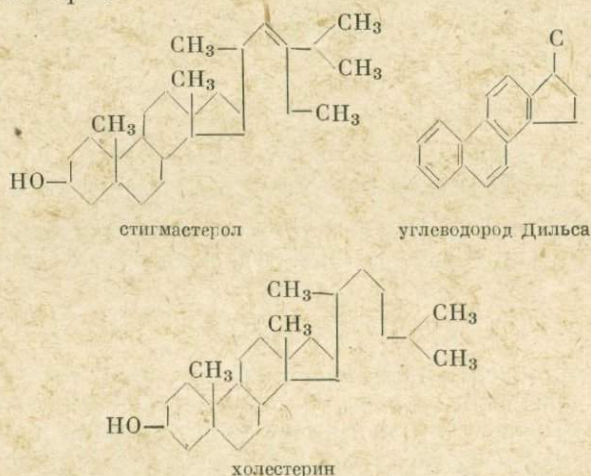
### Источники циклопарафиноароматических углеводородов

При столь скромных успехах в познании исходного материала для циклопарафинов и ароматических углеводородов не удивительно, что немного известно и о циклопарафиноароматических углеводородах. Вероятно, самым подходящим источником (на основании имеющихся сведений) опять-таки являются стероиды.

В качестве возможного источника бензофлуорена Б. Мэр приводит пример алкалоида вератрамина



Еще одним примером является углеводород Дильса, недавно выделенный из нефти (B. Mair and oth., 1962), по структуре он очень похож на холестерин



Циклопентанофенантрены были обнаружены в нефти, и их структуры свидетельствуют о том, что такие стероиды, как стигмастерол и холестерин, могли служить первоначальным исходным материалом для этих соединений, особенно в процессе дегидрирования. Возможно, большое значение имеет то, что, хотя при таких реакциях, как эта, освобождается водород, для образования парафинов как из насыщенных, так и из ненасыщенных жирных кислот, возможно,

требуется дополнительный источник водорода. Следовательно, для образования этих углеводородов требуется целый ряд возможных реакций. Недавно У. Каррутерс и Д. Уоткинс (W. Carruthers, D. Watkins, 1963) сообщили об идентификации 1,2,3,4-тетрагидро-2,2,9-триметилпиперина (trimethylpiperene) из высококипящего дистиллята нефти США. Они постулируют, что это соединение, возможно, образовалось из тритерпенов или изопреноидов в результате ступенчатой циклизации или дегидрирования.

Совсем недавно (I. Hills, E. Whitehead, 1966; I. Hills and oth., 1966) из нигерийской нефти были выделены оптически активные пентациклические тритерпеноиды, и один из этих углеводородов —  $\gamma$ -церан был также идентифицирован в горючем сланце (oil shale bitumen) в формации Грин Ривер (шт. Колорадо). Присутствие в нефти и горючем сланце этих пентациклических тритерпенов является еще одним доказательством биологического происхождения нефти и горючего сланца, так как эти соединения в изобилии находятся в наземных растениях, а производные спиртов широко распространены в простейших (организмах). По предположению авторов, это свидетельствует о том, что часть нигерийской нефти, возможно, наземного происхождения. Ученые продолжают накапливать другие доказательства в пользу того, что все нефти — неморского происхождения<sup>1</sup>.

В нефти весьма распространены тетрагидронафталины или тетралины. Фактически эта особая бициклическая конфигурация в виде тетрагидросоединения либо полностью гидрированного в декалин, либо полностью дегидрированного в нафталин, по-видимому, является одной из преобладающих в нефти структур. Даже если до сих пор было обнаружено лишь незначительное количество соединений каждого типа, то те, которые были обнаружены, обычно присутствуют в большом количестве (B. Maig, 1964). Возможно, реакции, предполагаемые для образования циклоалканов и ароматических углеводородов, могут также приводить к появлению тетрагидронафталинов — вопрос заключается только в степени гидрирования.

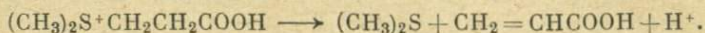
### «Предшественники» сернистых соединений

В отношении происхождения сернистых углеводородов имеются две основные теории. Первая заключается в том, что сернистые соединения прямо или косвенно произошли от первоначального исходного материала. Это могло иметь место в результате сохранения некоторых сернистых соединений, обнаруженных в живом веществе, например алкилтиолов в редиске и луке, циклических сульфидов в растениях из семейства Compositae, производных тиофена в корнях *Chrysanthamum vulgare*. Все названные здесь растения относятся к классу высших растений (T. Robinson, 1963); по-видимому, имеется мало

<sup>1</sup> Большинство ученых сейчас придерживаются взгляда о связи происхождения основной части нефтей с морскими организмами. — *Ред.*

сведений о содержании серы и еще меньше о сернистых соединениях, фактически существующих как в растениях, так и в животных низшего порядка, например в водорослях и планктоне.

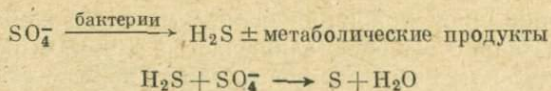
Косвенное происхождение из первоначального исходного материала заключается в том, что сложные серусодержащие соединения распадаются, приводя к появлению сернистых соединений, обнаруживаемых в нефти. Например, Т. Робинсон (T. Robinson, 1963) доказывает, что диметил-β-пропиотелин, обнаруженный в морских водорослях, распадается следующим образом:



Некоторые аминокислоты, подобные *L*-цистеину  $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{COOH}$  или *L*-метионину  $\text{CH}_3\text{S}(\text{CH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$ , могут полностью распадаться на серу и сероводород, которые затем, возможно, вступают в реакцию с углеводородами или их предшественниками, в результате чего образуются простые сернистые соединения, обнаруживаемые в нефти.

Дж. Хенникер (J. Henniker, 1954) выступает против этого предположения, выдвинутого Ж. Дефлэндром (G. Deflandre, 1942). Однако Дж. Хенникер касается в основном образования тиофенов и, по-видимому, предполагает пиролитическое действие на серусодержащее битуминозное вещество, которое образовалось в результате действия серы или сероводорода на углеродистое вещество. Возможное образование алкилтиолов или сульфидов с использованием этого источника серы не упоминается.

Вторая теория основана на бактериальном восстановлении  $\text{SO}_4$  в присутствии углеводородов в качестве питательной среды для таких микроорганизмов, как *Vibrio desulfuricans*, и образовании сероводорода. То, что эта реакция имеет место, демонстрировалось уже много раз. Х. Фили и Дж. Калп (X. Feely, J. Kulp, 1957) предполагают, что эта реакция и последующее взаимодействие  $\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с образованием элементарной серы — все это процессы, посредством которых происходит накопление серы в соляных куполах. Не приводя равновесных реакций, схематично процесс можно постулировать следующим образом:



В результате этих реакций получают как сероводород, так и сера, которые могут соединяться в ряде случаев с углеводородами или другими соединениями, образуя сернистые соединения. Автор считает, что хотя в нефти, бесспорно, имеются сернистые соединения, которые прямо или косвенно связаны с исходным материалом, основная часть сернистых соединений образовалась в результате реакции углеводородов или гетеросоединений с сероводородом или серой, выделившимися под действием бактерий из иона сульфата. При-

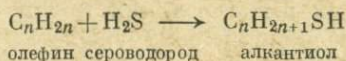
веденные ниже данные показывают, что с точки зрения термодинамики такие реакции возможны. В термодинамических расчетах были использованы: углеводороды (American Petroleum Institute, 1966), сероводород (W. Evans, D. Wagman, 1952), алкилтиолы и сульфиды (D. Scott, T. Mc Cullough, 1961), пирролидин (T. Mc Cullough and oth., 1959), тетрагидрофуран (T. Bremner, G. Thomas, 1948), тиандиклопентан (W. Hubbard and oth., 1952), аммиак (Janaf Thermochemical Tables, 1965), вода (Janaf Thermochemical Tables, 1961), тиофен (W. Hubbard and oth., 1955).

#### Реакция а

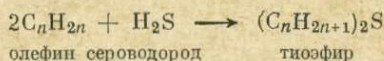


Эта реакция используется в течение многих лет для получения сероводорода в лабораторных условиях, причем в качестве углеводорода употребляется парафин. Эта реакция может служить источником получения сероводорода при благоприятных геологических условиях (особенно температурных), но, возможно, она не является доминирующим источником сероводорода в нефти.

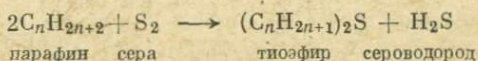
#### Реакция б



#### Реакция в



#### Реакция г



Поскольку кривая реакции серы с парафинами, в результате которой образуются олефин и сероводород, имеет отрицательный наклон, кривая реакции, в результате которой образуются тиоэфиры и сероводород, имеет положительный наклон с благоприятными величинами энергии образования. По-видимому, это положительная реакция. Данные для этана и *n*-гексана показаны на рис. 33. Эти две кривые очень мало отличаются друг от друга.

#### Реакция д

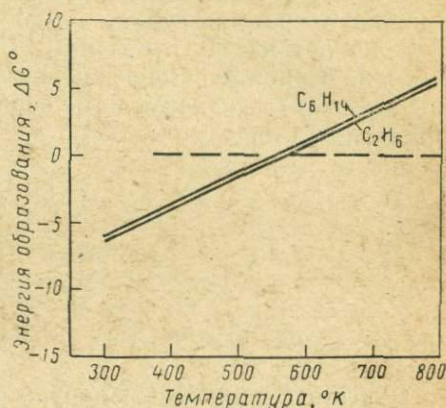
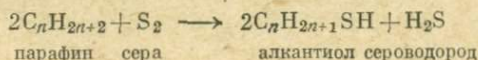


Рис. 33. Реакция *n*-парафинов с серой до образования сульфидов.



3. Большая часть сероводорода и серы является результатом бактериального восстановления иона сульфата в воде, связанной с органическим материалом.

### «Предшественники» азотистых соединений

По мнению автора, большинство сернистых соединений в нефти появилось в результате вторичных реакций, а не образовалось непосредственно из первоначально отложенного органического материала. Азотистые соединения, наоборот, произошли, по-видимому, из остатков органического вещества. Основанием для этого предположения можно считать следующие причины: отсутствие независимого источника азота, какой имеется для серы; слабая в отличие от серы реакционная способность элементарного азота; аммиак, вероятно, не является подходящим реагирующим веществом в геологических условиях; белки распространены в органическом веществе, но легко подвергаются бактериальной деградации с образованием азота или аммиака, которые улетучиваются. Если предположить образование азотистых соединений из азота или аммиака, то придется принять синтез.

Х. Лохте (Chemical Engineering News, 1961) обращает внимание на то, что высокое содержание азота (более 0,2%) встречается в нефти очень редко. Растения, содержащие алкалоиды, не имеют повсеместного распространения, однако белок фактически находится повсюду; Х. Лохте считает также, что большая часть азотсодержащих соединений в нефти происходит в результате распада алкалоидов. В древних нефтях высокое содержание азота не является обычным; большая часть обнаруженных до сих пор в нефти азотистых соединений — гетероциклические соединения, и есть основания считать, что это распространяется и на нефти, которые еще не найдены. Основываясь на вышеизложенных рассуждениях, можно полагать, что большая часть азотистых соединений в нефти происходит от азотистых гетероциклических соединений, обнаруженных в природе, или от более сложных соединений, которые подверглись деградации до обнаруживаемых гетероциклических соединений.

Главными типами идентифицированных до настоящего времени азотистых соединений в нефти (табл. 27) являются пиридины, хинолины и карбазолы с указанием на индолы и более сложные молекулы, такие, как индолокарбазолы. Азотистые гетероциклические соединения весьма распространены в природе, особенно в виде более сложных молекул, таких, как алкалоиды. Это привело Х. Лохте («Chemical Engineering News», 1961) к предположению, что большинство азотистых соединений, обнаруженных в нефти, появились в результате деградации алкалоидов. Данный вопрос подробно рассматривается Е. Дегенсом (E. Degens, 1965). Вот выдержка из его книги: «Многие природные продукты родственны: 1) пирролу (гемоглобин, хлорофилл, витамин В<sub>12</sub>); 2) индолу (триптофан, некоторые алкалоиды, стрихнин, индиго); 3) пурину (аденин, гуанин, некоторые

алкалоиды, кофеин); 4) пиримидину (тимин, цитозин, урацил, тиамин); 5) пиридину, хинолину и изохинолину (витамин В<sub>6</sub>, некоторые алкалоиды; никотин, хинин, морфин); 6) пирану (некоторые растительные пигменты: флавоны, антоцианины); 7) птеридину (витамин В<sub>10</sub>)».

Хотя порфирины обнаружены во многих нефтях, о пирролах еще будет сообщено. Х. Даннинг и Е. Дегенс (H. Dunning, 1963; E. Degens, 1965) основательно исследовали вопрос о порфиринах в нефти.

Большая часть из существующих доказательств указывает на то, что азотистые соединения в нефти образовывались из встречающихся в природе азотистых соединений алкалоидного типа. Еще много предстоит сделать в усовершенствовании методов определения типов азотистых соединений в нефти и в изучении этих соединений в органическом веществе осадков.

### «Предшественники» кислородных соединений

Источник жирных кислот в нефти, по-видимому, связан с возможностью непосредственного сохранения органических кислот, найденных в природе. Выше жирные кислоты рассматривались как источники парафинов; это также указывает на их широкое распространение в природе и на то, что они являются источником жирных кислот, обнаруживаемых в нефти.

Наоборот, происхождение нафтеновых кислот весьма неясно. По-видимому, они не являются результатом окисления нефти, так как в случае окисления нефти кислородом воздуха образующиеся кислоты не похожи на нафтеновые кислоты, обнаруженные в нефти. Интерес представляет одна кислота (2,2,6-триметилкарбоновая кислота), выделенная из нефтей месторождений Сигнал Хилл и Сан-Джоакин Вэлли (шт. Калифорния). Х. Даннинг пишет: «Распространение этой кислоты интересно, по крайней мере, с теоретической точки зрения, так как исследование структурной формулы β-каротина показывает, что концевые группы имеют структуру 2,2,6-триметилциклогексана, и для образования этой кислоты обычно требуется только гидрогенизация двойной связи и окисление каротиновой цепи. Эта отдельная кислота приведена только в качестве примера, поэтому было бы чрезвычайно трудно обобщить эти соотношения. Однако исследование структурных компонентов обычных природных пигментов показывает, что таким образом можно объяснить происхождение многих сложных второстепенных компонентов нефти» (H. Dunning, 1963).

Еще много остается сделать, прежде чем станет ясным происхождение нафтеновых кислот.

Обнаруженные в нефти фенолы, по-видимому, происходят от таких природных продуктов, как лигнины и дубильные вещества, которые в изобилии встречаются в природе. Кетоны можно теоретически получить из кислот путем пиролиза метасолей жирных кислот,

но ни образование соли, ни температура пиролиза не соответствуют геологическим условиям. Отсутствуют какие-либо указания на возможный источник флуоренонов, которые были идентифицированы в нефти. Все это говорит о том, что еще мало известно о кислородных соединениях в нефти и их происхождении.

*Р. Бирамдже, М. Бестужев*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕФТЕЙ В СВЯЗИ С ГЕОЛОГИЧЕСКИМИ УСЛОВИЯМИ <sup>1</sup>

Изучение превращений нефтей — одна из основных проблем геохимии горючих ископаемых. Очень важно установить соответствие между действием различных геологических и геохимических факторов и физико-химическими свойствами нефтей.

Физические и химические превращения нефтей во времени вообще не вызывают сомнений. Однако точки зрения на значение и механизм значительно расходятся. В некоторых работах авторы, допуская возможность превращения нефтей, называемых «парафиновыми», в нефти, называемые «асфальтовыми» или «нафтеновыми», или же отказываясь от признания такой возможности, очень мало используют химические доводы. Сами термины, обозначающие эти превращения (созревание, метаморфизм [7, 12, 13]), довольно плохо определены и заимствованы из других областей знания. Мы используем термин «превращение», различая физическое превращение, вызываемое такими физическими явлениями, как испарение, расслоение, фильтрация, адсорбция и др., и химическое превращение, протекающее под действием факторов внутренних или внешних, таких, как многообразные изменения молекулярных структур, химических функций и др.

Химический состав нефти определяется общим результатом многочисленных физико-химических актов, которые происходят соответственно в разных геологических условиях в течение всего периода эволюции нефти. С этой точки зрения мы обычно рассматриваем следующие факторы: а) современные геологические условия — температуру, давление, глубину залегания, возраст и литологию отложений, тип ловушки, гидродинамические процессы; б) геологическая история — материнские породы, миграцию (уплотнение, тектоника, гидродинамика), максимальное погружение, время формирования залежей и др.

<sup>1</sup> R. Biramjee, M. Bestougeff. Etude sur les Transformations physiques et chimiques des petroles en liaison avec les conditions geologiques. Advance in Organic Geochemistry. 3 th Intern. Meeting on Organ. Geochemistry, London, 1966, 1969.

Итак, обсуждаемая проблема очень обширна и крайне сложна. Поэтому цель данной работы — рассмотреть лишь важнейшие пункты ее.

Рассматривая совместно вопросы происхождения нефти и ее миграции, нужно начинать с исследования эмиграции уже сформировавшейся нефти, которая может содержать различные компоненты (газообразные, жидкие и твердые при окружающей температуре) и более или менее далеко перемещаться в породах.

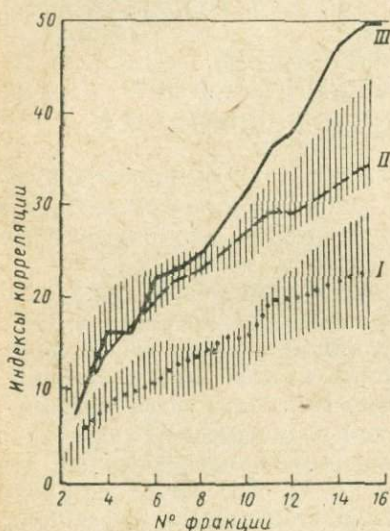


Рис. 1. Кривые корреляционных индексов нефтей некоторых месторождений. Римские цифры означают отдельные залежи.

случаях эти типы нефтей отвечают определенным геологическим условиям.

Анализ серии нефтей Северной Сахары, осуществленный в сотрудничестве с Вассом и Сематом, позволил также установить три типа нефтей, связанных, с одной стороны, со стратиграфической принадлежностью, с другой — с тектоническими условиями (рис. 1). Нефти первого типа отвечают парафиновым нефтям классификации Х. Смита. Чаще встречаются они в коллекторах, стратиграфически более молодых, чем нефти второго и третьего типов. Нефти второго типа — «нафтено-парафиновые» и отвечают нефтям, более богатым нафтеновыми и ароматическими компонентами, чем нефти первого типа. Нефть месторождения Хасси-Мессауд входит в эту категорию. Нефти третьего типа отличаются от нефтей второго типа большим содержанием ароматических в тяжелых фракциях и большим количеством гетероатомных компонентов. Эти различия совпадают с осо-

Интенсивные и довольно многочисленные исследования химического состава нефтей за последние годы [9, 11] свидетельствуют о возможности подразделения нефтей различных залежей в пределах одного района с известным геологическим строением на несколько химических типов. Нефти, принадлежащие к одному химическому типу, могут, однако, в некоторых отношениях различаться. Эти различия обычно связаны с особыми геологическими условиями залегания; таким образом, изучение химического состава нефтей затрагивает проблему корреляции между физико-химической характеристикой нефтей и геологическими условиями их нахождения. Т. Джонс и Х. Смит [11], например, в результате анализа 310 проб нефтей Пермского бассейна выделили пять главных типов (и от 15 до 20 подтипов). В некоторых

бенностями тектонических условий: соответствующая геологическая структура характеризуется разломами и стратиграфическими несогласиями.

### ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Различные геологические условия обуславливают физические превращения нефти, что отражается на ее составе. Во многих конкретных случаях очень трудно выявить изменения химического состава нефти, обязанные чисто физическим превращениям, дающим те же результаты, что и химические реакции. Наиболее надежный показатель физического характера процесса — сохранение химической структуры компонентов нефти. В первом приближении можно принять, что наличие или отсутствие в данной нефти компонентов определенной структуры, так же как относительное и абсолютное содержание этих структур, является отражением ее химической истории. Необходимо детально исследовать практические возможности использования этого критерия при геохимических исследованиях нефтей.

### ИСПАРЕНИЕ И СЕГРЕГАЦИЯ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ

Испарение значительно изменяет фракционный состав нефтей, но не меняет существенно их химического состава. Было констатировано, что химические составы конденсатов из газовых залежей и бензинов нефтяных залежей из той же геологической формации очень близки. Так, в Северной Сахаре сравнение конденсатов месторождения Хассир Мел и бензинов нефтей этого же района, принадлежащих той же формации (триас), показывает, что эти продукты относятся к одному химическому типу, а именно к группе «парафиновых» по классификации Х. Смита. Кстати, с геологической точки зрения есть все основания считать, что их исходная фациальная природа одна и та же.

Если испарение сопровождается другими физическими явлениями, корреляция нефтей по их составу может стать очень трудной.

В. А. Соколов в работе [7] подчеркивает необходимость учета при всех исследованиях превращения нефти не только процесса аккумуляции, но и явлений рассеивания, происходящих одновременно с аккумуляцией. Каждая залежь нефти увеличивается или уменьшается в зависимости от соотношения скоростей этих двух процессов. Геологические процессы, ведущие к разрушению ловушек, обуславливают потери нефти и газа. Залежи газа подвергаются быстрой дегазации; залежи нефти истощаются, теряя легкие фракции при испарении (продукты, оставшиеся в пласте, превращаются в битумы).

### СЕГРЕГАЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ

Речь идет главным образом об отделении или осаждении компонентов, растворимость которых в нефти при невысоких температурах относительно слабая. Формирование залежей, содержащих в основе

твердые углеводороды (парафин) и асфальто-смолистые вещества, при уходе нефти хорошо известно. Такое же явление, вызванное теми же физическими факторами (резкая дегазация, изменение температуры, сопровождающее фильтрацию), ведет к частичной сегрегации тяжелых компонентов в породах.

Мы детально изучили ливийскую нефть из Южной Киренаики (нижний мел глубины около 3000 м). Эта нефть содержит 14,3% смол (плюс асфальтены), 17% твердых парафинов и 0,16% серы. Ее общий химический состав примерно следующий (в % на нефть):

Парафины нормальные	18,5
» разветвленные	13,8
Всего парафинов	32,3
Нафтены	32,4
Всего насыщенных	64,7
Ароматические	3,8
Нафто-ароматические	7,2
Всего ароматических	11,0
Гетероциклические	10,0
Смолы и асфальтены	14,3
Итого	100,0

Кривая распределения нормальных парафинов в ливийской нефти (рис. 2, 3) имеет два максимума: один против  $C_{12} - C_{13}$  и другой против  $C_{21} - C_{23}$ .

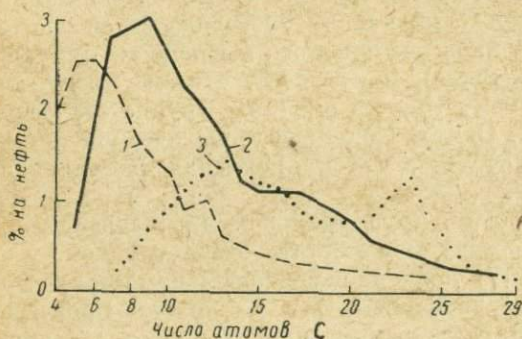


Рис. 2. Кривые распределения нормальных парафинов в различных нефтях.

В нефти месторождений: 1 — Хасси-Мессауд, 2 — других месторождений Северной Сахары, 3 — Ливии

Это бимодальное распределение исключительно характерно. В самом деле, до сих пор получалось лишь два типа кривых: с единственным максимумом против  $C_5 - C_9$  (рис. 2, 2) и против высших величин (рис. 2, 1).

Итак, можно считать, что наблюдаемое бимодальное распределение объясняется явлением сегрегации или смешиванием (см. ниже). Возможно, сегрегация тяжелых фракций нефтей гораздо более распро-

странена в природе, чем предполагалось. В частности, можно допустить, что довольно заметные вариации содержания твердых парафинов, которые встречаются в соседних залежах в пределах одной формации (например, в Северной Сахаре), объясняются скорее физическим явлением сегрегации, чем гипотетическим химическим превращением.

Эти явления существенно сказываются на течении миграции нефти и газа. Рассмотрим эти два явления вместе, учитывая их тесную связь. Действительно, фильтрация нефти через породы всегда сопровождается адсорбцией, более или менее сильной соответственно природе пород. Несомненно, эти явления могут существенно модифицировать состав нефти.

Лабораторные опыты по моделированию изменений состава нефти, осуществленные до сих пор [16], дают сравнительно мало сведений, которые можно было бы непосредственно отнести к условиям залежей. Можно полагать, что селективная адсорбция оказывает более сильное воздействие на химический состав нефтей, чем все другие физические явления. Например, Т. Джонс и Х. Смит считают, что продвижение нефтей через пласты-адсорбенты ведет, с одной стороны, к селективным потерям легких ароматических и сернистых компонентов, с другой — к обогащению легкими (бензиновыми) фракциями и нафтеновыми углеводородами. Это позволяет, в частности, восстанавливать некоторые пути миграции.

В Северной Сахаре мы изучили несколько залежей, относящихся, по крайней мере, к двум коллекторским пачкам, разделенным более или менее непроницаемыми пластами. Нефти нижней и верхней пачек принадлежат к одному типу, но различаются следующим образом: нижняя пачка богаче ароматическими углеводородами, верхняя — нафтенами.

С геологической точки зрения у нас есть все основания считать, что здесь имеет место вертикальная миграция углеводородов. Наблюдаемые различия вытекают, следовательно, из явлений фильтрации и адсорбции.

Напомним, что в другом случае фильтрация доказывается изменением изотопного состава углеводородов в процессе миграции, в частности, для изотопов углерода. Исследования У. Колумбо [10] и С. Силвермана [13] показали, что в процессе миграции легкие углеводороды обогащаются изотопом  $C_{12}$ .

#### СМЕШИВАНИЕ НЕФТЕЙ В ЗАЛЕЖАХ

На рис. 3 изображены кривые корреляционных индексов четырех нефтей Северной Сахары. Они характеризуют нефти первого (кривая А) и второго (кривые В, X и С) типов, о которых упоминалось выше. Кривая, отвечающая нефти X, очень отличается от других кривых, тем не менее было бы ошибкой думать, что она представляет новый тип.

Действительно, надо заметить, что кривая X пересекает разные зоны классификационной диаграммы Х. Смита. Затем, привлекая геологический материал, заключаем, что нефть, соответствующая этой кривой, происходит, по крайней мере, из двух разных

источников. Таким образом, эта нефть — смешанная, и можно предполагать, что вообще кривая корреляционных индексов, пересекающая разные зоны Х. Смита, отвечает смешанным нефтям.

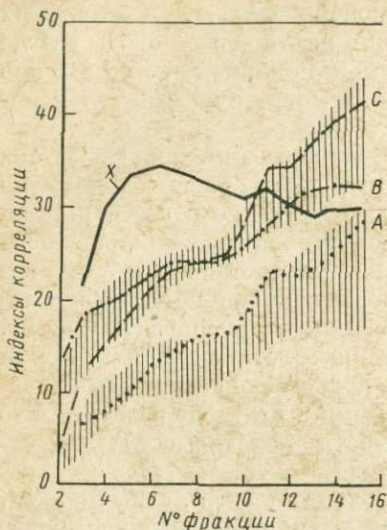


Рис. 3. Кривые корреляционных индексов нефтей различных месторождений.

Другой пример смешивания показан Т. Джонсом и Х. Смитом для нефтей формаций Симпсон и Элленбургер. В этом случае использованы те же критерии, которые мы только что указывали.

## ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Химические превращения нефти можно разделить на две категории: 1) вызванные внутренними силами: взаимодействие компонентов, внутримолекулярные перестройки и др.; 2) происходящие под действием внешних агентов — серы и кислорода.

В качестве отправной точки зрения мы принимаем взгляды, развитые П. Ф. Андреевым и А. Ф. Добрянским [1, 3] и заключающиеся в том, что химическое превращение нефти — явление закономерное и универсальное, связанное с тенденцией всех веществ образовывать системы с наиболее низким при данных условиях уровнем свободной энергии. Этот критерий приложим ко всем химическим реакциям компонентов нефти.

Среди реакций надо в первую очередь назвать следующие: распад, конденсацию, изомеризацию, перераспределение водорода и радикалов в циклах и, возможно, гидрогенизацию.

## ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

По-видимому, изменения химических структур компонентов нефти в ходе ее превращения происходят очень медленно и редко доходят до полного превращения основных элементов углеродного скелета. Эта идея подтверждается присутствием в нефтях множества веществ, структура которых сходна со структурой «предков» или тождественна ей.

Формирование совершенно новых структур осуществляется вслед за постепенным разрушением более сложных молекул и, вероятно, путем рекомбинации различных осколков, образующихся при этом.

Сравнительное изучение химических реакций и физико-химических условий превращения нефти позволяет сделать следующие выводы касательно возможных изменений химических структур.

1. Прямая цепь — *n*-парафины, прямые боковые цепи, распадаясь, образует главным образом тот же тип структуры. В присутствии катализаторов может идти некоторая изомеризация с образованием в основном моноразветвленных цепей.

2. Разветвленная цепь — изопарафины (разветвленные. — *Ред.*), боковые цепи, распадаясь, образуют ту же самую разветвленную структуру, но могут давать также более короткую линейную структуру.

Изомеризация и циклизация (образование насыщенных циклов) возможны в присутствии соответствующих природных катализаторов, но, вероятно, играют в химических превращениях нефти второстепенную роль.

3. Насыщенные циклы ведут себя различно в зависимости от структуры и присутствия других групп в молекуле.

Шестичленные циклы могут довольно легко дегидрогенизоваться, активно участвуя во вне- и внутримолекулярном перераспределении водорода. Эти реакции осуществляются еще легче в случае полициклических структур. Изомеризация шестичленных циклов в пятичленные осуществляется довольно легко. Наоборот, обратная реакция маловероятна.

Распад насыщенных циклических молекул с боковыми цепями начинается с отрыва длинных цепей. Короткие цепи более устойчивы, и метильная группа, прикрепленная непосредственно к кольцу, обладает максимальной стабильностью.

Реакция дециклизации не исключена, но разрыв кольца требует специфических условий (см. ниже). Кроме того, надо отметить, что для насыщенных полициклических структур дециклизация всегда постепенна, причем прогрессирует модификация углеродного скелета. Например, трициклические нафтены становятся бициклическими перед превращением в моноциклические и, наконец, в алифатическую структуру.

4. Ароматические структуры распадаются по схеме, аналогичной таковой для насыщенных циклов. Основные различия заключаются в значительной стабильности ароматического ядра. Однажды образованная, эта циклическая система существует практически при всех условиях. Ароматические углеводороды, моно- и бициклические, могут, однако, участвовать в многочисленных реакциях перераспределения радикалов, как это видно на рис. 4.

Идентификация этих изомерных структур и определение их взаимных соотношений представляют значительный интерес для геохимии нефти.

Т. Джонс и Х. Смит особенно настаивают на важности «ароматического профиля» (распределение ароматических углеводородов в бензине) для характеристики типов нефтей. Здесь можно отметить очень интересную работу Е. Г. Буровой и Г. Ходжаева, где проанализированы бензины Узбекистана из двух различных формаций



Т. Джонс и Х. Смит констатировали, что вообще содержание бензина (в нефти) увеличивается с возрастом и глубиной. Можно назвать много работ, подкрепляющих это положение на основе геохимических исследований в различных районах.

Однако химические превращения нефти, связанные с процессами распада, очень сложны. Чтобы разобраться в аналитических данных и использовать их при поисках нефти, необходимо глубокое изучение одновременно химического состава нефтей, газов и органических веществ пород и знание геологической обстановки. Удовлетворительной универсальной методики таких исследований еще нет. Геохимические исследования находятся пока на стадии выяснения «показателей», «коррелятивов» и т. п.

Вот перечень основных показателей, предложенных и использованных разными авторами.

1. «Нафтенный профиль», аналогичный «ароматическому профилю», уже упоминавшемуся выше, предложенный и использованный Т. Джонсом и Х. Смитом (% нафтен в дистилляте).

2. Отношение  $\frac{\text{парафиновые углеводороды (\%)}}{\text{нафтенные углеводороды (\%)}}$  для различных фракций (предложено А. А. Карцевым) [1].

3. Коэффициент «парафинистости» нафтен  $C_p/C_n$ , где  $C_p$  — количество атомов углерода в цепях (%) и  $C_n$  — количество атомов углерода в кольцах (%) (предложено С. Р. Сергиенко) [6].

4. Отношение  $\frac{\text{моноароматические углеводороды (\%)}}{\text{бипароматические углеводороды (\%)}}$  (Г. П. Курбский) [5]. Согласно Г. П. Курбскому, увеличение этого отношения в легких фракциях отвечает степени превращения нефти. Если в то же время растет или падает содержание смол, следует допустить, что превращение сопровождается реакциями окисления или явлениями адсорбции.

5. Важный показатель представляет, на наш взгляд, перемещение максимумов на кривой распределения n-парафинов в зависимости от молекулярного веса. Перемещение такого максимума к малым молекулярным весам в некоторой мере отвечает степени превращения и характеризует нефти из древних пород (рис. 2).

При наличии детальных анализов аналогичные кривые можно построить и для различных ароматических рядов. Т. Джонс и Х. Смит показали такие смещения максимумов для массы ароматических в различных типах нефтей. В частности, далеко зашедшие превращения нефтей первого и второго типов Северной Сахары ведут к увеличению содержания ароматических в легких фракциях (например, палеозойская нефть Хасси-Мессауд).

6. Содержание различных представителей серии изопреноидов.

## КОНДЕНСАЦИЯ

Реакции конденсации (и поликонденсации) в превращениях нефтей играют очень важную роль. Для того, чтобы эти реакции проходили эффективно, необходимы, по крайней мере, два фактора,

а именно: 1) наличие значительных количеств полициклических (гетеро-нафтено-ароматических) компонентов и 2) присутствие активных реагентов, преимущественно серы и кислорода (см. ниже).

В самом деле, сернистые нефти содержат повышенные количества смол и асфальтенов, тогда как нефти «старые» и другие каустобиолиты, находящиеся вне сферы действия серы и кислорода, бедны этими компонентами. Однако реакции конденсации идут и в этих последних случаях, но в меньшей степени.

Следовательно, общее химическое превращение легкой нефти типа, названного парафиновым, содержащей много насыщенных и летучих компонентов, в тяжелую асфальтовую нефть химически неосуществимо. Это справедливо не только с точки зрения реакций конденсации, но и с точки зрения возможности осернения и окисления.

### ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА И РАДИКАЛОВ

Отсутствие в нефти олефиновых компонентов, с одной стороны, и существование реакций распада, которые обязательно должны вести к их образованию (без притока извне водорода) — с другой, ставит проблему перераспределения водорода (внутренняя гидрогенизация).

Факт перераспределения водорода в ходе химических превращений нефти бесспорен, и это перераспределение легко количественно характеризовать по балансу водорода. Однако механизм перераспределения, охватывающий серию очень сложных реакций, в геологических условиях неизвестен.

Возможность гидрогенизации компонентов нефти за счет газообразного водорода, поступающего извне, если принять во внимание отсутствие водорода в газах залежей, отпадает. В. А. Соколов провел очень точные анализы и рассчитал общее количество водорода, который мог образоваться в породах под действием на воду радиоактивного излучения, окислов металлов и других минеральных веществ. Оказалось, что количество водорода в породах (при существовании вертикальной миграции, легко осуществимой для этого газа) достаточное для гидрогенизации всей нефти [7]. Однако еще нужно доказать реализацию реакции гидрогенизации в геологических условиях.

Перераспределение радикалов, вероятно, происходит в геологических условиях в довольно большом масштабе. Без этой гипотезы невозможно объяснить наличие наблюдаемых изомеров и их изменчивое распределение в нефтях различных типов, например в нефтях Узбекистана [2].

### ДЕЙСТВИЕ ВНЕШНИХ АГЕНТОВ

Осернение. Осернение существенно меняет состав нефти и отчасти химическую структуру ее компонентов. Образуются особые типы сернистых нефтей. Химические классификации нефтей обязаны учитывать их наличие.

Предполагается, что значительная часть сернистых соединений нефти образуется при действии серы на ее компоненты. Известно также, что сера при температуре выше 150—170° С довольно легко реагирует с различными углеводородами, в том числе с парафинами.

Мы провели несколько опытов для изучения действия серы на разные нефтяные фракции и для выяснения распределения сернистых соединений до и после эксперимента. Дистилляты и остатки из нефтей с малым содержанием серы подогревались с 5% мелкой серной пудры до 160—180° С в течение 5 ч в баллоне, снабженном механической мешалкой и холодильником. Непрореагировавшая сера и сероводород удалялись при энергичном перемешивании с ртутью из продуктов реакции в течение 5 ч при температуре окружающей среды. Жидкий продукт хроматографировали в колонке после отделения (при помощи экстрактора Сокслета) от ртути и образовавшихся сульфидов серы. Результаты этих опытов (два примера) помещены в табл. 1 и 2 и позволяют сделать следующие выводы.

1. Действие серы на смеси различных по структуре углеводородов весьма избирательно.

Таблица 1

Результаты анализов масляных фракций нефти Хасси-Мессауд до и после обработки серой\*

№ фракции	Химическая природа фракции	Перед обработкой					После обработки				
		Содержание фракции, % вес.	Содержание серы, % вес.			Содержание фракции, % вес.	Содержание серы, % вес.				
			$n_D^{20}$	во фракции (от веса фракции)	в тиофенах		во фракции от общего содержания в дистилляте	$n_D^{20}$	во фракции (от веса фракции)	в тиофенах**	во фракции (от общего содержания в дистилляте)
В целом	—	100,0	1,4997	0,39	88,5	100,0	100,0	1,4985	1,23	77,2	100,0
1	Насыщенные	38,2	1,4609	0,05	—	4,9	40,9	1,4623	0,05	—	1,7
2	»	21,7	1,4687	0,05	—	2,6	17,8	1,4677	0,05	—	0,8
3	Моноароматические	13,3	1,4955	0,07	—	2,3	7,2	1,4808	0,18	—	1,0
4	Моно- и биароматические	4,1	1,5148	0,09	—	1,0	9,4	1,5253	2,32	86,2	17,7
5	Поллароматические	18,8	1,6021	1,49	~100	71,1	19,6	1,5965	3,87	81,4	61,8
6	То же	3,9	1,6336	1,84	91,3	18,1	5,1	1,6523	4,14	65,2	17,0

\* Хроматография на активированном А1 при 250° С.

\*\* По отношению к общему содержанию серы во фракции.

## Результаты анализов обессмоленного \* остатка нефти Хасси-Мессауд

№ фракции	Химическая природа фракции	Перед обработкой					После обработки*				
		Содержание фракции, % вес.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Содержание серы, % вес.			Содержание фракции, % вес.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Содержание серы, % вес.		
				во фракции (от веса фракции)	в тиофенах **	во фракции от общего содержания в дистилляте			во фракции (от веса фракции)	в тиофенах **	во фракции от общего содержания в дистилляте
В целом	—	100,0	1,571	0,46	66,3	100,0	100,0	1,565	1,02	76,0	100,0
1	Насыщенные	31,6	1,4851	0,05	—	3,5	27,6	1,4843	0,05	—	1,4
2	Моноароматические	10,1	1,5053	0,17	—	3,7	8,4	1,4964	0,18	—	1,5
3	Биароматические	11,4	1,5300	0,37	—	9,1	12,2	1,5193	0,54	—	6,5
4	То же	1,5	1,5464	0,56	~100	1,7	44,5	1,553	1,69	72,8	73,8
5	Полиароматические	40,1	1,606	0,78	61,5	67,7	1,4	1,606	1,55	7,68	2,0
6	Гетероароматические (смолы)	5,3	1,628	1,25	88,0	14,3	5,9	—	2,56	64,5	14,8
—	Асфальтены	—	—	—	—	—	8,0 ***	Точка плавления 205° С	3,63	17,9	—

\* Асфальтены осаждены n-гептаном.

\*\* По отношению к общему содержанию серы во фракции.

\*\*\* Продукт после обработки серой состоит из 92% масел (данные хроматографии приведены в этой таблице) и 8% асфальтенов, образовавшихся во время опыта.

Ароматические углеводороды соединяются с серой в первую очередь; моноароматические реагируют слабее, чем содержащие несколько ароматических циклов. Насыщенные углеводороды, и в частности нафтены (в дистилляте), были едва затронуты.

2. Реакционная способность составных частей нефти заметно возрастает с увеличением их молекулярного веса. Наблюдается образование значительного количества асфальтенов главным образом за счет полиароматических и гетероароматических компонентов («смол»).

3. Распределение сернистых соединений в продуктах, полученных в лаборатории, сходно с распределением в аналогичных фракциях природных сернистых нефтей.

4. В процессе воздействия серы на нефть соединения типа сульфидов образуются в пропорции, значительно большей по отношению к начальным продуктам, чем тиофены.

Содержание сульфидов в дистиллятах после опыта увеличивается от 12,8 до 22,7% и в новообразовавшихся сернистых соединениях достигает 27,4%.

Упомянутые наблюдения дают много сведений о причинах специфического распределения различных классов сернистых соединений в нефтях.

Очень важные проблемы генезиса серы в нефтях и механизма действия серы и ее производных на нефть в геологических условиях изучены в ряде работ; их рассмотрение выходит за пределы нашего сообщения, принимая во внимание его объем. Однако, каково бы ни было происхождение серы<sup>1</sup>, действующей на нефть, несомненно, что ее действие глубоко изменяет химический состав и способствует образованию больших количеств асфальтенов и смол за счет полициклических структур, уже существовавших в нефти. Сопоставляя эти сведения с геологическими данными, можно получить материалы о путях миграции и времени формирования нефтяных залежей.

**О к и с л е н и е.** Изменения компонентов нефти в результате реакции окисления очевидны. Однако пока еще трудно установить схему и механизм этих реакций в геологических условиях, а также выявить источники кислорода.

Среда пород, особенно на больших глубинах, не окислительная. Следовательно, возможность окисления зависит от существования путей проникновения агентов окисления. Не считая атмосферного кислорода, который может проникать лишь на довольно незначительную глубину, вопрос обсуждается всевозможными гипотезами, предполагающими участие бактерий, которые (бактерии) всегда оказываются там, где в них нужда.

Установлено, что окисление нефти совпадает преимущественно с зонами, где нефть соприкасается с атмосферой либо непосредственно, либо через посредство нарушений или находится по соседству с крупными несогласиями, которые отвечают древним эпохам эрозии.

Нас весьма интересуют механизм и результаты окисления. Изучение литературы и наши еще не опубликованные экспериментальные данные позволяют сделать выводы, в некоторой мере аналогичные выводам об осернении.

1. Действие кислорода на смесь нефтяных компонентов с различной химической структурой очень селективно.

Полярные и полициклические соединения окисляются в первую очередь, моноароматические углеводороды — слабее полиароматических, насыщенные углеводороды окисляются очень слабо (во всех дистиллятах).

---

<sup>1</sup> Согласно современным знаниям большая часть серы связана с экспор- тами и образуется при восстановлении сульфатов.

2. Продукты реакций окисления тем неустойчивее, чем выше температура реакции. Окисление в узком смысле сопровождается серией вторичных реакций с выходом  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Среди этих вторичных реакций надо особо отметить конденсацию окисленных продуктов, значительно облегчаемую присутствием в молекулах атомов кислорода и серы.

Реакция конденсации, дошедшая до конца, приводит к образованию гетероциклических компонентов с высоким молекулярным весом и, наконец, асфальтенов. В случае насыщенных нефтяных компонентов асфальтены получаются не сразу, а лишь при длительном действии кислорода. При этом сначала образуются ароматические и гетероароматические полициклы (с участием кислорода), которые затем переходят в молекулы асфальтенового типа, однако заметно отличающиеся от тех, которые экстрагируются из нефти. Только конденсация ароматических полициклических углеводородов (или насыщенных циклических молекул) также не приведет к образованию продуктов, схожих с естественными асфальтенами.

Чтобы показать влияние структуры исходных продуктов на возможность образования соединений типа смол и асфальтенов, мы окисляли («продувка» воздухом при  $260^\circ\text{C}$  в течение 6 ч) три узкие фракции из остатка от перегонки сернистой нефти Муаян-Орион (табл. 3). Содержание асфальтенов (от 7,4 до 66,7%) и соотношение между асфальтенами и тяжелыми смолами (от 11,5 до 72,2%) совершенно различны в зависимости от природы исходных продуктов.

Таблица 3

Влияние структуры исходного продукта на содержание и свойства окисленных продуктов

№ исходного продукта	Анализ продуктов до обработки							После обработки содержание асфальтенов и тяжелых смол					
	Молекулярный вес	$n_D^{20}$	Общее содержание серы, %	Содержание серы в сульфидях, %	$R_T$	$R_A$	$C_R$	Нерастворимое в гептане вещество, %	Нерастворимое в холодном гептане вещество, %	А Растворимое в горячем гептане вещество, % $A+B=100\%$	Б Нерастворимое в горячем гептане вещество, % $B=B+Г$	В Растворимое в серном эфире вещество, % $B=B-Г$	Г Нерастворимое в серном эфире вещество, % $Г=B-B$
1	570	1,5623	7,5	40	5,4	2,0	49	0	7,4	72,2	27,8	—	—
2	650—700	1,5872	5,3	2	6,0	4,2	55	0	13,8	21,4	76,9	15,4	61,5
3	700	~1,60	5,0	—	~7,0	~5,0	~60	0	66,7	11,5	88,5	14,6	73,9

Примечания. 1)  $R_T$  — общее число циклов в молекуле; 2)  $R_A$  — число ароматических циклов; 3)  $C_R$  — число (в %) атомов углерода в циклах.

Никакое окисление не только в геологических условиях, но и в лаборатории, при довольно высокой температуре (260° С), не способно трансформировать легкие нефти, состоящие главным образом из парафиновых и нафтеновых углеводородов, в тяжелые асфальтовые нефти.

Эти соображения помогают по-новому осветить проблему пояса асфальтовых нефтей в бассейнах.

Биологическое действие. Химический состав нефтей может быть глубоко и селективно изменен под действием специфических бактерий. Эта область исследований в настоящее время привлекает особое внимание, и первые результаты опытов вызывают большие надежды. Ситуация нормализуется благодаря двум фактам:

1) бактериальное действие, изменяющее химический состав, не может изменять структуры молекул и вызывать, например, образование из моноциклических нафтенных трициклических;

2) практически невозможно доказать существование бактерий везде, где протекает химическое превращение нефти.

По-видимому, биологический фактор в превращениях нефти ограничен только некоторыми специфическими случаями.

## ВЫВОДЫ

1. Работы по геохимии находятся только в начальной стадии.

Здесь мы хотели представить анализ основных механизмов и превращений, возможных в природе.

2. Изучение химического состава нефтей и знание возможных и невозможных в геологической истории данного бассейна химических и физических превращений позволяют устанавливать родство различных нефтей в пределах бассейна.

3. Коррелирование химического состава нефтей и геологических условий возможно в настоящее время лишь в частных случаях. Прогресс в этой области обусловлен усовершенствованием аналитических методик и развитием прямого геохимического моделирования (осуществление превращений нефтей в условиях, отвечающих геологическим).

4. Изучение химической структуры компонентов нефтей позволяет различать действие физических и химических факторов и определять степень их участия в превращениях нефтей.

5. Фрагментарное исследование химического состава нефтей и определение различных индексов и показателей недостаточны для использования в поисковой практике.

Знание химического состава нефтей, структуры их компонентов, по возможности дополненное химическими данными об органических веществах окружающих пород, необходимо, чтобы определить родоначальную фацию каждой нефти и степень превращения, которую она подверглась.

6. Химическое превращение нефтей идет не одинаково для всех ее составных частей, а различно для каждого типа структуры и постепенно, с сохранением, по крайней мере частично, исходной структурной основы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев П. Ф. и др. Превращения нефти в природе. М., Гостоптехиздат, 1958.
2. Бурова Е. Г., Ходжаев Г. Сб. «Нефтехимия», изд. АН ТуркмССР, 1963.
3. Добрянский А. Ф. Химия нефти. М., Гостоптехиздат, 1961.
4. Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., Гостоптехиздат, 1963.
5. Курбский Г. П. Сб. «Нефтехимия», изд. АН ТуркмССР, 1963.
6. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти. М., изд-во «Химия», 1964.
7. Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа. М., изд-во «Недра», 1965.
8. Bestougeff M. Advances in Organic Geochemistry. Pergamon Press, 1966.
9. Вугамjee R. et au. Rapports internes C. F. P., 1966.
10. Colombo U. and oth. «Nature», 205, 27, 1965.
11. Jones T., Smith H. «Fluids in subsurface environments», AAPG, 1965.
12. Louis M. Réf. I. F. P. No. 8060, 1963.
13. Silverman S. In «Isotopic and cosmic chemistry». Elsevier, 1964.
14. Silverman S. In «Fluids in subsurface environments». AAPG, 1965.
15. Thode H., Monster J. In «Fluids in subsurface environments». AAPG, 1965.
16. Van Eggelpoel A. Revue de l'Institut Francais du Pétrole, 1595, 1959.

## II. ГЕОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩАХ

Э. Дегенс

### ДИАГЕНЕЗ И КАТАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА<sup>1</sup>

Кроме обсуждения геологической истории биогенного вещества в статье приведено несколько идей о происхождении и диа- и катагенетической судьбе абиогенного ОВ, которое было синтезировано на добиогенной стадии развития Земли (prebiotic earth) или на метеоритных материнских телах. Предполагается, что углеводороды и другие органические летучие вещества в метеоритах образовались из мелко рассеянного ОВ.

### ГЕОХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Большая часть органических обломков, которые остались на Земле, обнаружена в осадочных породах. Дж. Хант [35] определил суммарное содержание ОВ более чем в 1000 образцах пород, отобранных из 200 формаций в 60 главных осадочных бассейнах. В среднем в глинистых породах содержалось 2,1% ОВ, в карбонатах — 0,29% [30] и в песчаниках — 0,05%. На основании этих данных и сведений, собранных Л. Уиксом (L. Weeks, 1958 г.) о всем количестве осадков и соотношений глинистых пород, карбонатных отложений и песчаников, органическое вещество, оставшееся в осадках, составляет около  $3,8 \cdot 10^{15}$  т. Подавляющая его часть, а именно  $3,6 \times 10^{15}$  т, находится в глинистых породах. Следовательно, большая часть ОВ встречается в мелко рассеянном состоянии и ассоциируется с тонкозернистыми осадочными породами.

Для сравнения следует указать, что мировые запасы угля насчитывают около  $6 \cdot 10^{12}$  т, что составляет 1/500 мелко рассеянного ОВ. Максимальные начальные запасы нефти оцениваются в  $0,2 \cdot 10^{12}$  т.

---

<sup>1</sup> Dégens E. Diagenesis of Organic Matter. Developments in Sedimentology, vol. 8. Ed. by G. Larsen and G. V. Chilingar. Amsterdam, Elsevier, 1967.

Полный перевод этой статьи напечатан в книге «Диагенез и катагенез осадочных образований» (М., изд-во «Мир», 1971). В данный сборник включено лишь сокращенное изложение ее.

Это составляет только 1/16000 всего ОВ, включенного в осадочные породы<sup>1</sup>.

Органическое вещество, растворенное в море, составляет только несколько миллиграммов на 1 л (Coldberg, 1961 г.). В пресных и некоторых пластовых водах ОВ может содержаться в гораздо большем количестве, но по сравнению с общей массой его в литосфере и океане это количество незначительное.

### КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Более 500 органических компонентов уже идентифицировано в различных геологических материалах. В это количество не включены все отдельные органические соединения, которые были выделены из нефтей [51].

Однако ни одна классификация не в состоянии охватить по отдельности все эти индивидуальные органические соединения. Их приходится группировать в определенные классы и характеризовать индивидуально. Любопытно заметить, что большинство органических соединений, представляющих интерес для геологии, имеет некоторое структурное сходство с бывшим живым веществом. Даже компоненты, когда-то синтезированные на добиогенной стадии развития Земли, не очень отличаются как в химическом, так и в структурном отношении от отдельных мономерных строительных блоков, из которых состоят современные живые организмы. Поэтому геохимическая классификация органических веществ несколько похожа на биохимическую. Но если белки, углеводы и липиды в количественном отношении играют более важную роль среди растений и животных, то фенольные «гетерополиконденсаты», углеводороды и асфальты имеют большее значение в геологических материалах. Ниже предлагается схема классификации, включающая основные биогеохимические соединения.

1. Аминокислоты и родственные вещества.
2. Углеводы и производные.
3. Липиды, изопреноиды и стероиды.
4. Гетероциклические соединения.
5. Фенолы, хиноны и родственные вещества.
6. Углеводороды.
7. Асфальты и близкие им вещества.

Классификация ископаемого органического вещества может быть также основана и на его поведении при диа- и катагенезе, а именно, ископаемое органическое вещество можно сгруппировать в соединения: 1) пережившие диагенез и 2) являющиеся продуктами диагенеза. В первую группу включены все те органические молекулы, которые в химическом отношении похожи или идентичны живому веществу.

<sup>1</sup> По более новым данным начальные геологические запасы нефти в залежах континентального сектора стратисферы достигают  $1,5 \cdot 10^{12}$  т и даже, возможно,  $2 \cdot 10^{12}$  т, т. е. на порядок больше, чем предполагал Дж. Хант. — *Ред.*

Представители второй группы — это соединения, которые обычно являются биохимическими компонентами растений и животных, но образуются из существовавших когда-то во время диагенеза органических осколков. Метаболические отходы можно рассматривать как промежуточные продукты.

## СТАБИЛЬНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В УСЛОВИЯХ ДИАГЕНЕЗА

Основным вопросом всех биогеохимических исследований является вопрос стабильности органических остатков в условиях диагенеза. По мере накопления данных становилось ясно, что микроорганизмы играют основную роль в разрушении, изменении и образовании ОБ после погребения. Хотя микробы, несомненно, контролируют в значительной степени превращения ОБ на ранних подстадиях диагенеза, до сих пор мало известно о распространенности, типе популяции, распределении и биохимической активности их в разных геологических материалах.

Нет сомнения в том, что количество микробов в почвах и осадках резко снижается с глубиной погребения. Например, в поверхностном слое осадков морского происхождения насчитывается 100 или более миллионов бактерий на 1 г. Это равноценно приблизительно  $10^{-3}$  г органического вещества или 1 мг/г осадка. В осадках на глубине 50—100 см плотность популяции значительно ниже и составляет несколько тысяч бактерий на 1 г осадка.

В геологической литературе периодически выдвигались предложения о выделении жизнеспособных бактерий из таких геологических древних материалов, как уголь, ископаемый помет, нефть, реликтовые воды, «серные купола», соляные залежи, различные осадочные породы, вулканические породы и даже метеориты. При этом в большинстве случаев исследователи утверждали или имели в виду, что бактерии пережили геологические эпохи. Необходимости в обзоре этих предложений здесь нет; достаточно указать, что проблема стерильно извлечь и опробовать такие материалы очень трудна, и в большинстве случаев критическая оценка опубликованной работы вскрывает огромные несоответствия в экспериментах. К таким публикациям относятся следующие: С. Lipman, 1928 г.; S. Waksman and oth., 1933 г.; S. Rittenberg, 1940 г.; J. Porter, 1946 г.; Lo Bell, 1946, 1952, 1963 гг.; K. Emery, S. Rittenberg, 1952 г.; J. Neher, E. Rohrer, 1959 г.; L. Baas Becking and oth., 1960 г.; G. Lindblom, M. Lupton, 1961 г.; С. Oppenheimer, 1961, 1963 гг.; F. Sisler, 1961 г.; Rittenberg and oth., 1963 г.

После того как активность микробов по-существу прекращается на какой-то небольшой глубине погребения, диа- и катагенетические изменения происходят преимущественно по следующим этапам: 1) неорганическое созревание, т. е. полимеризация и конденсация с ассоциирующимся минералом и ОБ, 2) перераспределение ранее существовавших органических молекул, например такое же, как при уплотнении осадка и образовании залежей нефти, и 3) термическая

деградация, частично катализируемая глинистыми и другими минералами, при которой со временем могут выделиться некоторые органические соединения или же образоваться новые (аутигенные) органические молекулы.

Если известны пределы стабильности отдельных органических соединений, то наличие, отсутствие или известные соотношения различных видов органического вещества могут дать ценные сведения относительно термической истории вмещающих пород.

Основными органическими «строительными» блоками, из которых состоит молекулярный скелет всех живых организмов, являются белки, углеводы, липиды и гетероциклические соединения (нуклеиновые кислоты и пигменты). Лигнины обычно встречаются только в составе высокоорганизованных растений, где они широко распространены. С подробностями о химии, структуре и физиологии этих соединений можно познакомиться в работе А. Уайта с соавторами (A. White and oth., 1959 г.).

Фактически все основные биогенные полимеры разрушаются на ранних стадиях диагенеза. Тем не менее биогеохимические изменения, которые происходят на этих стадиях, явятся ключом к пониманию биогеохимии ископаемого ОВ в осадках и природных водах.

Как видно из рис. 1, общее содержание ОВ почти одинаково для современных ракушечных карбонатных пород, известняков и глинистых илов. Все три образца — это типичные представители большого количества изученных образцов, полученных из различных морских фаций<sup>1</sup>. В то время как в глинистых породах всех геологических возрастов среднее содержание органического вещества приблизительно 2%, в древних известняках оно в среднем в 10 раз меньше, чем в их современных гомологах. Возможно, это объясняется химическими различиями первоначального характера ОВ.

## АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты составляют более 90% всего органического вещества в современных ракушечных материалах и карбонатах в отличие от глинистого ила, в которых они составляют менее 10%. В образцах I—III на рис. 1 большая часть аминокислот происходит от уцелевших белков или пептидов. Углеводы и липидные вещества в рассматриваемых образцах распределены почти равномерно. Отсутствующие 60—80% аминокислот в глинистых илах компенсируются химически неидентифицируемым органическим остатком. К нему относятся также фракция гуминовых кислот и так называемый кероген. Соотношение этих веществ составляет примерно 1 : 1. Следовательно, фракция органического остатка в фации глинистой породы, по-видимому, имеет больше шансов пережить диагенез, чем фракция белков в известняковой фации.

<sup>1</sup> Содержание ОВ в современных осадках обычно колеблется примерно от 0,5 до 10%. Большинство образцов, однако, содержат приблизительно 1,5—3% ОВ.

Белки, пережившие микробную атаку, вероятно, гидролизуются в водной среде в течение сотен или тысяч лет, но некоторые из освобожденных аминокислот в условиях низких температур стабильны на протяжении миллионов лет.

По сравнению с современными раковинами *Mytilus* в раковинах моллюсков *Mytilus californianus* в возрасте от 400 до 5500 лет, установленном с помощью радиоуглеродного метода, а также в образцах из морской террасы верхнего плейстоцена, общее содержание ОВ значительно уменьшается [31].

Через несколько тысячелетий концентрация протеина в ракушечном карбонате изменяется от 100 моль/г (современный осадок) до 3 моль/г (плейстоцен). Полученные спектры аминокислот представлены на рис. 2.

Различают свободные и связанные аминокислоты. Свободные аминокислоты — это аминокислоты, которые растворены в природных водах или которые можно экстрагировать водой или ацетатом аммония из твердых пород. Для полного выделения связанных аминокислот, наоборот, требуется гидролиз в кислой или щелочной среде.

В древних осадках свободные аминокислоты обычно отсутствуют. Исключение составляют некоторые ископаемые раковинистые карбонаты, в которых время от времени встречаются небольшие количества их. Это объясняется тем, что белки в раковинистых карбонатах могли избежать разложения под влиянием микробов на ранних стадиях диагенеза, так как микробы слишком велики по размеру ( $> 1 \text{ мк}$ ), чтобы иметь доступ к пленкам протеина, заключенного в карбонатной массе. Кроме того, в присутствии воды протеины со временем гидролизуются и одновременно выделяются свободные аминокислоты.

В современных осадках и почвах свободные аминокислоты находятся в умеренных количествах (Т. Jones, J. Vallentyne, 1960 г.; F. Stevenson, 1960 г.; E. Degens and oth., 1963 г.). Как в древних, так и в современных осадках объем и характер аминокислот, по видимому, тесно связаны с уровнем микробиальной активности. Как показали Е. Поль и Е. Шмидт (1961 г.), в почвах с низкой активностью микробов концентрация аминокислот колеблется

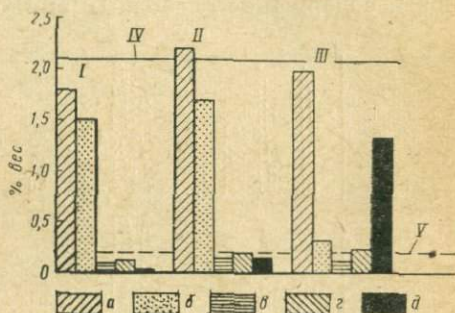


Рис. 1. Распределение основных органических фракций в современных карбонатных отложениях и глинистых илах.

а — органическое вещество, в том числе: б — аминокосоединения, в — углеводы, г — органический экстракт селективной сольвентной очистки (битумоид, полученный с помощью органического растворителя), д — гуминовый остаток.

I — карбонат раковин (*Mytilus californianus*), II — известковый ил (Флоридский залив), III — глина (мульда Сан-Диего); IV — древняя глинистая порода (имеется в виду общее содержание в ней органического вещества), V — древний известняк (имеется в виду общее содержание в нем органического вещества).

в пределах 0,05—0,5 мкг/г, тогда как в почвах с большой популяцией концентрация в отдельных случаях может достигнуть максимальной величины 100—200 мкг/г. Большая часть аминокислот в почвах является экскреторными или аутолитическими продуктами микроорганизмов.

Современные пресноводные и морские осадки, которые откладывались в окислительных условиях, содержат почти такое же количество свободных аминокислот, как и средняя почва. Активность микробов и содержание свободных аминокислот уменьшаются с глубиной

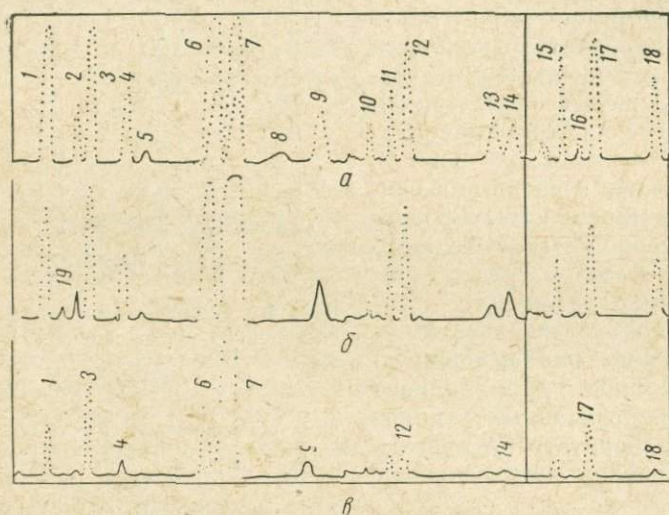


Рис. 2. Распределение аминокислот в современных и ископаемых белках ракушечника *Mytilus californianus* (по P. Hare, 1962).

1 — аспарагиновая кислота; 2 — треонин; 3 — серин; 4 — глутаминовая кислота; 5 — пролин; 6 — глицин; 7 — аланин; 8 — цистеиновая кислота; 9 — валин; 10 — метионин; 11 — изолейцин; 12 — лейцин; 13 — пирозин; 14 — фенилаланин; 15 — лизин; 16 — гистидин; 17 — аммиак; 18 — орнитин; 19 — метионин с окисью серы.

Современные организмы: а — до 400 лет, концентрация протеина 90,4 мкмоль/г; б — до 5500 лет, концентрация протеина 11,6 мкмоль/г; в — верхний плейстоцен, > 30 000 лет, концентрация протеина 3,0 мкмоль/г.

погребения. Ниже 3—5 м концентрация свободных аминокислот составляет примерно 0,5 мкг/г.

Совершенно другая картина наблюдается в современных восстановленных осадках. Здесь свободные аминокислоты составляют большую часть фракции аминокислот. Весьма распространены значения концентрации их от нескольких сотен до 1000 мкг/г (E. Degens and oth., 1961 г.). Кроме того, для систематически получаемых кернов характерны значительные колебания в составах отдельных аминокислот (рис. 3). Рассчитав по нескольким образцам, отобранным с верхних нескольких метров отложения, средние содержания различных аминокислот и сравнив их со средними содержаниями аналогичных аминокислот в планктоне, находившемся в море, можно заме-

тить, что в обеих группах образцов наблюдается поразительное единообразие спектра аминокислот. Это явление объясняется следующим образом.

На начальных стадиях диагенеза белок планктона, поступивший из моря, выше постепенно гидролизуется. Ввиду низкой бактериальной активности и отсутствия рожущих организмов генерированные

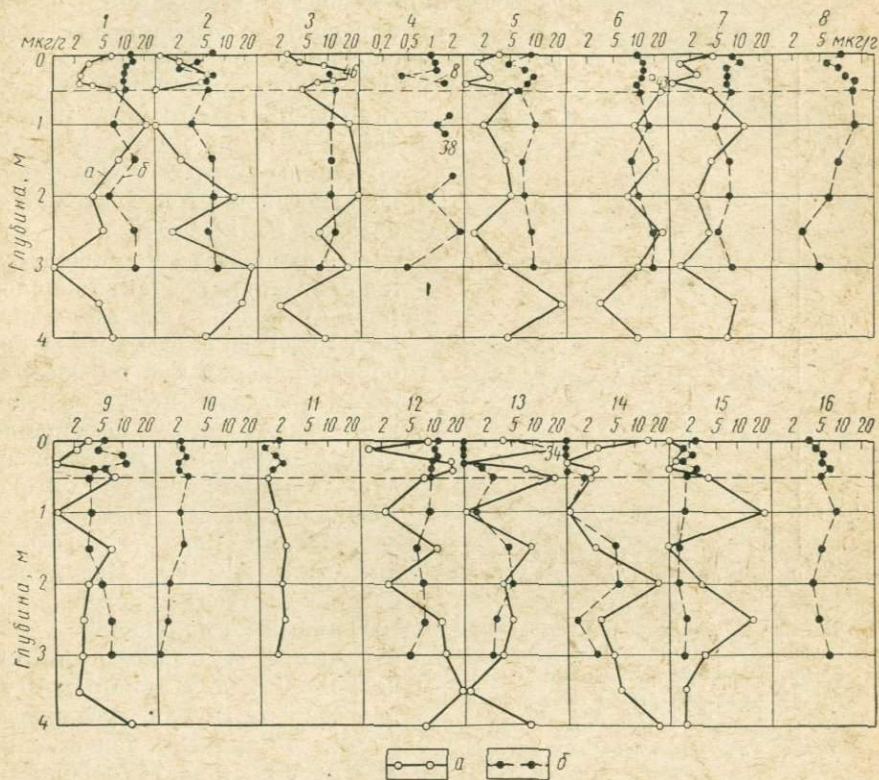


Рис. 3. Распределение аминокислот в современных морских осадках в районе Калифорнии.

*a* — мульда Сан-Диего (окисленные осадки); *b* — бассейн Санта Барбара (восстановленные осадки) (по E. Degens and oth., 1961, 1963).

1 — глицин, 2 — серин, 3 —  $\alpha$ -аланин, 34 —  $\beta$ -аланин, 5 — валин, 6 — лейцины, 7 — треонин, 8 — пролин, 9 — аргинин, 10 — орнитин, 11 — гистидин, 12 — лизин, 13 — глутаминовая кислота, 14 — аспарагиновая кислота, 15 — пирозин, 16 — фенилаланин.

аминокислоты не расходуются и могут пережить диагенез; но во время уплотнения и дегидратации осадка они перераспределяются по принципу ионообменной хроматографии. Адсорбция и всасывание свободных аминокислот происходят по поверхности раздела глина — вода. Степень разделения между отдельными аминокислотами зависит от: 1) типа глинистого минерала, т. е. от его химических особенностей, величины и структуры, 2) солености, 3) pH и 4) температуры

и давления в системе глина — вода — аминокислота. В итоге получается неравномерное распределение, показанное на рис. 3, а именно достигаются выделение и очистка различных аминокислот.

Смешанные соединения представляют собой основную массу ископаемых аминокислот, извлекаемых из осадков всех возрастов. Для иллюстрации постепенных изменений этих веществ во время диагенеза был исследован керн осадочной породы, полученной во время

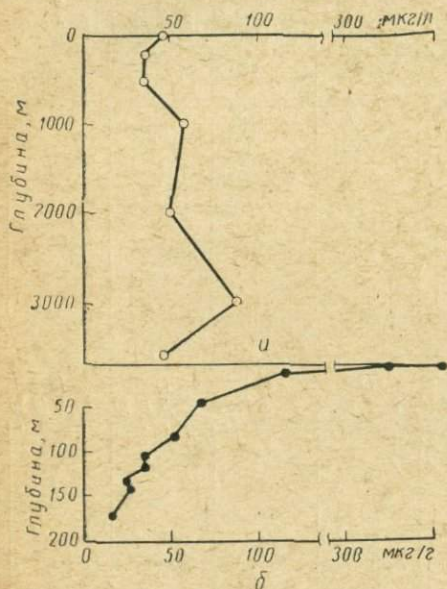


Рис. 4. Глубинное распределение аминокислот в морских водах (мкг/л) и в вышележащей осадочной породе (мкг/г сухого веса) по Rittenberg and oth., 1963 г.).

а — океан; б — осадочная порода сухого веса.

глицин и аланин диагенетически более устойчивы, чем остальные аминокислоты.

Аминокислоты обнаруживаются уже в осадочных породах докембрия (E. Barghoorn, 1957 г.; F. Swain and oth., 1958 г.; F. Swain, 1961 г.; J. Harrington, 1962 г.; J. Harrington, J. Cilliers, 1963 г. [3], [4], [5], [21] и др.). В таблице представлены значения концентрации аминокислот в различных геологических материалах. В современных ракушечных карбонатных и осадочных породах большая часть полученных аминокислот является продуктами гидролиза протеинов и пептидов. Однако в древних материалах аминокислоты в основном включены в комплексы, не содержащие белка.

Чтобы показать влияние более высоких температур на распределение аминокислот в ископаемых органических комплексах,

бурения экспериментальной скважины по проекту Могол (W. Riedel and oth., 1961 г.; S. Rittenberg and oth., 1963 г. [50]). В керне, который взят с глубины почти 170 м в полупелагическом иле, отражена история Земли за 15 млн. лет.

С глубиной резко снижается концентрация аминокислот (рис. 4). Содержание аминокислот, которые биогенным путем образовались в иле на поверхности раздела вода — осадок или около нее, постепенно уменьшается по сравнению с содержанием аминокислот, образованию которых прежде способствовало море (E. Degens and oth., 1964 г.). Сравнивая средние величины содержания различных аминокислот для верхних 2 м с аналогичными величинами для нижних 70 м разреза, нетрудно убедиться в том, что орнитин, серин, глутаминовая и аспарагиновая кислоты, лейцины, треонин,

Количество аминокислот в различных геологических материалах

Местонахождение	Материал*	Возраст	Концентрация, мг/г
Органические концентраты	Гуминовые кислоты (5)	Современный	20 000
	Торф (2)	»	10 000
	Лигнит (19)	Миоценовый	300
	Кероген (3)	Пенсильванский	200
	Битуминозный уголь (9)	Третичный	20
	Антрацит (3)	Юрский — меловой	1
Карбонатные отложения	Нефть (4)	Палеозойский	0,5
	Ракушечные карбонаты (10)	Современный	10 000
	Морские известняки (4)	»	10 000
	Ракушечные карбонаты (1)	Плейстоценовый	300
	То же (1)	Миоценовый	50
	Морские известняки (4)	»	20
Различные осадочные породы	Пресноводные конкреции (3)	»	5
	Морские известняки (3)	Пенсильванский	5
	Почвы (6)	Современный	10 000
	Морской глинистый ил (5)	»	5 000
	То же (2)	Плейстоценовый	1 000
	Морские глинистые сланцы (5)	Миоценовый — меловой	400
Природные воды	То же (5)	Пенсильванский	20
	Кремнистый сланец (2)	Докембрийский	10
	Марганцевая конкреция	Современный	5
	Нефтяной рассол (15)	Палеозойский	0,20
	Океанская вода (10)	Современный	0,05
	Дождевая вода Пасадена (1)	Современный	0,0005
Метеориты	Углистые хондриты (8)		100 (связанные) 30 (свободные)
	Хондриты (4)		20 (связанные) 10 (свободные)

\* Цифра в скобках означает количество исследованных образцов.

были исследованы осадочные породы меловой формации Пьер Шейл, прорванные метровой основной дайкой. С изменением расстояния от дайки систематически меняется спектр аминокислот. Например, при приближении к дайке содержание кислых аминокислот от очень высокого падает фактически до нуля; на концентрацию других аминокислот, например на пролин, дайка влияет мало, концентрация третьих аминокислот даже увеличивается (мочевина). Подобные тенденции выявлены в случае с углеводородами, сахарами и фенолами [35], [23].

Наиболее значительные диагенетические изменения белков имеют место в пределах зоны биологической активности. Белки, например, перенесенные из глубины моря наверх, служат возможным

источником питания для организмов, живущих в морских осадках. Исчезновение микроорганизмов на глубине нескольких метров осадков можно связать с истощением биохимически доступных источников питания, существующих за счет планктона и различных организмов, живущих в осадках. Связанные аминокислоты, обнаруженные в древних осадках, включены в конденсаты, не содержащие белок. Вероятно, данные, приведенные в литературе по распределению аминокислот в разных породах и природных водах, представляют только минимальные величины, потому что при гидролизе 6 н. HCl вообще освобождаются не все аминокислоты, присутствующие в образце породы [23].

Анализы почти 500 образцов древних осадков и природных вод на аминокислоты не выявляют видимого отклонения их содержания в зависимости от геологического времени, которое можно использовать для стратиграфических корреляций. Распределение аминокислот в осадках в значительной степени отражает термические условия, которые испытывала порода в ходе геологической истории. Даже спектры метеоритов не очень отличаются от спектров земных материалов. Другими словами, соединения аминокислот, синтезированные на добиогенном материнском теле метеоритов и, возможно, на добиогенной Земле, имеют тот же характер, что и аминокислоты, генерированные живыми организмами и сохранившиеся во время биогенного распада. Различаются они только в одном: первые являются рацемическими смесями, тогда как вторые — оптически активными.

#### УГЛЕВОДЫ

Независимо от типа современного морского осадка полисахариды менее распространены, чем белки. Количество углерода в сахаре составляет лишь небольшой процент (обычно менее 5%) от всего органического углерода. Согласно С. Риттенбергу и др. [50], в осадочных породах формации Экспериментальный Мохол (Experimental Mohole) содержание углерода в сахаре (от всего углерода) резко падает с 4% у поверхности до  $>0,1\%$  на глубине примерно 40 м. Ниже, в следующих 130 м разреза, оно изменяется лишь незначительно. Следовательно, в окислительной среде, которая преобладает в этих осадках, углеводы на ранней стадии диагенеза разрушаются быстрее других компонентов органического вещества.

Более подробные сведения о стабильности индивидуальных углеводов (сахаров) в окислительных и восстановительных условиях образования морских осадков представлены А. Прашновским, Е. Дегенсом и др. (А. Prashnowsky and oth., 1961 г.; Е. Degens and oth., 1963 г.). Распределение сахаров в современных морских осадках показано на рис. 5. Общее содержание сахаров падает с 200 мг/г в самых молодых илах почти до 100 мг/г в условиях окислительной среды и до 500 мг/г в восстановительных осадках на глубине около 3—4 м ниже современной поверхности раздела осадка и воды. Заслуживают внимания факты значительного колебания со

держаний индивидуальных сахаров в восстановительных осадках и равномерного их распределения в окисленных осадках.

В современных окислительных условиях свободные сахара составляют менее 1% от всех сахаров. Наоборот, в восстановленных осадках большая часть сахаров находится в свободной форме. Этим можно объяснить неравномерность распределения содержаний сахаров. Во время естественного уплотнения осадка свободные сахара выделяются по принципу ионообменной хроматографии, как и соответствующие им свободные аминокислоты. Из-за низкой активности

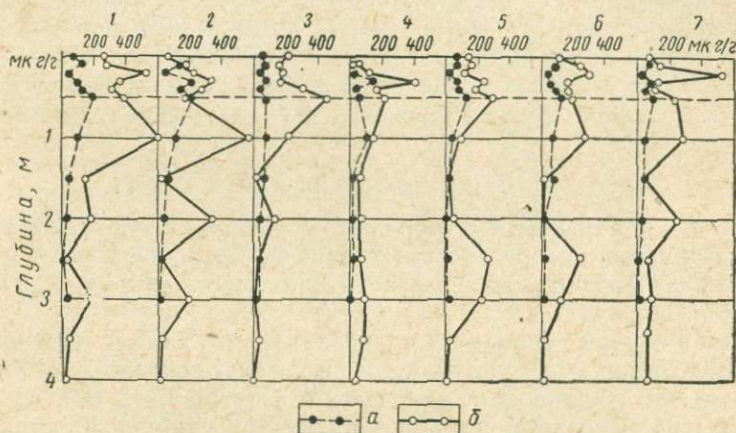


Рис. 5. Распределение сахаров в современных морских осадках недалеко от Калифорнии (по A. Prashnowsky and oth., 1961; E. Degens and oth., 1963). *a* — мульда Сан-Диего (окисленный осадок); *б* — бассейн Санта Барбара (восстановленный осадок).

Гексозы: 1 — галактоза, 2 — мальтоза, 3 — глюкоза; пентозы: 4 — рамноза, 5 — арабиноза, 6 — ксилоза, 7 — рибоза.

микробов в восстановленном осадке свободные сахара могут пережить ранние стадии диагенеза. Но в окислительных условиях они быстро поглощаются биологической популяцией, живущей в осадке.

Диагенетическая история целлюлозы изучалась более подробно также с геохимической точки зрения, особенно в связи с происхождением угля (W. Gothan, 1922 г.; K. Hess, A. Komarewsky, 1928 г.; H. Staudinger, I. Jurisch, 1939 г.; E. Barghoorn, W. Spackman 1950 г.; O. Theander, 1954 г.; N. Menta and oth., 1961 г.; [10]). Целлюлоза была выделена из лигнитов раннего третичного возраста. Но степень ее полимеризации в третичных отложениях почти в 10 раз меньше, чем в современных. Деполимеризация, возможно, в значительной степени была завершена действием микробов; еще одна альтернатива заключается в том, что фация торфяных болот, вероятно, благоприятствовала гидролизу целлюлозы на более мелкие фрагменты.

Суммируя сведения о сахарах, можно прийти к заключению, что целлюлоза является одним из наиболее стабильных в геологических

условиях полисахаридов. Наоборот, крахмал, гемицеллюлоза или альгинаты быстро разрушаются на очень ранних стадиях диagenеза в условиях как окисления, так и восстановления. В восстановленных осадках благодаря длительному взаимодействию свободных сахаров со связанным органическим и неорганическим веществом заметно увеличивается возможность образования довольно стабильных комплексов. В условиях окислительной среды свободные сахара быстро разрушаются микробиологическим путем. Небольшие количества связанных сахаров, около 0,1—10 *часть/млн* из древних осадков докембрия (Т. Palacas, 1959 г.), возможно, являются частью молекулы керогена. Свободные сахара в древних материалах не встречаются. В настоящее время нет четкого представления о том, может ли длительный гидролиз минеральными кислотами привести к образованию больших количеств связанных сахаров из ископаемого вещества.

### ЛИПИДЫ, ИЗОПРЕНОИДЫ И СТЕРОИДЫ

Липиды, изопреноиды и стероиды составляют группу биохимических соединений, не растворимых в воде, но хорошо растворимых в некоторых органических растворителях, как, например, в эфире или углеводородах.

Как и в случае с белками и полисахаридами, данные по конденсированным липидным соединениям в геологических материалах, например по глицеридам, фактически отсутствуют. Все сведения получены на основании изучения продуктов гидролиза, например, жирных кислот и некоторых спиртов.

Жирные кислоты были выделены из почв, современных и древних осадков, торфов, лигнитов, восков, нефтей, природных вод и метеоритов (O. Schreiner, E. Shorey, 1908, 1910 гг.; J. Tanaka, T. Kuwata, 1928 г.; C. Cawley, J. King, 1945 г.; P. Williams, 1961 г.; [16]; J. Slowey and oth., 1962 г.; [8]; B. Nagy, M. Bitz, 1964 г.). Большого внимания заслуживает тот факт, что нечетные кислоты (с нечетным числом атомов углерода в молекуле) обнаружены вместе с четными кислотами (с четным числом атомов углерода). Это противоречит почти всем биологическим системам, в которых жирные кислоты находятся в виде четных молекул.

Дж. Купер [16] проделал сравнительный анализ нескольких отобранных образцов на распределение жирных кислот в современных и древних осадках, а также в нефтяных рассолах (рис. 6). В осадках независимо от возраста содержатся преимущественно жирные кислоты с четным числом атомов углерода. Самыми распространенными являются пальмитиновая и стеариновая кислоты. Однако с геологическим возрастом замечается относительное преобладание нечетных кислот. В случае нефтяных вод (рассолов) различия содержания смежных кислот с нечетным и четным числом атомов углерода становятся незначительными. Кроме того, относительное преобладание кислот с числом атомов углерода от 14 до 30 уменьшается почти по линейному закону.

Можно предположить две возможности генерирования жирных кислот с нечетным числом атомов углерода: 1) образование биологическим путем и 2) декарбоксилирование.

Известны несколько биогенных продуктов, содержащих небольшие количества жирных кислот с нечетным числом атомов углерода. Если предположить, что активность микробов способствует удалению жирных кислот только с четным числом атомов углерода, то можно объяснить относительное увеличение содержания жирных кислот с нечетным числом атомов углерода. Этот вывод подтверждает работа Дж. Силликера и С. Риттенберга (1952 г.) по селективному использованию микробами жирных кислот с четным числом атомов углерода.

Хотя нельзя полностью исключить активность микробов как причину относительного обогащения с течением времени жирными кислотами с нечетным числом атомов углерода, декарбоксилирование кажется более вероятным объяснением этого явления. Увеличение количества таких кислот во время диа- и катагенеза, очевидно, соответствует генерации парафинов с четным числом атомов углерода [13]. Это наводит на мысль о родственных процессах при образовании этих кислот и парафинов. Дж. Купер [16] высказал предположение о том, что образующиеся в результате декарбоксилирования жирной кислоты промежуточные продукты могут дать выход таким продуктам реакции, как кислоты и парафины с нечетным числом атомов углерода. Полученные кислоты с нечетным числом атомов углерода при подобной реакции образуют кислоты и парафины с четным числом атомов углерода. Превращение в осадке жирных кислот, содержавших в естественных условиях четное число атомов углерода, в результате химического декарбоксилирования вызвало бы сначала появление кислот и парафинов с нечетным числом атомов углерода, а позднее — парафинов с четным числом атомов углерода.

В ископаемых восках торфяных и лигнитовых отложений также содержится ряд жирных кислот и спиртов с четным и нечетным

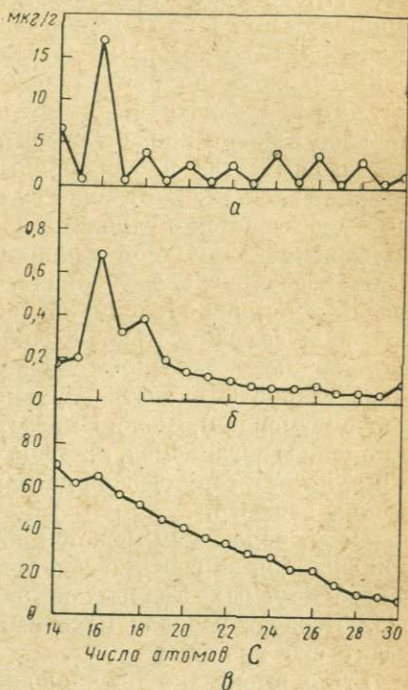


Рис. 6. Распределение жирных кислот в современных и древних осадках и в воде из нефтяного коллектора (по J. Cooper, 1961).

а — в современных осадках (бассейн Санта Барбара); б — в древних осадках (глинистые отложения Игл Форд), в — в воде из нефтяного коллектора (месторождение Панхэнди).

числом атомов углерода. Тогда как сведения о типе и концентрации соединений воска в различных углях многочисленны ([29]; W. Van Krevelen, 1961 г.), о восках в осадках имеются лишь ограниченные данные. Известно единственное исследование по воскам в почве, выполненное Г. Майншайном и Ж. Кенни (G. Meinschein, G. Kenny, 1957 г.). Основными составными частями восков почвы являются нормальные кислоты и нормальные первичные спирты алифатического ряда, стеролы. Представленные типы кислот и спиртов имеют большое сходство с пчелиным воском.

Как видно из рис. 1, липиды, экстрагируемые эфиром (в значительной степени жиры и воски), составляют около 5% всего органического вещества в современных карбонатных осадках и морских глинистых илах. В отличие от белка и углеводов, содержание которых уменьшается с глубиной погребения (рис. 3 и 7), количество так называемой «липидной фракции» остается постоянным или иногда даже незначительно увеличивается с глубиной. [40], [41]. Сейчас еще не ясно, чем объясняется такое постоянство: превосходной геологической сохранностью исходных биогенных липидных соединений или же диагенетической генерацией экстрагируемых эфиром липидов. Образование ОВ, экстрагируемого растворителями (т. е. образование битумоидов), можно представить либо биологическим путем — с помощью организмов, живущих в осадках, либо химическим путем — в результате термической дегградации и созревания остатков органических веществ.

Более вероятным кажется объяснение постоянства выхода липидной фракции за счет диагенетической генерации новых (аутигенных) экстрагируемых эфиром соединений. Этот процесс, по-видимому, соответствует распаду исходных жиров и восков или иногда переходит его границы.

Было высказано предположение, что изопреноиды являются потенциальными источниками для низкомолекулярных углеводов (W. Hanson, 1959 г.; J. Erdman, 1961 г.; [45]; [46]). Доказательством являются исследования по термической дегградации, выполненные В. Деем, Дж. Эрдманом и Дж. Муликом [18]; [46]. При термической обработке в мягких условиях из  $\beta$ -каротина, а также из современных морских осадков можно выделить бензолные углеводороды. Но ввиду того, что во время термической обработки жидкого ила (mud slurry), в мягких условиях выделяются большие количества ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилол), следует кроме каротиноидных пигментов учитывать и другие источники бензолных углеводородов в осадке.

Вероятными предшественниками бензола являются многоосновные ненасыщенные жирные кислоты. Из подобных неизопреноидных многоосновных ненасыщенных углеводородов с разветвленными цепями мог бы произойти *o*-ксилол. Толуол и *m*-ксилол, возможно, происходят не от каротиноидов, а от других изопреноидов. Г. Майншайн и Ж. Кенни (G. Meinschein, G. Kenny, 1957 г.) доказали существование больших количеств пяти- и шестидерных соедине-

ний (возможно, тритерпенов). Бензольные углеводороды, возможно, также происходят от ароматических аминокислот (фенилаланин, тирозин), которые присутствуют в современных осадках в значительных количествах. Это предположение высказано в работе Дж. Ханта (частное сообщение, 1964 г.).

Целый ряд соединений, имеющих структурное сходство со стероидами, обнаружены в углях, водах, осадках и почвах. Наиболее тщательно изучены такие смолы, как янтарь, «каури» или канифоль. Это — эксудаты растений; поэтому они сопутствуют большинству углей или могут встречаться в виде детритовых компонентов в осадочных отложениях (например, в Балтийском море). Среди стероидов, о которых сообщалось, что они находятся в современных и древних осадках и природных водах, имеются холестерин животного происхождения и тесно связанные с ним растительные стеролы (O. Schreiner, E. Lathrop, 1911, 1912 гг.; P. Trask, C. Wu, 1930 г.). Особого внимания заслуживает присутствие витамина D<sub>2</sub> (кальциферола), играющего важную роль в биологических процессах минерализации.

Суммируя все геохимические данные по ископаемым липидам, изопреноидам и стероидам, можно увидеть, что имеющиеся сведения о диакатагенетической истории этих классов соединений довольно ограничены. Данные менее 100 надежных анализов — вот все, что было опубликовано по этим компонентам. Крайне необходимы дальнейшие работы в этой области особенно потому, что липиды и связанные с ними соединения, по-видимому, более стабильны, чем метастабильные белки и углеводы. Кроме того, они представляют собой предполагаемый источник углеводородов.

## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Из углей и нефтей был выделен целый ряд гетероциклических соединений. Особого внимания заслуживают азотистые соединения в силу их вредного влияния при хранении нефтяных продуктов и разрушающего действия на катализаторы. Кроме того, каменноугольные смолы и нефти служат потенциальной основой для промышленного получения большинства гетероциклических соединений, например пиридина, карбазола, акридина, хинолина и многих других.

Сравнительно недавно стало известно о значении гетероциклических соединений для решения вопросов происхождения нефтей и углей. В числе первых органических компонентов, экстрагированных из битуминозных осадков и тщательно изученных с геохимической точки зрения, были соединения пиррола (порфирины), структура которых подобна структурам хлорофилла и гемина (A. Treibs, 1936; [58]).

Порфирины, присутствующие в битуминозных материалах, образуют комплексы предпочтительно либо с ванадием, либо с никелем. Сравнительно реже встречаются ископаемые порфирины в комплексе с другими металлами, например с ураном, или порфирины в виде

свободных от металлов хлоринов. Наоборот, в современных осадках содержатся только хлориновые пигменты и отсутствуют порфирины.

Всем известно, что большинство порфиринов в осадках происходит от хлорофилла и в меньшей степени от гемина или его производных. Поэтому интересно выяснить механизм диагенетического изменения молекулы хлорофилла (дигидропорфирина) в комплексе металла с порфирином. Были высказаны различные предположения (M. Blumer, 1962 г.; S. Groennings, 1953 г.; G. Hodgson, B. Baker, 1957 г.; W. Orr, J. Grady, 1957 г.; J. Vallentyne, D. Graston, 1957 г.; W. Orr and oth., 1958 г.; [11]; [24]; [33]; [12]). Согласно некоторым из них изменение первоначального хлорофилла происходит в результате непосредственного замещения магния другим металлом. Еще одно предположение заключается в признании двухступенчатого процесса: 1) магний удаляется и образуется свободный хлориновый пигмент, 2) «вторичный» хлорин (chlorin) вновь образует комплекс с металлом.

Геологические (J. Vallentyne, D. Graston, 1957 г.; W. Orr and oth., 1958 г.; [50]) и экспериментальные (C. Lamort, 1956 г., Hodgson and Hitchon, 1959 г.; [12]) данные свидетельствуют о легкости превращения хлорофилла в феофитин. На самом деле, феофитин является наиболее распространенным хлориновым пигментом в современных осадках; его концентрация колеблется в пределах 1—100 *часть/млн*.

Превращение хлоринов в порфирины может произойти в результате преобразования винильной группы в этильную и исключения карбонильной группы. Это превращение вызывает дегидрогенизацию с одновременным образованием еще одной этильной группы. Таким образом, хлорин преобразуется в порфириновый пигмент.

В силу термостойкости ванадий и никель являются двумя тяжелыми металлами, которые ассоциируются с порфиринами. Оба эти элемента в количествах, необходимых для образования комплексов со всеми имеющимися в осадке хлоринами, можно легко получить из окружающего органического и минерального веществ (K. Krauskopf, 1955 г.; M. Keith, E. Degens, 1959 г.). Соотношение комплексов порфиринов с никелем и ванадием может заметно меняться от формации к формации. Вероятно, будущие исследования смогут доказать целесообразность использования порфиринов для стратиграфических корреляций.

#### ФЕНОЛЫ, ХИНОНЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ ВЕЩЕСТВА

Основными биологическими источниками кислородсодержащих соединений ароматического ряда и хинонов в органическом веществе, обнаруженном в почвах и осадочных породах, являются лигнин, дубильные вещества, аминокислоты ароматического ряда и мономолекулярные пропилфенолы. В веществе живых растений пропилфенолы выполняют функции респираторных хромогенов и мо-

гут рассматриваться как вероятные предшественники лигнина. В результате недавно проведенных биохимических исследований была выдвинута идея о том, что лигнины также связаны с дыханием клетчатки и не являются только физическими вкраплениями созревающей клетки.

Во время диагенеза и образования почвы кислородсодержащие соединения ароматического ряда, первоначально восполняемые растениями и животными, возможно, подвергаются многочисленным сложным химическим превращениям. В большинстве случаев эти изменения связаны с микробиологической активностью или являются результатом небиогенных процессов созревания. Постепенно все это приводит к образованию ряда геохимических веществ, известных как гуминовые кислоты, гиматомелановая кислота, креновая и апдокреновая кислоты (фульвокислоты), гуминовые вещества, гумин, ульмин, кероген.

Концепция, что все гуминовые вещества имеют подобную, если не идентичную, молекулярную структуру, была распространена также и на кероген [20]. Это значит, что гуминовые вещества, сингенетически образовавшиеся в почвах и осадках, считаются наиболее вероятными предшественниками керогеновых веществ, которые представляют более 95% мелко рассеянного органического вещества в древних осадках.

Из имеющихся в настоящее время данных следует, что все гуминовые вещества — это высокомолекулярные продукты конденсации, основными строительными блоками которых являются фенолы, хиноны и аминокислоты (аминокислоты, аминокислоты, мочевины и другие амины). Другие биохимические вещества, например сахара, жирные кислоты или гетероциклические соединения (например, индолы, пурины, пиримидины или дериваты пиррола), также участвуют в образовании керогенов, гуминовых кислот и родственных соединений; однако их роль значительно меньше. Возможно, что снижение роли гуминовых веществ объясняется присутствием углеводов.

Число структурных единиц, схема расположения мономеров (the mode of monomer arrangements) и тип связи, установленный в гетерополиконденсатах, могут значительно изменяться. Большие различия между гуминовыми веществами можно отнести за счет изменения соотношений алифатических и ароматических структур. Например, в результате увеличения степени ароматизации снижаются гидрофильные свойства гуминовых соединений.

Большинство ученых сходятся во взглядах на то, что образование гуминовых кислот вызвано микробиологической активностью. Однако все еще продолжается спор о лигнине — целлюлозе, в частности, в связи с вопросом о происхождении угля. Он должен разрешиться, как только выяснится первоисточник веществ, из которых образовались гуминовые кислоты и промежуточные продукты реакции. Самая распространенная в настоящее время точка зрения на эту проблему заключается в том, что хотя лигнин, возможно,

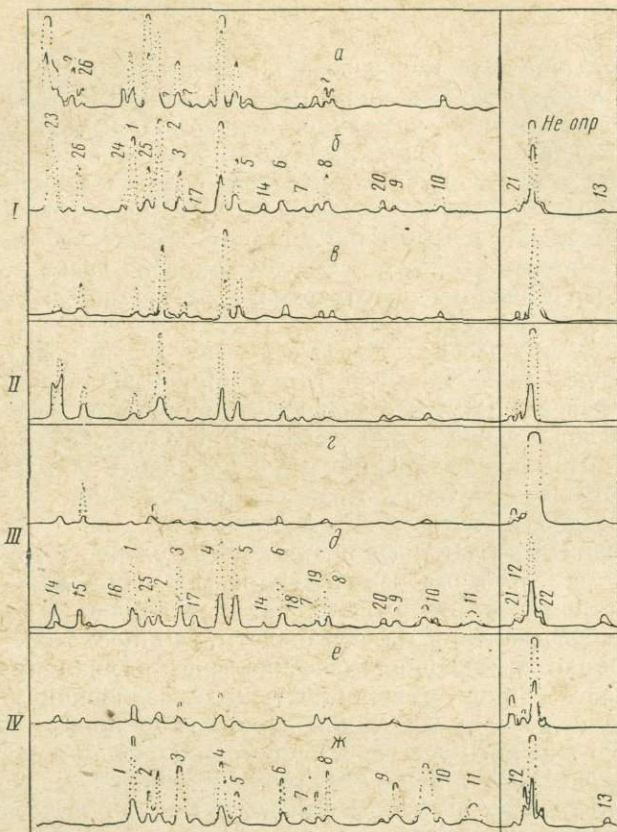


Рис. 7. Спектры аминокислот из разных наземных и взеземных материалов.

1 — аспарагиновая кислота, 2 — серин, 3 — глутаминовая кислота, 4 — глицин, 5 —  $\alpha$ -аланин, 6 — валин, 7 — метионин, 8 — лейцин, 9 — фенилаланин, 10 —  $\beta$ -аланин, 11 — галактозамин, 12 — лизин, 13 — аргенин, 14 — цистеиновая кислота, 15 — мочевиная + таурин, 16 — оксипролин, 17 — пролин, 18 —  $\alpha$ - $\epsilon$ -диаминопимелиновая кислота, 19 — изолейцин, 20 — тирозин, 21 — орнитин, 22 — гистидин, 23 — цистеиновая кислота + амины, 24 — метионин с окисью серы, 25 — треонин, 26 — мочевиная.

I — углеродистые хондриты: а — хондры, концентрация аминокислот 2,23 мкмоль/г (обработка 1 н.  $H_2SO_4$  в течение 24 ч); б — связанные, концентрация аминокислот 1,64 мкмоль/г (обработка 6 н. HCl в течение 24 ч); в — свободные, концентрация аминокислот 0,58 мкмоль/г (обработка  $H_2O$  при  $100^\circ C$  в течение 24 ч).

II — кероген миссисипский, концентрация аминокислот 1,52, аминокислот 0,03 мкмоль/г (обработка 6 н. HCl в течение 10 дней).

III — гуминовые кислоты современные (мульда Сан-Диего): г — концентрация аминокислот 32,2, аминокислот 1,5 мкмоль/г (2-й экстракт, обработка 6 н. HCl в течение 5 дней); д — концентрация аминокислот 35,7, аминокислот 37,1 мкмоль/г (1-й экстракт, обработка 6 н. HCl в течение 24 ч).

IV — морской осадок современный: е — концентрация аминокислот 1,88, аминокислот 17 мкмоль/г (обработка 6 н. HCl в течение 24 ч); ж — концентрация аминокислот 8,14, аминокислот 1,56 мкмоль/г (обработка 6 н. HCl в течение 24 ч).

и является основным предшественником гуминовых кислот и углей (I. Vreger, 1958 г.), но в образовании их могут участвовать и другие биохимические соединения, такие, как продукты деградации целлюлозы и белка. Соотношение алифатических и ароматических компонентов в гуминовых кислотах может зависеть от химической природы исходного вещества-предшественника, типа фациальных условий и характера обмена веществ в присутствующих микроорганизмах. Например, если исходным материалом является только древесина, как в случае с большинством углей, то в образовавшихся гуминовых кислотах может содержаться больше ароматических

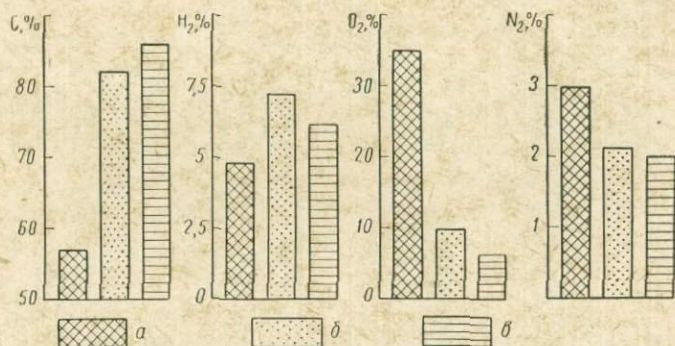


Рис. 8. Содержание углерода, водорода, кислорода и азота в гумине почвы и керогенах (по М. М. Кононовой, 1961 г.; J. Forsman, J. Hunt, 1958).

*a* — гумин почвы; *b* — кероген сланца; *v* — кероген известняка.

ядер; если основными предшественниками являются растительные или животные белки и липиды, то соответствующие гуминовые кислоты могут носить более алифатический характер.

При сравнении гидролизатов керогена и гуминовых кислот можно отметить соответствие типов выделившихся компонентов. В случае с аminosоединениями между гидролизатами керогена и гуминовых кислот (рис. 7) нет принципиальных различий. Сложность графика первого экстракта гуминовой кислоты можно отнести за счет явлений адсорбции, т. е. за счет того, что большая часть регенерированных вначале аминокислот свободно присоединяется к молекулам гуминовой кислоты. Для образования аминокислот, входящих в структуру гуминовых кислот и полученных во время второго гидролиза, требуются более жесткие условия гидролиза и более длительное время.

Кероген в некотором приближении, по-видимому, является денатурированной формой гуминовой кислоты. Уменьшение содержания кислорода и азота и увеличение количества углерода в керогене по сравнению с элементарным составом гуминовых кислот (рис. 8) могут быть связаны с процессами дегидратации, декарбоксилирования, дезаминирования и с потерей карбонильных и гидроксильных групп.

В результате увеличения ароматических структур органический остаток становится менее растворимым в водной среде. Прочная связь с сопутствующим минеральным веществом, обусловленная процессами понообмена или хемосорбции, повышает в дальнейшем стабильность органического остатка и в какой-то степени объясняется его плохой экстрагируемостью при обработке минеральными кислотами или основаниями [28]. При увеличении степени метаморфизма или после термической обработки общий выход азота, кисло-

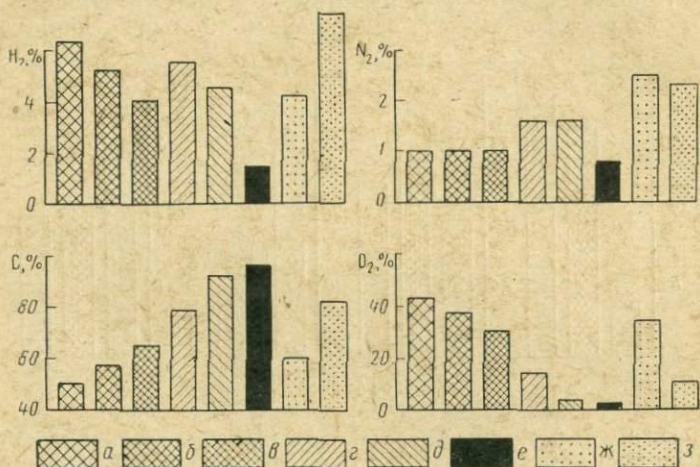


Рис. 9. Сравнение элементного состава разных гуминовых веществ (по М. М. Кононовой, 1961; J. Forsman, J. Hunt, 1958; W. Francis, 1961)

*a* — древесина; *b* — торф; *в* — лигнит; *г* — битуминозный уголь низкой степени метаморфизма; *д* — битуминозный уголь высокой степени метаморфизма; *e* — антрацит; *ж* — гуминовая кислота почвы; *з* — кероген сланца.

рода и водорода постепенно уменьшается, и в конечной стадии керогенный (Kerogeneous) материал, по-видимому, приобретает свойства графита. Взаимосвязь между элементарным составом различных гуминовых кислот и керогенами представлена на рис. 9.

Следовательно, химические свойства керогена, по-видимому, в значительной степени зависят от следующего: 1) химического состава и размера молекул предшественника гуминовых кислот; 2) окислительно-восстановительного потенциала, особенно на ранней стадии диагенеза (фенол-хиноновая зависимость); 3) термальной истории (thermal history) вмещающей породы; 4) типа осадка по минеральному составу и содержанию воды.

Гуминовые кислоты, образованные из биогенных материалов, могут быть как ароматическими, так и алифатическими. Ароматические, по-видимому, диагенетически более стабильны. Гуминовые кислоты являются продуктами обмена веществ в результате микробной активности и составляют большую часть органической фракции

в почвах и современных осадках. Во время диагенеза гуминовые кислоты так же, как и менее растворимые гумины и ульмины, превращаются в вещества типа керогена. При этом весьма ощутимо теряется функциональный кислород (oxygen functions). Вероятно, первыми разрушаются метоксильные группы. Присутствие хинонов и фенолов свидетельствует о том, что карбонильные и, особенно, гидроксильные функциональные группы, по-видимому, оказываются более стабильными. В большинстве керогенов еще содержится небольшое количество карбоксильных групп, которые отсутствуют в углях, имеющих такое же содержание углерода (степень метаморфизма).

Для определения типа, распространения и распределения функциональных групп в керогенах крайне необходимы дальнейшие исследования. Тогда по аналогии с углем ([29]; D. Van Krevelen, 1961 г.) можно будет определить диагенетический «тип» (rank) рассматриваемого керогена. Дополнительное исследование по опознаванию отдельных аминокислот, аминов, фенолов, хинонов, гетероциклических соединений, жирных кислот и других соединений может постепенно в общих чертах выявить диа- и катагенетическую судьбу и термальную историю изучаемого образца:

#### УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды могут синтезироваться растениями и животными (P. Smith, 1954 г.; M. Blumer, 1961, 1962 гг.; J. Erdman, 1961 г.; [45]). Вообще их концентрация не превышает нескольких десятых или нескольких сотых частей на 1 млн. от веса живого вещества. Такой же уровень концентрации обнаружен и во многих современных и древних осадках (в породах содержание УВ обычно выше. — *Ред.*).

В различных нефтеносных районах всего мира состав нефтей широко меняется. Значительную часть их составляют предельные углеводороды с числом атомов углерода от 1 до 50. Нафтены (производные циклопентана и циклогексана) и ароматические углеводороды также составляют большую часть нефти. Анализы типичных нефтей представлены Х. Смитом и Ф. Россини (H. Smith, 1952 г.; [51]).

В настоящее время все гипотезы по нефтяной проблеме сводятся в основном к двум концепциям:

1) углеводороды в нефтях большей частью биогенного происхождения;

2) основная масса углеводородов (УВ) образована во время диа- и катагенеза из мелко рассеянного ОВ.

Подтверждением первой теории служит сходство между УВ, обнаруженными в биогенных материалах, почвах, осадочных породах и нефтях. Согласно этой теории в постседиментационную стадию нефтеобразования процесса не входят химические превращения ОВ в нефть или большие изменения состава нефти. (Это утверждение — гипертрофирование зерна истины. — *Ред.*)

В то же время между этими соединениями существуют такие отличия, из-за которых трудно поверить в то, что залежи нефти — это просто скопления биогенных УВ, как предполагают Г. Майншайн и др. [45].

Хотя невозможно отрицать, что биогенные УВ являются источниками УВ в залежах нефти, по-видимому, все же огромное количество их образовалось при диа- и катагенезе из существовавшего ранее ископаемого ОБ, находящегося в осадочных породах, пластовых водах или в самих залежах нефти.

Материалы, предшествующие фракции легких УВ ( $C_3-C_{14}$ ), включают, например, многоосновные ненасыщенные жирные кислоты (polyunsaturated fatty acids), аминокислоты или изопрены (J. Erdman, 1961 г.; [35]; [7]; [18]; [46]). Эти фракции могли образоваться также во время термической деградации керогена, в состав которого входят вышеупомянутые молекулы и какие-то другие углеводородные соединения. Следовательно, эта реакция могла происходить в пределах материнского осадка; возможно, на нее оказывало каталитическое воздействие присутствие глинистых минералов. Основная мысль этой гипотезы заключается в том, что диа- и катагенетическое превращение бывших биохимических веществ в более стабильные ароматические и алифатические УВ включает в себя только простые химические реакции, такие, как декарбоксилирование, дезаминирование или с выделением алкильных групп.

С точки зрения структуры и химии липидные вещества обычно рассматриваются как наиболее вероятные предшественники тяжелых УВ ( $C_{15}$  и выше) [14]. Согласно И. Брегеру, биологическая деградация и сопутствующие реакции Дилса — Альдера (Diels — Alder) могут превращать жирные кислоты и родственные им вещества в соединения с нормальной цепью и после дегидрогенизации — в соединения ароматического ряда. Создано много других схем реакций (W. Hanson, 1959 г.; J. Erdman, 1961 г.), которые также подчеркивают значение липидных веществ как наиболее подходящего предшественника некоторых нефтяных УВ.

Выход УВ из древних осадков всех фаций бывает значительным. Дж. Хант [34] приблизительно подсчитал, что из УВ осадочных пород-неколлекторов всего мира образуется нефти в 100 раз больше, чем подсчитанные мировые запасы. Это значит, что для образования залежей нефти достаточно извлечь из осадочных пород лишь небольшое количество УВ, но на значительной площади.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ

Отношение  $C^{13}/C^{12}$  в органическом углероде изменяется в пределах 11%. Факторы, обуславливающие его изменение, были рассмотрены Ф. Уикманом, П. Бертии, Х. Крэггом, Х. Боуеном, Р. Парком, Х. Даннингом, С. Эпштейном и другими (F. Wickman, 1952 г.; P. Baertschi, 1953 г.; H. Craig, 1953 г.; H. Bowen, 1960 г.; [17];

[47]; [48]; [49]). В результате выяснилось, что основное влияние на распределение изотопов углерода в растениях и животных прямо или косвенно оказывает фотосинтез.

На рис. 10 представлены диапазоны изменения отношения  $C^{13}/C^{12}$  в распространенных органических материалах. Данные в основном получены от Ф. Уикмана, Х. Крэга, С. Лэндергрена, Джеффри, К. Крейчи-Графа, В. Эккельмана, С. Силвермана и других исследователей (F. Wickman, 1952 г.; H. Craig, 1953; P. Jeffrey and oth., 1955 г.; [26]; [38]; [39]; [53]; [54]). Морские организмы

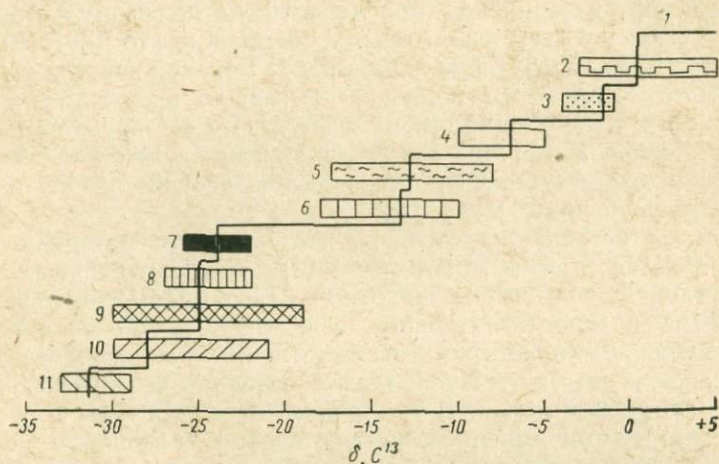


Рис. 10.  $\delta C^{13}$  в различных органических материалах.

1 — средние значения; 2 — карбонаты морских осадков; 3 — бикарбонат морских осадков; 4 — атмосферный  $CO_2$ ; 5 — морские водоросли; 6 — морские беспозвоночные; 7 — уголь; 8 — наземные растения; 9 — кероген морских осадков; 10 — нефть морских осадков; 11 — нефть пресноводных осадков.

почти на 10% тяжелее наземных растений (имеется в виду повышение роли  $C^{13}$ ). Эту разницу в значительной степени можно объяснить тем, что во время фотосинтеза морские организмы потребляют в море карбонатные и бикарбонатные ионы, тогда как наземные растения развиваются, используя более легкий изотоп углерода в  $CO_2$ , содержащемся в атмосфере. Уголь, кероген и нефть, наоборот, поразительно однородны по изотопному составу углерода. Примерно в 90% всех исследованных до сих пор образцов он изменяется в узких пределах — около 5%.

Так, в углях отсутствует зависимость между изотопным составом, степенью углефикации и геологическим возрастом углей. Наземные угли всех формаций показывают сходство изотопного состава — около 25% относительно Стандарта  $PDB_1^*$  (H. Craig, 1953 г.; [17]). Это объясняется тем, что во время диа- и катагенеза не

\*  $PDB_1$  — американский стандарт.

происходило никакого изотопного фракционирования и что предшествующие наземные растения по существу имели такой же изотопный состав, что и современные образцы древесины.

Труднее объяснить то, что по сравнению с современными морскими организмами морские кероген и нефть на 5—10% легче. Некоторые исследователи [48]; [49]; [53]; [56] считают, что в составе нефтей принимает участие только липидная фракция; обычно липиды бывают на несколько промилле (примерно до  $40^0/_{00}$ ) легче, чем остальное органическое вещество. Так как все органическое вещество (кероген) нефтематеринской породы подобно по своему изотопному составу, если не идентично, генерированной нефти [26], [38], то можно допустить следующие варианты: 1) морской кероген является тоже бывшим липидным концентратом; 2) во время диа- и катагенеза нефть и кероген по своему изотопному составу стали в одинаковой степени легче; 3) основным предшественником морских керогена и нефти было ОВ, принесенное с суши и отложенное в морских условиях.

Большинство геологов считают, что исходным материалом для нефти является морской планктон [38]; [59]. Было доказано, что микроорганизмы и роющие животные довольно быстро усваивают приносимые с моря питательные вещества, однако продукты их метаболизма (для простоты названные гуминовыми кислотами) могут пережить диагенез. Именно этот материал и образовавшиеся на суше гуминовые кислоты, увлеченные прежде в море в растворе или с глинистыми минералами, постепенно становятся морским керогеном и, вероятно, генерируют большинство углеводородов и битумов в процессе катагенеза. Поэтому некоторое обогащение углеводородов изотопом углерода  $C^{12}$  можно объяснить участием континентальных отложений в их образовании.

Ф. Эйбелсон и Т. Хоеринг [6] дали еще одно объяснение уменьшения отношения  $C^{13}/C^{12}$ . Их работа указывает на то, что амины, образовавшиеся в результате декарбоксилирования аминокислот, могут обогатиться  $C^{12}$  на 20% по сравнению с исходными аминокислотами. Чтобы показать, какое влияние будет оказывать исключение карбоксильных и других функциональных групп на изотопный состав органического остатка, следует провести еще подобные исследования, но только с жирными кислотами, углеводородами и другими органическими веществами. Кроме того, изучение отношений  $DH/H_2$ ,  $O^{18}/O^{16}$  и  $N^{15}/N^{14}$  может также содействовать разгадке диагенетической истории органического вещества.

Так как распределение изотопов углерода контролируется множеством довольно сложных факторов, то данные по изотопному составу углерода в нефти и органическом веществе следует использовать очень осторожно при любой геохимической интерпретации, относящейся к источнику, фации или механизмам химического превращения органических компонентов. Это также касается и других изотопов, применяемых в биогеохимических исследованиях.

## ВЫВОДЫ

Биохимические макромолекулы, например белки, полисахариды, жиры или нуклеиновые кислоты, быстро разрушаются на ранних стадиях диагенеза. В значительной степени распад происходит в результате микробиальной активности и химического гидролиза. Продукты распада, такие, как аминокислоты, сахара, основания пуринов и пиримидинов, жирные кислоты и фенолы, могут взаимодействовать друг с другом с образованием гуминовых кислот, фульвокислот, гуминов и ульминов.

Так как большинство этих сложных гуминовых веществ уже не являются источником питания для организмов, то они могут накапливаться в виде органического остатка даже в зоне микробиальной активности. Взаимодействие с окружающим минеральным веществом (например, глинистыми минералами) может стабилизировать этот органический комплекс или катализировать некоторые реакции.

По окончании бактериального действия, что в значительной степени обуславливается истощением питательных веществ, диа- и катагенетическая история органического вещества сводится к медленному неорганическому созреванию и перераспределению (миграции) его. Потеря функциональных групп может привести к образованию углеводов, фенолов, аминов и других соединений и вызвать восстановление алифатических боковых цепей в бывших гуминовых кислотах. Образующийся в результате уголь или вещество типа керогена будут приближаться по характеру к ароматическим. Основным фактором, вызывающим катагенетическое изменение, является термическая дегградация.

Несмотря на то, что некоторые углеводороды в диапазоне  $C_1$ — $C_2$  и  $C_{15}$ — $C_{40}$  могут вырабатываться растениями и животными, большинство их и все асфальты, встречающиеся в древних осадках и нефтяных коллекторах, являются продуктами катагенеза. Кроме жирных кислот, большое количество других биохимических веществ, включающих изопреноиды, стероиды, аминокислоты и продукты дегградации клетчатки и лигнина, являются предполагаемыми исходными материалами для углеводов и асфальтов. Некоторые из этих компонентов также входят в состав молекулы керогена. На основании экспериментальных данных предполагается, что геологически молодые и, следовательно, менее созревшие керогены являются органическим источником, из которого во время катагенеза образовались углеводороды, асфальты и некоторые второстепенные компоненты, встречаемые в нефти. Угли отличаются от морских керогенов тем, что они имеют однородный лигнино-целлюлозный источник, тогда как у керогенов кроме него есть еще (преобладает) белково-жироводородослевый источник. Вероятно, это одна из причин большего выхода углеводов из морских керогенов, чем из углей той же степени метаморфизма (катагенеза).

Таким образом, фактически все бывшее биохимическое вещество, независимо от химической природы, происхождения, фациальных

условий отложения и т. п. диа- и катагенетически восстанавливается либо до угля, керогена, либо до различных компонентов нефти. Если достаточно времени, органические остатки постепенно приобретут структурные свойства графита, тогда как нефть будет становиться все более парафинистой. Повышение температуры ускоряет эти реакции. Факт извлечения некоторых первоначальных строительных блоков живых организмов из древних пород в возрасте 2 млрд. лет свидетельствует о том, что в этих случаях изменение органического вещества за период, прошедший после его отложения, еще не достигло своей последней стадии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кононова М. М. Гумус главнейших типов почв СССР, его природа и пути образования. «Почвоведение», 1956, № 3.
2. Фрост А. В. Роль глины в образовании нефти в земной коре. Сб. «Успехи химии», т. 14, 1945 г.
3. Abelson P. Organic constituents of fossils. Carnegie Inst. Yearbook, 1954.
4. Abelson P. Organic constituents of fossils. In: H. S. Ladd (Editor). Treatise on Marine Ecology and Paleocology. 2 Geol. Soc. Am., Mem., 67, 1957.
5. Abelson P. Geochemistry of Organic Substances. In: Researches in Geochemistry. Ed. by P. H. Abelson. New York, Wiley, 1959.
6. Abelson P., Hoering T. Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., vol. 47, 1961.
7. Abelson P., Hoering T. Volatile hydrocarbons from low-temperature heating of sediments. Geol. Soc. Am. Bull., Abstr., 1963.
8. Abelson P. and oth. Fatty acids in sedimentary rocks. In: Advances in Organic Geochemistry. Ed. by U. Colombo and G. D. Hobson. London, Pergamon, 1963.
9. Baker E. A hypothesis concerning the accumulation of sediment hydrocarbons to form crude oils. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 19, 1960.
10. Barghoorn E. Degradation of plant remains in organic sediments. Botan. Museum Leaflets, Harvard Univ., vol. 14, 1949.
11. Blumer M. Porphyrinfarbstoffe und Porphyrin — Metallkomplexe in schweizerischen Bitumina. Helv. Chim. Acta, vol. 33, 1950.
12. Blumer M., Omen G. Fossil porphyrins, uncomplexed chlorins in a Triassic sediment. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 25, 1961.
13. Bray E., Evans E. Distribution of n-paraffins as a clue to the recognition of source beds. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 22, 1961.
14. Breger I. Diagnosis of metabolites and a discussion of the origin of petroleum hydrocarbons. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 19, 1960.
15. Calvin M. Chemical Evolution. 1. From Molecule to Microbe. 2. The Origin of Life on Earth and Elsewhere. Condon Lectures, Univ. of Oregon Press, Portland, Ore., 1961.
16. Cooper J. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. Nature, vol. 193, 1961.
17. Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 12, 1957.
18. Day W., Erdman J. Ionene: a thermal degradation product of  $\beta$ -carotene. Science, vol. 141, 1963.
19. Degens E. Genetic relationships between the organic matter in meteorites and sediments. Nature, vol. 202, 1964.
20. Degens E. Introduction to Geochemistry of Sediments. Englewood Cliffs, N. J., Prentice Hall, 1965.

21. Degens E., Bajor M. Die Verteilung von Aminosäuren in bituminösen Sedimenten und ihre Bedeutung für die Kohlen- und Erdölgeologie. Glückauf, Nr. 96, 1960.
22. Degens E., Bajor M. Amino acids and sugars in the Bruderheim and Murray meteorite. Naturwissenschaften, Nr. 49, 1962.
23. Degens E., Hunt J. Thermal stability of amino acids in humic acids and kerogens. Intern. Meeting Org. Geochem. Paris, 1964.
24. Dunning H. and oth. Properties of porphyrins in petroleum. Ind. Eng Chem., vol. 46, 1954.
25. Dunton M., Hunt J. Distribution of low molecular weight hydrocarbons in recent and ancient sediments. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, vol. 46, 1962.
26. Eckelman W. Implications of carbon isotopic composition of total organic carbon of some Recent sediments and ancient oils. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, vol. 46, 1962.
27. Emery K., Rittenberg S. Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, vol. 36, 1952.
28. Forsman J., Hunt J. Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 15, 1958.
29. Francis W. Coal, its Formation and Composition. London, Arnold, 1961.
30. Gehman H. Organic matter in limestones. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 26, 1962.
31. Hare P. The Amino Acid Composition of the Organic Matrix of Some Recent and Fossil Shells of Some West Coast Species of Mytilus. Thesis, Calif. Inst. Technol., Div. Geol. Sci. Pasadena, Calif., 1962.
32. Hodgson G., Hitchon B. Primary degradation of chlorophyll under simulated petroleum source rock sedimentation conditions. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, vol. 43, 1959.
33. Hodgson G. Petroleum pigments from Recent freshwater sediments. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 19, 1960.
34. Hunt J. Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 22, 1961.
35. Hunt J. Some Observations on Organic Matter in Sediments Paper presented at the Oil Scientific Session «25 Years Hungarian Oil», 1962, Budapest, 1962.
36. Kononova M. M. Soil Organic Matter. Its Nature, its Role in Soil Formation and in Soil Fertility. New York, Pergamon Press, 1961.
37. Krejci-Graf K. Mikronaphtha und die Entstehung des Erdöls. Mitt. Geol. Ges. Wien. Nr. 53, 1960.
38. Krejci-Graf K., Wickman F. Ein geochemisches Profil durch den Lias alpha (zur Frage der Entstehung des Erdöls). Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 18, 1960.
39. Landergrén S. On the relative abundance of the stable carbon, isotopes in marine sediments Deep - Sea Res., vol. 1, 1954.
40. Lindblom G. The distribution of major organic nutrients in marine sediments. In: Symposium on Marine Microbiology. Ed. by C. H. Oppenheimer. Springfield, Ill., Thomas, 1963.
41. Lindblom G., Lupton M. Microbial aspects of organic geochemistry. Develop. Ind. Microbiol., 2, 1961.
42. Lipman C. The discovery of living micro - organisms in ancient rocks. Science, 68, 1928.
43. Meinschein G. Significance of hydrocarbons in sediments and petroleum. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 22, 1961.
44. Meinschein G. Hydrocarbons in the Orgueil meteorite. Proc. Lunar Planetary Exploration Coll., vol. 2, 1961.
45. Meinschein G. Origin of petroleum. In: Italian Encyclopedia of Petroleum and Natural Gas. Rome, University of Rome, 1964.
46. Mulik J., Erdman J. Genesis of hydrocarbons of lowmolecular weight in organic-rich aquatic systems. Science, vol. 141, 1963.

47. Park R., Dunning H. Stable carbon isotope studies of crude oils and their porphyrin aggregates. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, 1961.
48. Park R., Epstein S. Metabolic fractionation of  $C^{13}$  and  $C^{12}$  in plants. *Plant Physiol.*, vol. 36, 1961.
49. Park R., Epstein S. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 21, 1961.
50. Rittenberg S. and oth. Biogeochemistry of sediments in Experimental Mohole. *J. Sediment. Petrol.*, vol. 33, 1963.
51. Rossini F. Hydrocarbons in petroleum. *J. Chem. Educ.*, vol. 37, 1960.
52. Sellers G. Thermal degradation studies of humic acids and recent marine sediments. (In preparation), 1965.
53. Silverman S. Carbon isotope geochemistry of petroleum and other natural organic materials. Oil Sci. Session, Budapest, 1962—25 Years Hungarian Oil, 1962.
54. Silverman S. Investigations of petroleum origin and evolution mechanisms by carbon isotope studies. In: *Isotopic and Cosmic Chemistry. Amsterdam, North — Holland*, 1965.
55. Silverman S. Carbon isotopic evidence for mechanisms of petroleum maturation. *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, vol. 44, 1967.
56. Silverman S., Epstein S. Carbon isotopic compositions of petroleum and other sedimentary organic materials. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists*, vol. 42, 1958.
57. Teichmüller M., Teichmüller R. Diagenesis of coal (coalification). In: *The Diagenesis of Sediments*. Ed. by G. Larsen and G. V. Chilingar. Amsterdam, Elsevier, 1967.
58. Treibs A. Chlorophyll- und Häminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphalten. Ein Beitrag zur Entstehung des Erdöls. *Ann. Chem. Liebigs*, vol. 510, 1934.
59. Vassoevich N. B. Probleme der Erdölgenese. *Z. Angew. Geol.*, Nr. 4, 1958.
60. Zobell E. Geochemical aspects of the microbial modification of carbon and its compounds. In: *Advances in Organic Geochemistry*. Ed. by U. Colombo. London, Pergamon Press, 1963.

*Дж. Брукс, Дж. Смит*

## ДИАГЕНЕЗ И КАТАГЕНЕЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЛИПИДОВ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ УГЛЯ, НЕФТИ И ПРИРОДНОГО ГАЗА <sup>1</sup>

Воски присутствуют в большинстве растений, особенно на поверхности листьев, где они, по-видимому, служат ингибиторами, препятствуя удалению влаги из клеток тканей. Наиболее распространенными компонентами восков являются n-алкиловые эфиры n-алкановых кислот, хотя наряду с нормальными и изоуглеводородами, углеводородами с сильно разветвленной цепью и циклическими в них присутствуют обычно и другие типы эфиров и кетонов [10]. Самыми устойчивыми к деградации на ранних стадиях изменения растительных остатков являются защитные оболочки и кутикулы; в особых условиях, возможно, происходит гидролиз и окисление

<sup>1</sup> Brooks J., Smith J. The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. *J. Changes in the n-paraffin hydrocarbons. Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 31, No. 12, 1967.

полисахаридов и лигнина, следствием чего является концентрация более устойчивых компонентов и образование в итоге месторождений углей с большим содержанием пылицы, пирописсита или других богатых воском углей, содержащих сравнительно небольшие количества обычных гуминовых веществ. В таких углях концентрация воска может оказаться достаточно высокой для извлечения его в промышленных масштабах (монтан-воск). Петрографическими исследованиями в каменных углях установлено наличие морфологически различных растительных остатков, особенно в кеннелевых и дюреновых углях, но скопления воска в них встречаются редко.

Углефикация (или карбонизация — *Ред.*) обычно рассматривается как непрерывный процесс, при котором химические изменения зависят от времени, глубины погребения и температуры. Результатом углефикации является увеличение содержания углерода и образование в качестве конечного продукта микрокристаллического графита (G. Taylor, 1967 г.). Подобным же образом в широких пределах меняется степень созревания нефти; более высокое содержание низкокипящих УВ указывает на более глубокие изменения в метаморфической (катагенетической. — *Ред.*) гамме, одним из конечных продуктов которой является метан.

В некоторых случаях залежи нефти и угля обнаруживают фактически в одном и том же осадочном (осадочно-породном. — *Ред.*) бассейне, однако если только нефть не мигрировала из других материнских пород, то, вероятно, ее следы можно встретить в тех зонах, где степень метаморфизма (катагенеза. — *Ред.*) угля не превысила определенной стадии [14]. Например, экономически выгодные для разработки залежи нефти в Нижнесаксонском бассейне связаны только с осадочными породами, в которых присутствуют угли от бурых до углей марки Д и переходных к Г. В этих типах углей содержится от 68 до 80% углерода (на сухую беззольную массу). В осадочных породах того же самого бассейна, содержащих угли более высокой степени метаморфизма, не обнаружено крупных залежей нефти. Однако установлено, что коллекторы природного газа находятся там, где сопутствующие угли соответствуют по степени метаморфизма углям марки Г и переходным от Г к Ж. Содержание углерода в таких углях колеблется от 80 до 84% (на сухую беззольную массу).

Характер ранних геохимических изменений в осадочных породах нетрудно установить на основании изучения химических и физических свойств углей. Такие свойства, как влажность, выход летучих веществ, или (точнее) содержание углерода, а также отражательная способность витринита — основного петрографического компонента углей [2] постепенно и закономерно изменяются вместе с изменением степени местного или регионального метаморфизма (катагенеза. — *Ред.*), который сопровождается менее существенными превращениями минерального состава глинистых пород.

В этой статье представлены результаты исследования изменений в составе УВ и других идентифицируемых компонентов, экстраги-

рованных из целого ряда углей с возрастающей степенью метаморфизма (катагенетического преобразования. — *Ред.*); целью исследования было определение возможного способа образования твердых горючих ископаемых из растительных источников.

Уже давно принято считать, что воски и липиды<sup>1</sup> из наземных растений или морских организмов являются веществами, из которых в результате геохимических изменений образовались нефтяные углеводороды. Твердо установлено наземное (*terrestrial*) (не морское)<sup>2</sup> происхождение многих залежей нефти [15], [6], [12]). В некоторых случаях оказалось возможным отнести к материнским породам углистые сланцы и отложения, содержащие угли в нефти, в которых находились во взвешенном состоянии споры и пыльца ископаемых растений. Неморское происхождение некоторых нефтяных УВ установил Н. Стивенс [13], заметивший, что алканы, экстрагированные из морского планктона, не характеризуются преобладанием молекул с нечетным числом атомов углерода; напротив, в *n*-алканах, экстрагированных из морских илов, по сравнению с теми же *n*-алканами из почвенного слоя (и из живых растений [3]) отмечено существенное преобладание молекул *нонакозана* — единственного и наиболее распространенного алкана с нечетным числом атомов углерода ( $C_{29}$ ). Возможно, по крайней мере в некоторых случаях, что одни и те же растения были предшественниками как угля, так и нефти в зависимости от условий, при которых происходили биохимические и ранние геохимические изменения. Считается, что бурый уголь образовался на суше в болотных условиях, а образование нефти из растений, по-видимому, происходило в результате их разложения в пресной или морской воде. Разложение растений, произрастающих на морском побережье, обычно происходит на суше, в результате сначала образуется торф, а затем — бурый уголь. Растительный материал, переносимый водой и ветром и состоящий из более мелких фрагментов, главным образом, листьев, в которых держится больше липидов, чем в остальных частях растений, может достичь озера или океана и разлагаться там, образуя озерные и морские отложения; этот тип осадочной породы часто является источником нефти (утверждение более чем спорное. — *Ред.*).

<sup>1</sup> При широком понимании термина липиды, принятом многими биохимиками, например, Д. Дэвисом, Дж. Джованелли и Т. Рисом (см. «Биохимия растений». М., изд-во «Мир», 1966), воски составляют одну из групп веществ, входящих в состав липидов. С. О. Гребинский относит воски даже к «истинным липидам» («Биохимия растений». Изд. Львовского ун-та, 1967). В этих случаях нельзя соединять союзом «и» понятия «липиды» и «воски» (как не следует писать, хотя это часто делается, «нефти и битумы»). Выражение «липиды и воски» допустимо лишь при узком понимании термина «липиды» (только как жиры). В этом случае воски относят к липоидам. — *Ред.*

<sup>2</sup> Авторы используют неудачный термин «*terrestrial*», означающий, если следовать словарю Вебстера, «наземный» (в противоположность водному). Однако наземные несубаквальные отложения не могут быть источником нефти. Поэтому следует понимать слово «*terrestrial*» шире, как «континентальный», полагая, что речь идет о континентальных водоемах (озерах). — *Ред.*

Таким образом, на площади прогибания мог образоваться осадочный бассейн, в котором, по крайней мере на ранних стадиях геохимических изменений, могли образоваться залежи как угля, так и нефти, возникшие из одного и того же растительного материала.

### ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА *n*-АЛКАНОВ

В таблице приведены элементный состав и геологический возраст исследованных образцов. Образцы каменных углей представлены чистыми разностями витрена; остальной материал — штуфной (кроме отобранных вручную образцов углей с большим содержанием пылицы из месторождений Ялури и Морвелл и ископаемой древесины (из месторождения Ялури). Были исследованы также и другие георганогенные (geoorganic) материалы: тасманит (споровый уголь), куронгит из водорослевых лагунных отложений Куронга (Южная Австралия) и два образца торбанита, состоящих, главным образом, из фоссилезированных водорослей.

Все образцы были измельчены до размера частиц, проходящих через отверстия сита 200 (по британскому стандарту); затем навески по 100 г экстрагировались смесью хлороформа и этанола (90 : 10; 500 мл). После фильтрования полученные растворы выпаривались на водяной бане под вакуумом, а остатки снова экстрагировались кипящим петролейным эфиром (40—60° С). Затем растворы вновь отфильтровывались и выпаривались, а экстракты, полученные таким образом, растворялись в кипящем ацетоне и дважды кристаллизовались из этого растворителя путем охлаждения его до —10° С. Воски, которые иногда содержали эфиры и *n*-алканы, в итоге очищались на флоризиле (трисиликате магния) в хроматографической колонке петролейным эфиром, который использовался в качестве элюанта. В каждом случае собиралась первая (бесцветная и нефлюоресцирующая) фракция, из которой после выпаривания получались белые воскообразные твердые вещества.

Нефть из месторождения Муни разделяли на фракции непосредственно в хроматографической колонке на флоризиле; при этом собиралась только первая нефлюоресцирующая фракция.

Угли не подвергались глубокой экстракции; самый высокий выход *n*-алканов был установлен для образца угля из месторождения Мюя — 0,078%, а самый низкий — для образца из месторождения Кэллайд — 0,007%.

Были также проанализированы некоторые фракции от последующей экстракции угля, элюированные после колонки с флоризилом, а также вещество, оставшееся в растворе после кристаллизации в ацетоне. Идентифицировались УВ с разветвленной цепью и изопреноидные, эфирные воски и ароматические УВ.

В каждом случае методом газовой хроматографии определялось распределение *n*-алканов среди углеводородов с  $C_{23} \div C_{33}$ ; при этом применялись пламенный ионизационный детектор и колонка длиной 4 м с внутренним диаметром 2 мм, содержащая 5%-ный силиконовый каучук (на хромосорбе G), при температуре 275° С.

**Элементный состав (в % на сухую беззольную массу)  
и геологический возраст исследованных образцов**

Месторождение (местонахождение)	Геологический возраст	C	H	N	S	O (по раз- ности)	k [HЧ/Ч]
<b>У г л и</b>							
Ялурн (Виктория) *	Третичный	66,6	4,7	0,3	0,2	28,2	15,3
Морвелл (Виктория) **	»	69,2	5,1	0,6	0,4	24,7	8,3
Ялурн Северный (Викто- рия)	»	71,4	4,9	0,6	0,1	23,0	10,2
Морвелл (Виктория)	»	72,3	4,7	0,7	1,4	20,9	3,5
Ялурн (Виктория) **	»	72,5	7,3	0,4	0,1	19,7	6,8
Лей Крик (Южная Афри- ка)	Триас	73,2	3,7	1,2	0,3	21,6	2,03
Мюя (Западная Африка)	Пермь	75,2	4,2	1,4	0,7	19,5	1,35
Кэллайд (Квинсленд)	Триас	78,1	4,9	1,2	0,2	15,6	1,50
Уоллун (Квинсленд)	Юра	81,0	6,3	1,2	0,5	11,0	1,55
Грета (Новый Южный Уэльс)	Пермь	83,4	6,2	2,1	0,7	7,6	1,35 ***
Ипсвич (Квинсленд)	Триас	84,6	5,6	1,4	0,3	8,1	1,38
Стикс Ривер (Квинсленд)	Мел	84,8	5,0	1,4	0,4	8,4	1,16
Ипсвич (Квинсленд)	Триас	85,2	5,6	1,4	0,3	7,5	1,33
Беррат (Квинсленд)	Мел	86,4	5,4	1,7	0,5	6,0	1,15
Ипсвич (Квинсленд)	Триас	87,1	5,6	1,9	0,4	5,0	1,16
Стоктон (Новая Зелан- дия)	Третичный	87,3	5,8	1,2	0,5	5,2	0,96
Балли (Новый Южный Уэльс)	Пермь	89,5	5,3	1,7	0,5	3,0	1,12 ****
Баралага (Квинсленд)	»	95,7	1,0	1,1	0,2	2,0	1,11
Другие образцы Куронгит (Южная Афри- ка) *****	Современный	79,7	12,0	0,7	0,1	7,5	1,27
Тасманит (Тасмания)	Пермь	82,7	10,7	—	6,6	—	0,92
Торбанит «А» (Новый Юж- ный Уэльс)	»	83,4	8,9	1,3	2,4	4,0	1,36
Торбанит «В» (Новый Юж- ный Уэльс)	»	—	—	—	—	—	1,11
Нефть (Квинсленд)	Юра	—	—	—	—	—	1,06

\* Окаменелая древесина.

\*\* Угли с большим содержанием пылицы.

\*\*\* Среднее значение (1,32 и 1,38).

\*\*\*\* Среднее значение (1,12 и 1,13).

\*\*\*\*\* Данные Р. Тиссена [15].

Коэффициент  $k$ , указывающий на относительную распространенность нечетных алканов по сравнению с четными, был рассчитан по формуле Е. Брея и Е. Эвансу [1]

$$k = [\text{HЧ/Ч}] = \frac{(C_{25} \div C_{33} + C_{23} \div C_{31})_{\text{HЧ}}}{2(C_{24} \div C_{32})_{\text{Ч}}}, \%$$

Распределение *n*-алкановых углеводородов  $C_{23} \div C_{33}$  в углях месторождений Ялури и Морвелл (характеризуются самым низким содержанием углерода) аналогично распределению *n*-алканов в восках живых растений; в каждом из образцов фракции представлена преимущественно двумя *n*-алкановыми углеводородами с 29 и 31 атомом углерода в молекуле; максимальное значение *k* превышает 15 (рис. 1). С возрастанием степени метаморфизма (катагенетического преобразования. — *Ред.*) в распределении алкановых УВ происходят постепенные изменения; с уменьшением *k* количество *n*-алкана  $C_{23}$  по сравнению с алканами  $C_{29}$  и  $C_{31}$  возрастает (рис. 2) до тех пор, пока в углях самой высокой степени метаморфизма (углефикации)  $C_{23}$  не становится преобладающим. Наибольшая скорость изменения распределения УВ отмечена в интервале от мягкого бурого до угля марки Д ( $D_1 - D_2$ ); однако эти изменения все еще фиксируются в углях Д и ДГ по мере увеличения степени углефикации (рис. 1).

Как было отмечено В. Ховеном и др. [16] в нефти из месторождения Муни (Квинсленд) (рис. 2), образовавшейся из неморских растений [6], обнаружено очень незначительное количество нечетных алканов, а распределение *n*-алканов носит такой же характер, как в высокометаморфизованном угле из месторождения Балли, т. е. в том и другом случае преобладает алкан  $C_{21}$ .

На рис. 1 графически представлена зависимость между составом восков и содержанием углерода в витрините гуминовых веществ. Воски, экстрагированные из других (неугольных) образцов (куронгита, тасманита, торбанитов и нефти из месторождения Муни), не были использованы при построении графика, поскольку в этих богатых водородом соединениях указанные петрографические компоненты почти полностью отсутствуют. Значения *k* для этих образцов приведены в таблице. Заслуживает внимания тот факт, что алканы, экстрагированные из куронгита, который отложился на протяжении исторического времени (т. е. геологически совсем недавно. — *Ред.*), характеризуются лишь незначительными колебаниями отношения концентраций нечетных и четных молекул, а *n*-алкан  $C_{25}$  явно преобладает среди других. Этот факт, вместе с данными Н. Стивенса [13], который отметил, что алканы, экстрагированные из образца

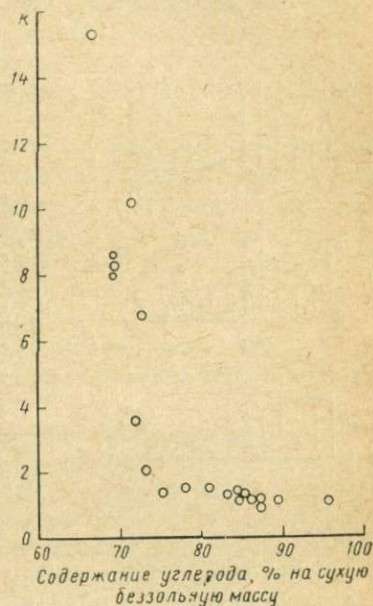


Рис. 1. Изменение соотношения концентраций нечетных [НЧ] и четных [Ч] *n*-алканов в процессе углефикации.



ние концентраций нечетных и четных  $n$ -алканов колеблется в пределах 5,5—2,5 в современных осадках и 1,0—2,5 в палеозойских отложениях. Для нефтей почти не отмечается преобладания алкановых углеводородов с нечетным числом атомов углерода в молекулах. Е. Брей и Е. Эванс предположили, что изменения, происшедшие в восках из морских осадков, вызваны смешиванием первичных углеводородов с другими углеводородами, похожими на нефтяные, которые либо образовались на месте (*in situ*), либо мигрировали из других осадочных пород. Пока не найдено объяснения причины образования четных алкановых углеводородов, которые как бы разбавляли углеводороды с нечетным числом атомов углерода в молекуле при подавляющем преобладании нечетных алканов в палеозойских глинистых породах и в нефти.

Недавно Р. Мартин и его коллеги [9] установили, что лишь немногие нефти из числа высокопарафиновых характеризуются преобладанием нечетных  $n$ -алканов. Эти авторы утверждают, что преобладание алканов с нечетным числом атомов углерода (в пределах  $C_{11}$ — $C_{19}$  в нефтях из ордовикской и девонской формаций, обусловлено образованием этих алканов через алифатические кислоты из жиров, тогда как УВ с более длинной цепью в интервале  $C_{20}$ — $C_{30}$ , обнаруженные в нефти из эоценовых материнских пород, могли возникнуть из жирных кислот с длинной цепью, входивших в состав восков.

Р. Робинсон [11] предположил, что нефтяные залежи образовались из первичных (*primordial*) УВ (для которых не отмечено преобладания нечетных молекул), возникших в результате каталитического дегидрирования продуктов неорганического происхождения по процессу Фишера-Тропша; под воздействием других геохимических процессов они видоизменились и позднее смешались с биогенными УВ.

Данные настоящего исследования позволяют считать, что распределение  $n$ -алканов, экстрагированных из углей, отобранных в осадочных породах от третичного до пермского возраста, является функцией метаморфизма (катагенеза. — *Ред.*), а не геологического возраста. Например, ископаемая древесина из месторождения Ялури ( $k = 15,3$ ) и витрен из месторождения Стоктон (Новая Зеландия) по возрасту относятся к третичному периоду, а угли из месторождения Лей Крик ( $k = 2,03$ ) и Ипсвич ( $k = 1,16 \div 1,38$ ) — к триасу, но в каждой группе одного и того же геологического возраста распределение  $n$ -алканов существенно различное. Прогрессивное и регулярное изменение в соотношениях алканов, которые отчетливо проявляются в виде графической зависимости между величиной  $k$  и содержанием углерода в угле, показывают, что преобразование УВ является частью процесса углефикации и результатом химических реакций, происходивших внутри угольного пласта. В основных петрографических компонентах угля — витрините, фюзините и экзините — эти реакции обнаруживаются в постепенной потере кислородных групп и неароматических структур по мере повышения степени метаморфизма (катагенетического преобразования. — *Ред.*).

Маловероятным было бы существование такой закономерности, если бы в высокометаморфизованных углях первичные парафиновые углеводороды были разбавлены другими УВ, образовавшимися вне угольных пластов. Постепенное уменьшение среднего молекулярного веса и снижение отношения содержания нечетных УВ к содержанию четных свидетельствуют об образовании первичных парафиновых углеводородов в пласте *in situ*, за счет вещества растений. Этому процессу могут также содействовать гидролиз и другие реакции, претерпеваемые эфирными компонентами, которые составляют большую часть экстрактов петролейного эфира из углей самой низкой степени метаморфизма (катагенеза). Гидролиз и фракционирование показали, что в этих компонентах присутствуют жирные кислоты и спирты с четным числом атомов углерода в молекуле (J. Brooks, J. Smith, 1967 г.).

Дж. Брукс и др. (J. Brooks and oth., 1967 г.) установили, что жидкие алканы, как, например, *n*-гептан, при нагревании с водой под давлением в присутствии катализаторов или даже без них легко превращаются в насыщенные газообразные и низкомолекулярные УВ с образованием также двуокиси углерода. Эта экспериментальная реакция была кратковременной и протекала при температуре 450° С. В осадочных формациях, содержащих угли или нефть, такие температуры никогда не достигались при отсутствии магматических интрузий, однако подобный процесс мог широко протекать в геологическое время при температуре ниже 100° С, особенно если минеральные составляющие органических осадков обладали некоторой каталитической активностью. Таким образом, взаимодействуя с водой, тяжелые парафиновые и эфирно-восковые компоненты в низкометаморфизованных (не подвергавшихся сколько-нибудь сильному катагенезу. — *Ред.*) углях или современных морских осадках могли постепенно превратиться в более легкие *n*-алканы, присутствующие в высокометаморфизованных углях (сильно карбонизированных. — *Ред.*) и в нефтеносных отложениях.

Мы попытались определить, происходят ли изменения в углях с увеличением глубины в отдельном осадочном бассейне, поскольку глубина погребения и геохимические градиенты считаются главными факторами метаморфизма (катагенеза. — *Ред.*) углей, по крайней мере до антрацитової стадии. Несмотря на отсутствие данных по полному разрезу глубокой скважины, нам удалось обнаружить определенные различия в распределении УВ из образцов месторождения Таранаки (Новая Зеландия), отобранных на глубинах 3252,2 м ( $k = 1,85$ ) и 3782 м ( $k = 1,69$ ); образцы с большей глубины характеризуются меньшей величиной  $k$ . Этого и следовало ожидать, так как для углей данного района с увеличением глубины погребения замечено постепенное увеличение содержания углерода [4].

Если, как предполагала М. Тайхмюллер [14] и другие исследователи, например Д. Уайт [17], между степенью метаморфизма угля и скоплениями нефти в осадочном бассейне существует некоторая связь, то определение коэффициента  $k$  для алканов в породах может

оказаться полезным для установления нефтематеринских пород. Для углей, которые, как можно предположить по степени их углефицированности, связаны с залежами нефти (содержание С составляет 60—80%, или до 65% связанного углерода), значения коэффициента  $k$  для сопутствующих  $n$ -алканов изменяются от 15 до 1,5. Тогда осадочные породы, являющиеся потенциальными нефтематеринскими породами, возможно, содержат алканы со значениями  $k$ , в пределах 15—1,5.

Залежи природного газа без нефти, по-видимому, можно обнаружить в нефтематеринских осадках, где величина  $k$  для углеводородов составляет 1,5—1,2, а содержание углерода в сопутствующих углях равно 80—84% (при условии, что в данные отложения не мигрировали УВ из других источников).

В предыдущих исследованиях по идентификации компонентов ископаемого ОВ геологи и геохимики только пытались установить различия между УВ осадочных пород из разных источников, с разными геологическим возрастом и условиями осаждения. Все УВ осадочных пород в большей или меньшей степени подвергались геохимическим изменениям, соответствовавшим преобразованию углей. В свою очередь, эти преобразования зависят от максимальной глубины погребения осадка и величин геотермических градиентов. Указанные диа- и катагенетические изменения (по крайней мере, в послепермское время) затушевывают влияние возраста; в таблице угли расположены в порядке возрастания степени метаморфизма (катагенеза. — *Ред.*), что в большинстве случаев соответствует обратному порядку геологического возраста от перми до эоцена.

Для  $n$ -алканов, находившихся в экстрактах из карбонатных докембрийских осадочных пород, не наблюдалось никакого изменения в соответствии молекул с нечетным и четным числом атомов углерода [7]; однако в аналогичных по возрасту глинистых породах метаморфические (катагенетические. — *Ред.*) изменения почти всегда бывают настолько заметными, что их невозможно игнорировать. Несмотря на возможность возникновения этих изменений в более раннее время, распределение в глинистых породах алканов является характерным, по крайней мере, с пермского периода, когда УВ образовывались из неморской фауны и флоры. (Эти высказывания авторов проблематичны. — *Ред.*)

Среди  $n$ -алканов из морских организмов, в сущности, не наблюдается преобладание молекул с нечетным числом атомов углерода. Однако тип распределения этих углеводородов в осадочных породах не обязательно указывает на их морской или водорослевой источник, если ОВ претерпело существенные геохимические изменения.

#### ОТ РЕДАКТОРА

Наибольший интерес в статье представляют новые данные о содержании четных (Ч) и нечетных (НЧ)  $n$ -алканов (имеется в виду число атомов углерода в молекуле) в синбитумоидах углей различного

возраста и различной степени углефицированности (катагенетической преобразованности).

Важное значение имеет установление однотипности изменения величины  $k = \text{HЧ/Ч}$  для  $n$ -алканов из синбитумоидов углей и рассеянного органического вещества (ОВ). Это лишний раз подтверждает принципиальное единство, однотипность процесса фоссилизации или углефикации ОВ независимо от степени его концентрации и лишний раз опровергает домыслы неоргаников (сторонников абиогенного синтеза нефти) о якобы аллохтонной природе рассеянных в породах углеводородов.

К сожалению, статья австралийских геохимиков Дж. Брукса и Дж. Смита много теряет из-за отсутствия информации о выходе летучих из углей ( $V^T$ ), об оптических свойствах витринита, в частности, об его отражательной способности ( $R^o$ ,  $R^a$ ). Нет также данных о выходе битумоида из углей и о содержании  $n$ -алканов в ОВ и битумоидах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брау Е., Эванс Е. Distribution of  $n$ -paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, No 2, 1961.
2. Браун Н. and oth. Variations in the properties of vitrinite in isometamorphic coal. *Fuel*, vol. 43, 1964.
3. Еглингтон Г. and oth. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves. *Nature*, vol. 193, 1962.
4. Элпхик Дж., Суггате Р. Depth/rank relations of highvolatile bituminous coals. *New Zealand J. Geol. Geophys.*, vol. 7. 1964.
5. Хедберг Н. Geological aspects of origin of petroleum. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 48, 1964.
6. Jersey N. De Plant microfossils in some Queensland crude oil samples. *Geol. Survey of Queensland. Publ. No. 329*, 1965.
7. Джонс Р. and oth. The organic geochemistry of ancient sediments. II. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 30, 1966.
8. Коонс С.  $n$ -Alkane distribution in marine organisms; possible significance to petroleum origin. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 49, 1965.
9. Мартин Р. and oth. Distribution of  $n$ -paraffins in crude oils and their implications to the origin of petroleum. *Nature*, vol. 199, 1963.
10. Мазлиак П. Les cires des végétaux supérieurs. *Ann. Biol. Clin. (Paris)*, vol. 4, 1963.
11. Робинсон Р. Duplex origin of petroleum. *Nature*, vol. 199, 1963.
12. Силверман С., Эпштейн С. Carbon isotopic compositions of petroleum and other sedimentary organic materials. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 42, 1958.
13. Стивенс Н. Origin of petroleum. A review. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 40, 1956.
14. Теичмüller М. Metamorphisme du charbon et prospection du pétrole. *Rev. Ind. Minérale. Spec. Issue*, vol. 99, 1958.
15. Тиессен Р. Origin of boghead coals: U. S. Geological Survey Professional Paper, vol. 132, 1925.
16. Ван Хоeven В. and oth. Hydrocarbons from Australian oil, 200 years old. *Nature*, vol. 211, 1966.
17. Уайт Д. Metamorphism of organic sediments and derived oils., *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 19, 1935.

ХИМИЧЕСКИЕ ИСКОПАЕМЫЕ (ХЕМОФОССИЛИИ) <sup>1</sup>

Наше знакомство с животными, которые жили 150 млн. лет тому назад, — заслуга палеонтологов, которые смогли восстановить скелеты вымерших животных по окаменелым костям, сохранившимся в древних осадочных отложениях. Современные химические исследования показывают, что очень незначительное количество органического вещества (углеродистого. — *Ред.*) — остатка первоначальных углеродсодержащих химических компонентов мягких частей животных — все еще присутствует в некоторых окаменелых и древних осадочных отложениях любого возраста, вплоть до миллиардов лет. Поэтому химики-органики и геологи объединили свои усилия для поисков «хемофоссилий», или окаменелостей (биоорганических ископаемых окаменелостей. — *Ред.*) — органических молекул, которые остались почти неизменившимися или мало изменились по сравнению с первоначальной структурой, когда они были частью организмов задолго до их исчезновения с лица Земли <sup>2</sup>.

При исследовании такого рода ископаемые молекулы могут быть выделены и определены даже в том случае, когда организм полностью распался и органические молекулы рассеялись в окружающем веществе. Фактически термин «биологический индикатор» (biological marker) <sup>3</sup> в настоящее время применяется для обозначения органических веществ с ярко выраженной сопротивляемостью химическому изменению, молекулярная структура которых свидетельствует о том, что они могли образоваться в значительном количестве только в результате биологических процессов. Такие устойчивые вещества можно уподобить твердым частям организмов, которые обычно остаются после того, как мягкие части разрушились. Так, углеводороды сравнительно устойчивы к химическому и биологическому воздействию.

К сожалению, многие другие биологически важные молекулы, например нуклеиновые кислоты, белки и полисахариды, из-за

<sup>1</sup> G. Eglinton, M. Calvin. Chemical Fossils J. Scientific-American, vol. 216, No. 1, 1967.

<sup>2</sup> Авторы говорят о «chemical fossils», имея в виду ископаемые биомолекулярные структуры. По-видимому, этот английский термин можно переводить как «хемофоссилии», можно также использовать термин «биосема» (множественное число — биосемы), состоящий из двух греческих слов: биос — жизнь и сема — знак, отметка, сигнал. Предпочтительно, однако, раскрыть содержание самого понятия и говорить об ископаемых органических молекулах и (или) ископаемых биомолекулах, хотя бы потому, что с понятием «chemical fossils» связано представление об органическом веществе как в химическом, так и в биологическом смысле; иными словами, имеется в виду биоорганическое (каллигенное) вещество, представляющее собой углеводороды или производные углеводородов. — *Ред.*

<sup>3</sup> Вероятно, лучше говорить о палеобиологическом индикаторе, поскольку не исключена возможность загрязнения древних образцов следами современной жизни. — *Ред.*

наличия множества связей легко гидролизуются или расщепляются, поэтому после гибели организма они быстро разрушаются. Тем не менее, некоторые исследователи приводят сообщения об обнаружении отдельных компонентов белковых молекул (аминокислот и пептидных цепей) и даже самих белковых молекул в некоторых хорошо защищенных от внешних воздействий местах, например между тонкими пластинками кристаллов в ископаемых раковинах и костях (см. P. Abelson «Paleobiochemistry». Scientific American, 1956).

Разумеется, если организм полностью разрушен, то на основании тех ископаемых молекул, которые от него остались, нельзя представить себе, как выглядел сам организм. Однако можно определить класс или даже род организма, в котором эти молекулы образовались. В настоящее время такие умозаключения чрезвычайно проблематичны, потому что они допускают большую неопределенность. Хотя химия живых организмов изучена достаточно широко, биохимики определили основные компоненты пока лишь для нескольких групп живых организмов. Таким образом, исследования в области сравнительной биохимии или хемотаксономии, по существу, параллельны исследованиям в органической геохимии. Пока еще трудно ответить на вопрос, была ли биохимия ископаемых организмов в основном такой же, как биохимия современных организмов. Мало известно о химических изменениях, происшедших с органическими веществами за длительные периоды их погребения в породе или в ископаемой массе.

В нашей работе в Калифорнийском университете в Беркли и в университете Глазго мы пришли к выводу, что наилучшим методом исследования хемофоссилий (ископаемых биоорганических молекул. — *Ред.*) будет анализ геологических образований со, сравнительно простой биологической и геологической историей. Поиски подходящих отложений потребовали сотрудничества геологов и химиков. Уже сейчас получены обнадеживающие результаты.

Органическая химия дала первый сильный толчок развитию наук о Земле в 1936 г., когда немецкий химик А. Трайбс выделил металлосодержащие порфирины из многочисленных нефтей и глинистых пород. Некоторые порфирины — важные биологические пигменты; наиболее известны из них два: хлорофилл — зеленый пигмент растений, и гем — красный пигмент крови. А. Трайбс заключил поэтому, что нефти имеют биогенное происхождение и не могли подвергаться действию высоких температур, так как это вызвало бы разрушение содержащихся в них порфиринов. Однако аппаратура, с помощью которой можно производить быстрое выделение и определение органических веществ (ОВ), присутствующих в нефтях и ископаемых осадках в небольших количествах, появилась лишь в последние десять лет. Для детального исследования очень незначительных количеств этих ОВ потребуются дальнейшее усовершенствование оборудования и разработка новых методов исследования, что в свою очередь даст возможность не только расширить и уточнить знания

о происхождении жизни на Земле, но также и установить, развивалась ли жизнь на других планетах.

Кроме того, хемофоссилии (ископаемые биоорганические молекулы. — *Ред.*) представляют для химиков-органиков новый ряд органических соединений, требующих изучения, которые могут служить геологам в качестве нового средства для характеристики условий на Земле в различные геологические эпохи.

Если бы удалось получить ископаемые органические молекулы какого-то определенного вида организмов, то можно было бы непосредственно связать современную биохимию с органической геохимией. Так, например, можно было бы непосредственно сравнить липиды, или жиры, выделенные из живого организма, с липидами его ископаемого предка. К сожалению, ископаемые липиды и другие вещества, обнаруживаемые в осадках (породах), почти всегда представляют собой химические остатки многих организмов.

Отложение тонкозернистых, способных уплотняться осадков, содержащих минеральные частицы и рассеянное ОВ, происходит в водной среде, в которой ОВ частично может сохраниться; примером служит дно озера или дно реки в дельте. ОВ обычно составляет менее 1% ископаемого осадка. Небольшая часть этого углеродсодержащего вещества, растворимая в органических растворителях (т. е. битумоид. — *Ред.*), представляет собой некоторую долю первоначальных липидов (более или менее измененных) организмов, живших и умерших во время отложения осадка.

Органическое вещество организмов, вероятно, состоит из различных биохимических компонентов в разной пропорции, которые подвергались химическим превращениям во время отложения и уплотнения осадка. Типичными реакциями превращения этих компонентов являются восстановление, т. е. процессы удаления из молекул кислорода и присоединения к ним водорода, и декарбонксилирование, т. е. удаление карбоксильного радикала (COOH). Кроме того, различные активные ненасыщенные соединения (соединения с двойными, тройными и т. п. связями), видимо, соединяются и образуют нерастворимое аморфное вещество, известное как кероген. Другие химические изменения, происходящие на протяжении геологического времени, связаны с изменением температуры вследствие геологических процессов.

Так, многие нефтяники — химики и геологи считают, что нефть образуется в результате прогрессивной деградации ОВ, тонко рассеянного в осадке. Этот распад происходит под действием тепла. ОВ, наиболее сходное по химической структуре с цепями и кольцами углеродных атомов в углеводородах нефти, содержится в липидной фракции организмов. Другой возможный источник углеводородов нефти — сам кероген, вероятно, образующийся из различных органических молекул. При сильном нагревании в лабораторных условиях из него образуются нормальные, изо- и циклоуглеводороды. Хотелось бы также больше знать о роли бактерий на ранних этапах образования осадка. В верхних слоях большинства

свежеотложившихся осадков наблюдается значительная активность бактерий, которая, несомненно, обуславливает изменения первоначально отложившегося ОВ.

В настоящей статье мы концентрируем внимание на выделении ископаемых углеводородов (УВ). Методы исследования позволяли

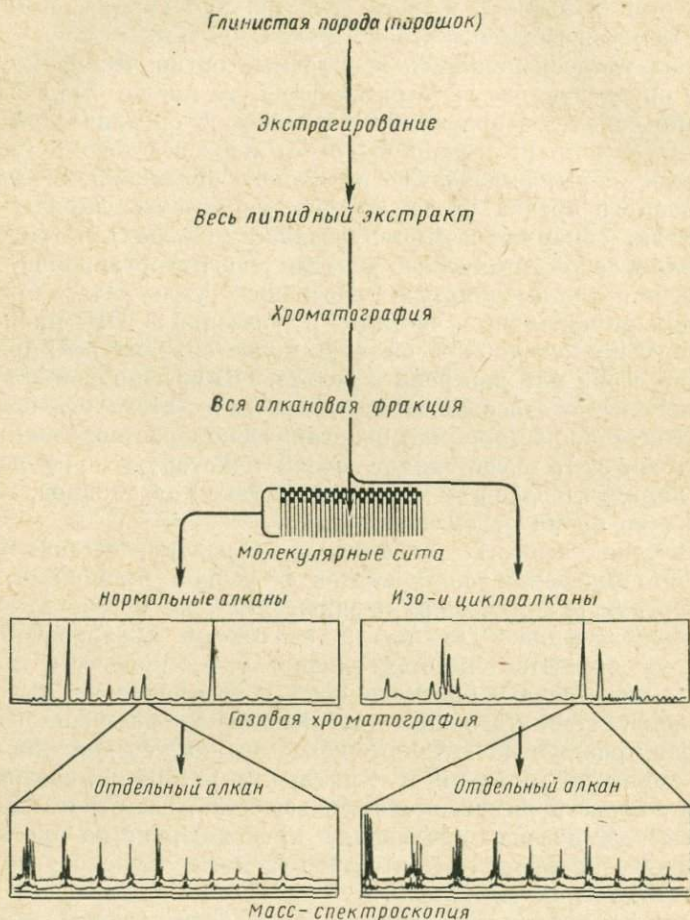


Рис. 1. Анализ хемотрофоссилий (ископаемых биоорганических молекул. — Ред.)

работать с очень незначительными концентрациями веществ, что характерно для большинства пород. Суть общей методики заключается в следующем.

После зачистки внешней поверхности для удаления грубых примесей образец породы обрабатывается растворами и стирается в порошок (рис. 1). Затем бензолом и метиловым спиртом из порошка экстрагируется ОВ (эта часть ОВ в СССР называется битумоидом. —

*Ред.*). Перед этим силикатные и карбонатные минералы породы иногда растворяют фтористоводородной и хлористоводородной кислотами. Полученный органический экстракт (битумоид. — *Ред.*) разделяется на кислую, основную и нейтральную фракции. Вещества этих фракций в случае необходимости превращаются в их производные, что делает возможным разделение их методом хроматографии. Для предварительного разделения применяется хроматографическая колонка, заполненная окисью алюминия или кремнеземом. В зависимости от химической природы веществ в образце они проходят через колонку с различной скоростью и отбираются во фракции по мере их выделения.

На последующих стадиях анализа более тонкое разделение достигается с помощью газожидкостной хроматографии. Этот метод состоит в том, что образец испаряется в струе легкого газа, обычно гелия, и приводится в соприкосновение с жидкостью, которая по-разному улавливает вещества образца. Жидкость можно наносить на неорганический порошок, например на диатомит, или на внутреннюю поверхность капиллярной трубки. Вещества продвигаются по колонке с различной скоростью, в результате при выходе из капиллярной трубки они оказываются разделенными на различные фракции. Температура колонки постепенно повышается, чтобы выделялись все более прочно удерживаемые вещества.

При первоначальном хроматографировании происходит выделение фракций, состоящих из веществ одного класса, например класса насыщенных углеводородов, или алканов. Молекулы алканов могут состоять из неразветвленных цепей углеродных атомов или из цепей, включающих боковые цепочки и кольца. Вещества этих подклассов можно выделить с помощью молекулярных сит — неорганических веществ, обычно алюмосиликатов, с тонкой ячеистой структурой. Мы применяли сито с размером ячеек около  $5 \text{ \AA}$  (или около одной тысячной длины волны зеленого цвета). Молекулы нормальных алканов ( $4,5 \text{ \AA}$ ) могут проникнуть в сито и задержаться в нем, а цепи с боковыми ответвлениями и кольцами слишком велики и поэтому будут отсеиваться.

Нормальные алканы можно выделить из сита для дальнейшего анализа путем растворения его во фтористоводородной кислоте. Молекулы других типов можно улавливать с помощью специальных кристаллических форм мочевины и тиомочевины, в кристаллических решетках которых имеются пустоты диаметром соответственно  $5$  и  $7 \text{ \AA}$ .

Выделенные таким образом группы молекул снова пропускаются через газохроматографические колонки, в которых они разделяются на отдельные виды. Например, типичная хроматограмма нормальных алканов показывает, что молекулы со все большей длиной цепи углеродных атомов выделяются из колонки в правильной последовательности соответственно увеличению температуры их кипения; при этом образуется ряд равномерно расположенных пиков. Вид молекул, вызвавших появление определенного пика, предположи-

тельно можно определить по положению этого пика; для более точного определения нужно собрать хотя бы мизерное количество вещества (часто это количество измеряется в микрограммах) и исследовать его тем или иным аналитическим методом (ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия или ядерный магнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ).

Создана оригинальная конструкция прибора, сочетающего принципы газового хроматографа и масс-спектрометра (рис. 2). Разделенные на хроматографе компоненты попадают прямо в ионизационную камеру масс-спектрометра, где они распадаются на субмолекулярные фрагменты, частота распределения которых по отношению к массе является уникальным свойством для каждого компонента. Подобного рода различные методы анализа помогают установить точную структуру и относительное содержание каждого компонента ОВ, которые могут быть выделены из образца породы.

Почему такие сравнительно простые вещества, как алканы, должны быть предметом геохимического исследования?

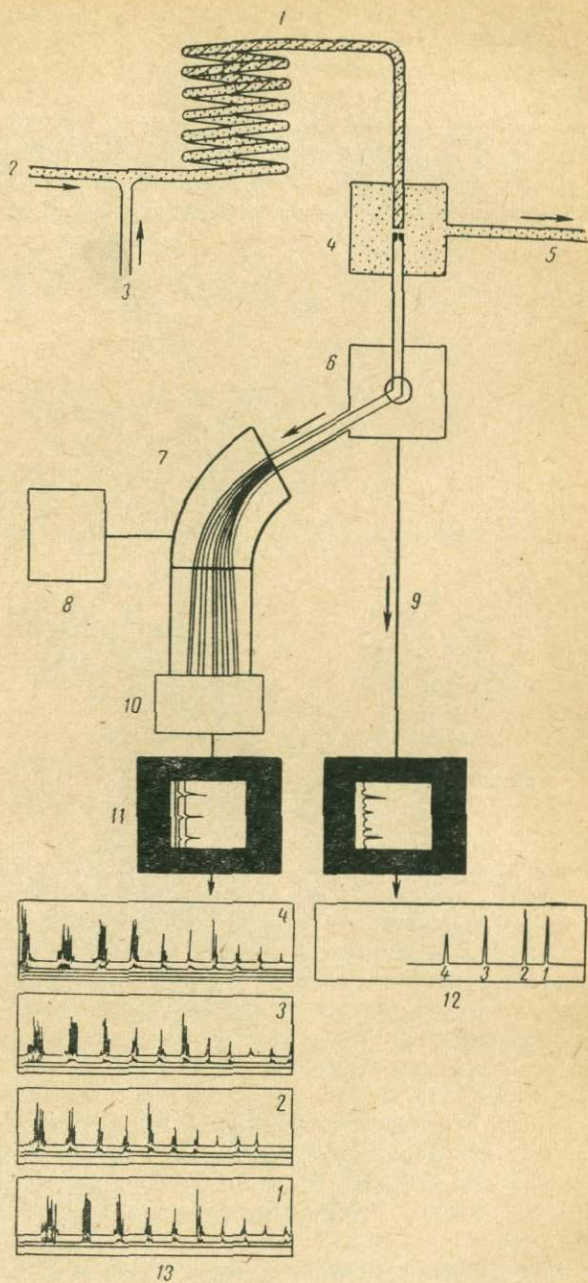
Имеется несколько веских причин. Обычно алканы являются важными компонентами растворимой липидной фракции осадков (пород). Они хорошо сохраняются во времени в геологических условиях, потому что связи атомов углерода и водорода и чисто углеродные связи весьма прочны и не разрушаются под воздействием воды. Кроме того, молекулы алканов несут больше информации, чем об этом можно судить по простоте их строения; даже сравнительно небольшое число атомов углерода и водорода может быть сгруппировано большим числом способов. Например, насыщенный углеводород, состоящий из 19 атомов углерода и 40 атомов водорода, мог бы встречаться примерно в виде 100 000 различных структурных форм, которые нелегко переходят одна в другую.

Анализ ископаемых осадков уже показал, что в некоторых случаях они содержат алканы, явно родственные углеродным соединениям с длинной цепью в липидах современных организмов (рис. 3). Изображенные на рис. 3 молекулы, рядом со структурными формулами которых проставлена буква А, столь близки хорошо известным биологическим молекулам, что они особенно важны для подтверждения существования древней жизни. Обычно находят ряд веществ аналогичной структуры, например нормальные алканы (с прямой неразветвленной цепью); *n*-алканы, извлеченные из осадков (пород), обычно содержат до 35 атомов углерода. Алканы, выделяемые из осадков, могли быть погребены в таком виде или образовались в результате восстановления веществ, содержащих (кроме С и Н. — *Ред.*) кислород.

Чем сложнее структура молекулы, тем, видимо, большую ценность представляет она для геохимических исследований, так как несет в себе больше информации. Удачным примером являются алканы с боковыми цепями и кольцами, такие, как фитан и холестеран. Маловероятно, чтобы такие сложные алканы могли быть образованы из небольших звеньев в результате небиологических процессов, по крайней мере, в том соотношении, в котором их находят в осадках

Рис. 2. Схема комбинированного прибора хроматограф — масс-спектрометр.

1 — газохроматографическая колонка; 2 — несущий газ (гелий); 3 — образец; 4 — молекулярный разделитель; 5 — вакуумный насос; 6 — источник ионов; 7 — магнит; 8 — управляющее устройство магнитной развертки; 9 — поток ионов; 10 — электронный умножитель; 11 — усилители и регистрирующие приборы; 12 — газовая хроматограмма; 13 — масс-спектры.



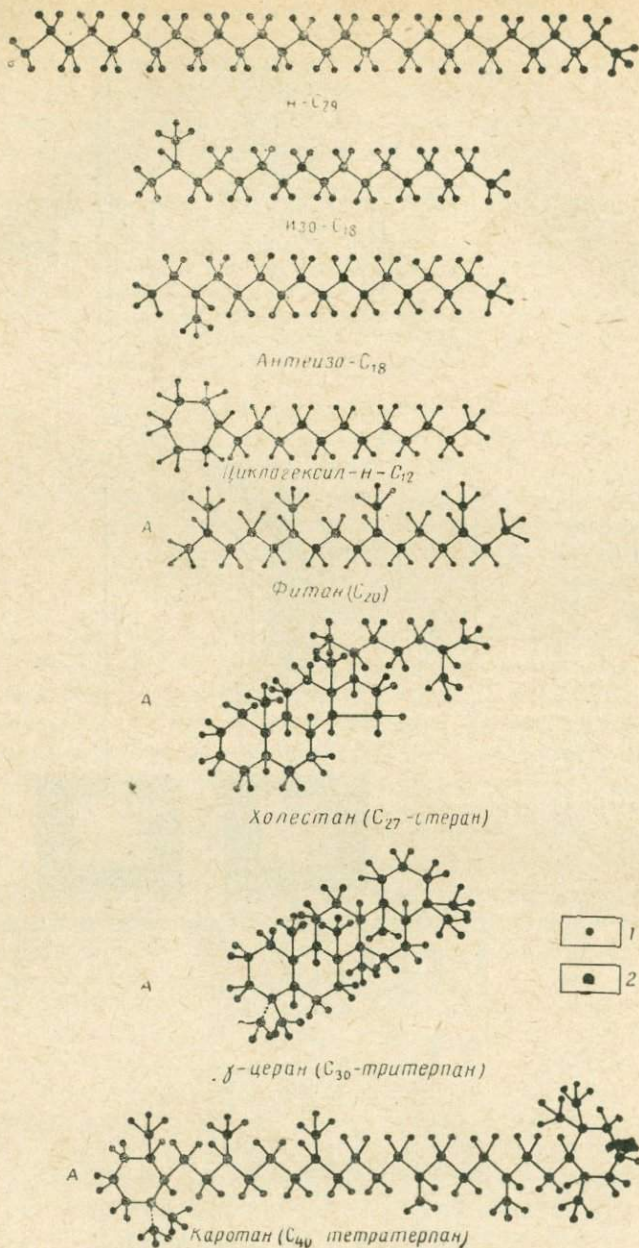


Рис. 3. Строение молекул алкановых углеводородов, найденные в нефтях и глинистых породах.

1 — водород; 2 — углерод.

(породах). Следовательно, нужно искать исходные биологические молекулы с соответствующими углеродными скелетами. Осуществляя такого рода поиски, следует исходить из того (по крайней мере, в начале), что общая биохимия вымерших организмов сходна с общей биохимией современных организмов.

В липидной фракции, выделенной непосредственно из современных биологических источников, обычно находят ряд УВ, жирных кислот, спиртов, сложных эфиров и др. Смесь состоит из разнообразных веществ, но ни в коей мере не является хаотической. Структуры

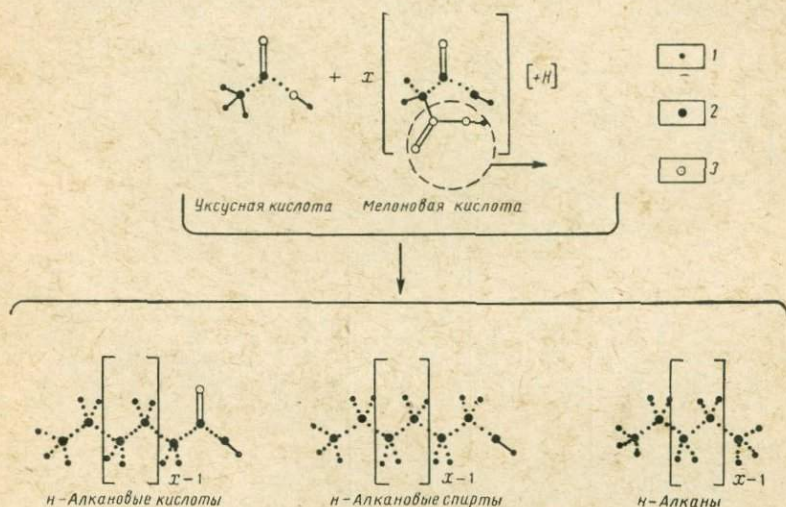


Рис. 4. Образование липидов с прямой цепью в живых организмах.

1 — водород; 2 — углерод; 3 — кислород.

молекул, содержащихся в таких фракциях, отражают цепочки химических реакций, постоянно протекающих в организмах. Имеется лишь несколько типов биологических молекул, в которых длинные цепи углеродных атомов соединены вместе; примером этого служат нормальные липиды, концевые группы которых могут включать атомы кислорода, и липиды, известные под названием изопреноидов.

Нормальные липиды образуются в результате последовательно протекающих реакций, называемых полнацетатным циклом (рис. 4). При этом образуется ряд жирных кислот с четным числом атомов углерода в молекуле; молекулы с нечетным числом атомов углерода отсутствуют. В природе также встречаются нормальные спирты ( $n$ -спирты), которые имеют четное число атомов углерода в молекуле; следует предположить, что они образовались путем простого восстановления соответствующих жирных кислот. В противоположность им нормальные УВ ( $n$ -алканы) содержат нечетное число атомов углерода. Такой ряд УВ может быть получен путем декарбоксилирования жирных кислот.

Липиды второго типа — изопреноиды, имеют разветвленные цепи, состоящие из звеньев по пяти атомов углерода, расположенных в определенном порядке (рис. 5). Поскольку эти звенья расположены так, что конец одного звена соединен с началом другого, то боковые метильные группы ( $\text{CH}_3$ ) присоединены к каждому пятому атому углерода. (Сочленение концевых атомов звеньев друг с другом встречается менее часто, но свойственно некоторым важным природным соединениям, например,  $\beta$ -каротину). Если изопреноидный

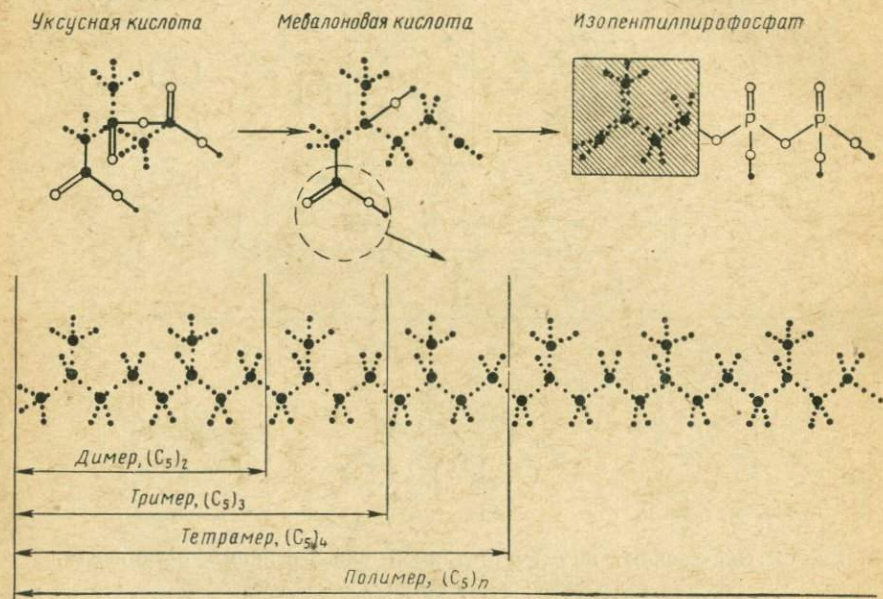


Рис. 5. Образование липидов с разветвленной цепью в живых организмах под действием энзимов (показано схематически).  
Условные обозначения см. на рис. 4.

скелет обнаружен в какой-либо молекуле, встречающейся в природе вне организма, следует предположить, что это вещество было образовано именно таким особым биологическим способом.

Хлорофилл, очевидно, является наиболее широко распространенным соединением, молекулы которого содержат изопреноидные цепи; следовательно, он тоже должен входить в состав ОВ, содержащегося в осадках. Его судьба в условиях седиментации (и диагенеза. — *Ред.*) неизвестна, но он может распадаться только на два или три больших фрагмента (рис. 6). Молекула хлорофилла А состоит из системы взаимосвязанных колец и боковой цепи фитила, который является изопреноидом. Когда хлорофилл разлагается, боковая фитиловая цепь, по-видимому, откалывается и превращается в фитан (с тем же числом атомов углерода) и пристан (молекула на один атом углерода меньше). Если в осадке находят оба эти алкана, то, очевидно, когда-то в нем

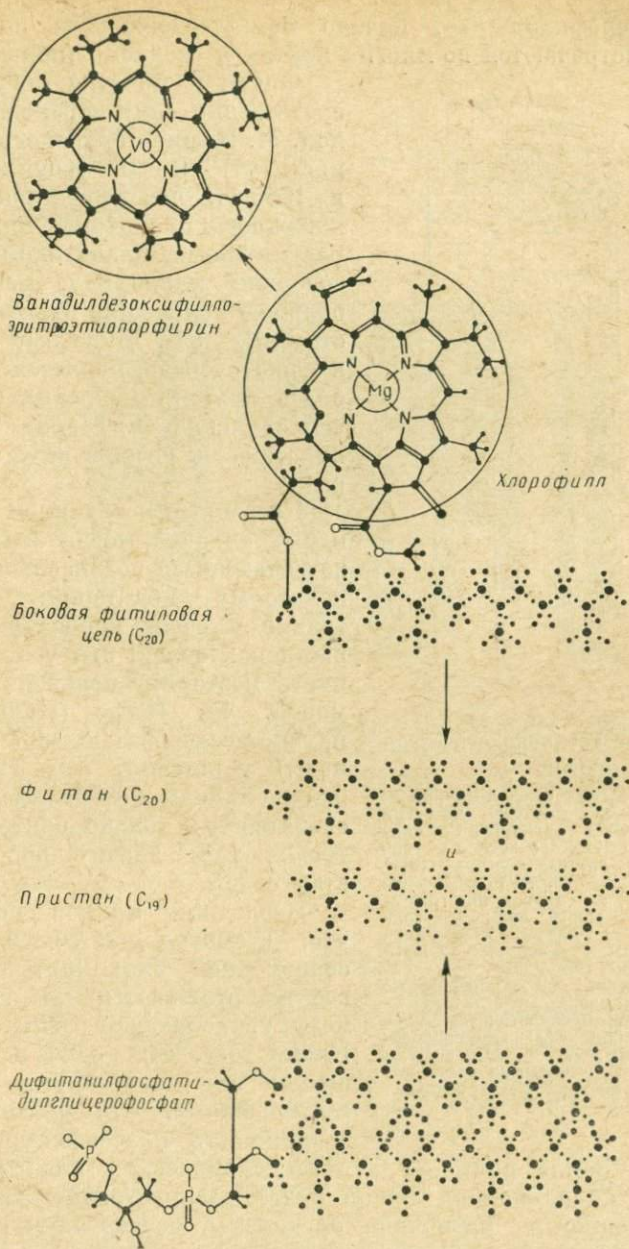


Рис. 6. Деградация хлорофилла А — зеленого пигмента в растениях.  
Условные обозначения см. на рис. 4.

присутствовал и хлорофилл. Весьма вероятно, что кольцевая система хлорофилла дает начало металлосодержащим порфиринам, которые встречаются во многих нефтях и осадках (породах).

Фитан и пристан могут и непосредственно сами переходить в осадок. М. Блюмер (Океанографический институт) и В. Хоул показали в 1965 г., что определенные виды животного планктона, питающегося растительным планктоном, который содержит хлорофилл, накапливают большое количество пристана и родственных УВ. Животный планктон, в свою очередь, является пищей для более крупных морских животных, чем объясняется высокое содержание пристана в печени акул и других рыб.

Косвенным источником изопреноидных алканов могли быть липиды, встречающиеся во внешней оболочке некоторых бактерий, живущих только в очень концентрированных растворах солей; эти условия могли иметь место при испарении древних морей. М. Кейтс (Национальный научно-исследовательский Совет Канады) установил, что фитилсодержащие липиды (дифитилфосфолипид) свойственны только бактериям, потребляющим значительное количество солей.

Последний пример показывает, что, несмотря на общее единство современной биохимии, организмы все же отличаются по своему обмену, т. е. образуют разные вещества. Кроме того, даже одни и те же вещества они синтезируют в разных соотношениях. Эти различия дают возможность классифицировать живущие на Земле виды на хемотаксономической или химической основе.

В конце концов можно будет распространить химическую классификацию на вымершие организмы, создав науку, которую можно будет назвать *палеохемотаксономией*.

Изучение ископаемых молекул мы начали в 1961 г., когда решили подвергнуть анализу осадочные породы докембрийского периода в поисках следов древней жизни. Этот обширный период вре-

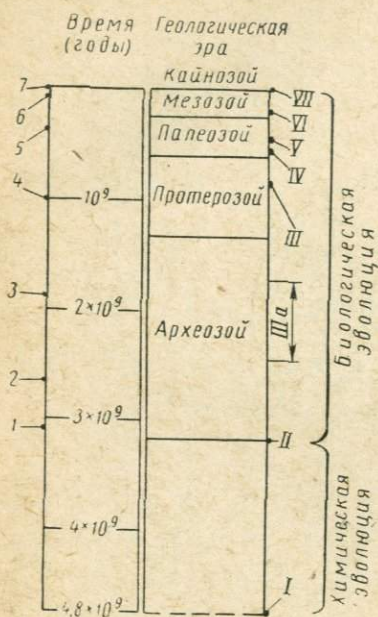


Рис. 7. Геохронологическая шкала.

Образцы изученных осадочных пород: 1 — породы из системы Фиг-Три ( $3,1 \times 10^9$  лет); 2 — суданские глинистые породы ( $2,7 \times 10^9$  лет); 3 — ган-флитские кремнистые сланцы ( $1,9 \times 10^9$  лет); 4 — глинистые сланцы свиты Нансач; 5 — антримские глинистые сланцы ( $350 \times 10^6$  лет); 6 — глинистые породы свиты Грин-Ривер ( $50 \times 10^6$  лет); 7 — осадки оз. Мак-Лейк (Флорида).

Этапы эволюции: I — образование Земли; II — микроокаменелости; III — самые древние многоклеточные ископаемые организмы (IIIa — сине-зеленые водоросли); IV — самые ранние позвоночные; V — наземные растения; VI — млекопитающие; VII — человек.

мени, охватывающий около 4 млрд. лет, был периодом зарождения жизни на нашей планете и ее начального развития до многоклеточных организмов (рис. 7 и 8). Мы надеемся, что наша работа дополнит исследование ряда ученых, в том числе и одного из нас (М. Келвин), направленные на воссоздание в лабораторных условиях химической эволюции, которая должна была предшествовать появлению жизни на Земле. Кроме того, она может оказаться полезной для исследования метеоритов и образцов породы с Луны и ближайших планет, а это означает возможность обнаружения иной биохимии.

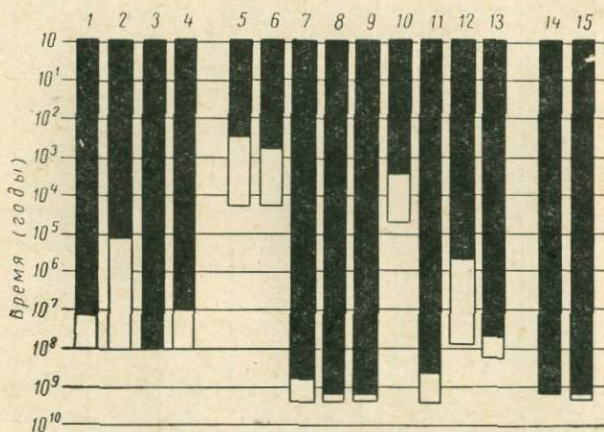


Рис. 8. Органические вещества, первоначально синтезированные в живых организмах и в более или менее измененном виде найденные в древних породах.

Биополимеры: 1 — полисахариды; 2 — пептиды, белки; 3 — кутин; 4 — хитин. Углеводороды и окисленные вещества: 5 — жирные кислоты, глицериды; 6 — ненасыщенные жирные кислоты; 7 — насыщенные жирные кислоты; 8 — насыщенные углеводороды; 9 — ароматические углеводороды; 10 — каротины; 11 — сахара; 12 — фенолы; 13 — пигменты. Азотсодержащие вещества: 14 — аминокислоты; 15 — порфирины.

Темная часть полосы — надежные данные, светлая — неподтвержденные сообщения.

Объектом исследования мы выбрали алканы, поскольку они, очевидно, выдерживают довольно высокие температуры и не подвергаются при этом химическим изменениям в течение долгого времени. Дж. Бендорайтис (Нефтяная Компания Сокони), Г. Майншайн (Исследовательская лаборатория Эссо) и другие исследователи уже обнаружили отдельные алканы с длинной цепью, включая изопреноидные, в определенных нефтях. Что еще более важно, Дж. Камминз и У. Робинсон (Горное Бюро США) сделали предварительное сообщение о выделении ими пристана, фитана и других изопреноидов из сравнительно молодых (зоценовых. — *Ред.*) осадочных пород: глинистых пород формации Грин-Ривер в штатах Колорадо, Юта и Вайоминг. Таким образом, алканы, очевидно, являются теми биологическими индикаторами, которые мы ищем.

Глинистые породы (сланцы) формации Грин-Ривер<sup>1</sup>, образовавшиеся из осадков больших эоценовых озер в довольно устойчивой среде, содержат значительную фракцию алканов (0,6%). С помощью молекулярных сит мы разделили алканы на нормальные, изо- и циклоалканы и пропустили эти фракции через газовый хроматограф (рис. 9). Во фракции нормальных алканов заметно преобладание молекул с нечетным числом атомов углерода, что характерно

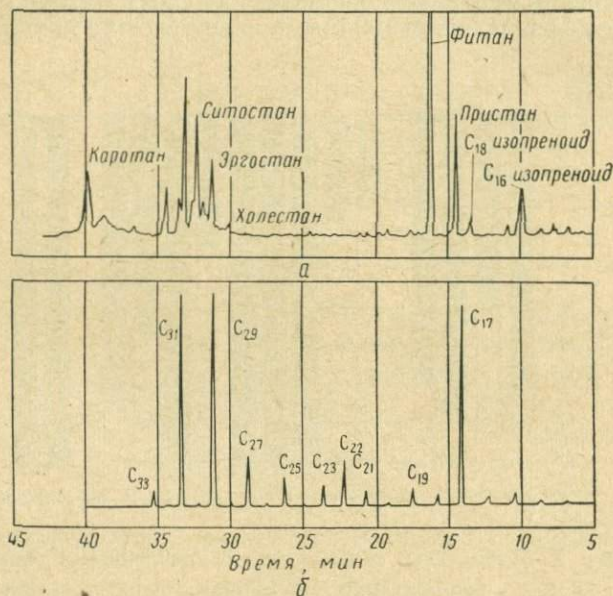


Рис. 9. Хроматограммы углеводородов в молодом осадочном отложении (глинистая порода Грин-Ривер).

а — изо- и циклоалканы; б — *n*-алканы.

для *n*-алканов биогенного происхождения. На хроматограмме другой фракции можно видеть ряд выступающих острых пиков; мы с полной уверенностью определили их как изопреноиды, подтвердив результат Дж. Камминза и У. Робинсона. Особенно заслуживает внимание большое содержание фитана — углеводорода, производного боковой цепи хлорофилла. Окисленные аналоги стеранов и тритерпанов (27—30 атомов углерода в молекуле) и высокомолекулярные *n*-алканы (29—31 атом углерода) — типичные компоненты воскового налета листьев и пыльцы наземных растений; на основании этого можно сделать вывод, что такие растения принимали

<sup>1</sup> Авторы говорят неизменно о «Green River shales». Безусловно, они имеют в виду горючие сланцы (oil shales) свиты, или, по американской терминологии, формации Грин-Ривер. «Shales» часто переводят как глинистые сланцы, что далеко не всегда верно, так как этот термин имеет более широкое значение. Нередко так называют вообще глинистые породы. — *Ред.*

большое участие в отложении ОВ в осадках формации Грин-Ривер (вывод несколько поспешный. — *Ред.*).

Хотя общая химическая структура (число колец и боковых цепей) стеранов и тритерпанов была установлена еще во время этого исследования, точная структура одного из этих УВ была окончательно определена лишь недавно. И. Уайтхед и его коллеги по Британской Нефтяной Компании, а также У. Робинсон и его сотрудники из Горного Бюро США показали, что один из тритерпанов, извлеченных из глин свиты Грин-Ривер, идентичен во всех отношениях  $\gamma$ -церану (см. рис. 3). Очевидно, он образуется путем восстановления вещества, известного как  $\gamma$ -церан-3 $\beta$ -ол, которое недавно было выделено из обычного простейшего организма вида *Tetrahymena pyriformis*. Другие производные  $\gamma$ -церана довольно широко распространены в растительном царстве.

В нашей лаборатории в Глазго М. Мэрфи и Э. Маккормик недавно определили несколько стеранов и тритерпанов, а также тетратерпан, называемый пергидро- $\beta$ -каротин или каротан (см. рис. 10, б). Возможно, что каротан образуется путем восстановления  $\beta$ -каротина — важного красного пигмента растений. Аналогичный процесс восстановления мог привести к превращению хорошо знакомого биогенного вещества — холестерина — в холестан, один из стеранов, найденных в глинах свиты Грин-Ривер (см. рис. 10, а).

Механизм и этап литогенеза, на котором происходят такие геохимические процессы восстановления, — это важные проблемы, ожидающие своего разрешения.

У. Брэдли (Геологическая Служба США) выявил современные богатые органикой илы, из аналогов которых, очевидно, сформировались глины (глинистые сланцы) свиты Грин-Ривер. Пока У. Брэдли обнаружил только четыре озера с такими илами: два в США и два в Африке. Одно из них, оз. Мад-Лейк во Флориде, сейчас тщательно изучается. Плотный пояс растительности, окружающий озеро, задерживает весь песок и ил, которые поступают с суши. В результате основным источником осадочного вещества служат микроскопические водоросли, произрастающие в озере в большом

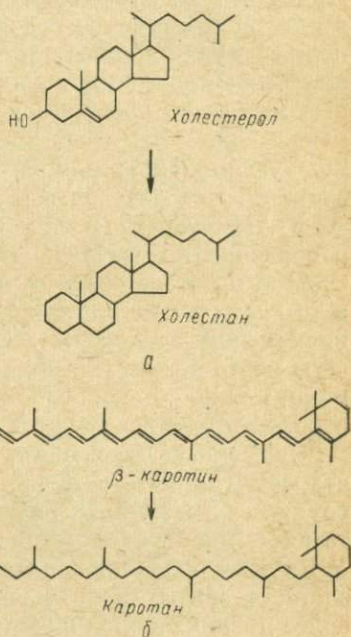


Рис. 10. Образование холестана (а) и каротана (б) при восстановлении биологических веществ — соответственно холестерина и  $\beta$ -каротина.

количестве. Дно озера покрыто однородным слоем серовато-зеленого ила мощностью около 1 м. Нижний слой ила отложен примерно 2300 лет тому назад (определено по данным измерения с помощью  $C^{14}$ ).

Исследование ила под микроскопом показало, что он состоит в основном из мельчайших фекальных катышков, образованных почти исключительно стенками клеток сине-зеленых водорослей. Присутствуют также зерна пыльцы. Разложение происходит медленно, несмотря на высокое содержание в иле связанного кислорода и типичные для Флориды температурные условия. Химические анализы ила были проведены в ряде лабораторий. Результаты их, сообщенные на съезде Геологического общества Америки в ноябре 1966 г., показывают, что действительно имеется значительное сходство между липидами в иле оз. Мад-Лейк и липидами в глинах (горючих сланцах. — *Ред.*) свиты Грин-Ривер.

Ю. Маккарти (Калифорнийский университет в Беркли) нашел в образцах из оз. Мад-Лейк  $\beta$ -каротин, возраст которого 1100 лет. Однако ил этого озера отличается высоким содержанием кислорода, в то время как в глинах формации Грин-Ривер преобладают бедные кислородом соединения. Следовательно, потерю кислорода, имевшую место в этих глинах в течение длительного геологического времени, можно объяснить более древним возрастом, чем возраст осадков в оз. Мад-Лейк.

Осадочные отложения, возраст которых гораздо больше, чем возраст глинистых пород толщи Грин-Ривер, изучались нашими группами в Беркли и Глазго и исследователями в других университетах и промышленных лабораториях. Мы установили, что состав УВ в этих более древних породах обычно сложнее, чем в глинистых сланцах свиты Грин-Ривер; на газовых хроматограммах образцов более древних пород виден ряд частично разреженных пиков вокруг единственного максимума. Одной из таких более древних пород, исследованных нами, были антримские черные глинистые сланцы (шт. Мичиган). Возраст их, вероятно, составляет 350 млн. лет, похожи они на другие глинистые породы типа Чаттануга, распространенные на значительной площади в восточной части США. В отличие от пород формации Грин-Ривер во фракции нормальных алканов из антримских глинистых сланцев почти не заметно преобладания (рис. 11) нечетных алканов (с нечетным числом атомов углерода в молекуле). Однако алканы с боковыми цепями и кольцами по-прежнему богаты изопреноидами (рис. 11).

Факт, что нечетные алканы не преобладают в антримских глинистых сланцах и в осадочных отложениях аналогичного возраста, может быть обусловлен медленным расщеплением углеродных цепей как в алканах, так и в керогеновых компонентах под действием температуры. Частично этот процесс можно воспроизвести в лабораторных условиях, нагревая образец глинистой породы из толщи Грин-Ривер в течение многих часов до температуры выше  $300^{\circ}C$ . После такой обработки во фракции нормальных алканов нечетные гомологи

хотя и преобладают, но их становится меньше, а фракция изо- и циклоалканов делается более сложной по составу.

Глинистые сланцы из свиты Нансач (Уайт-Пайн, шт. Мичиган), возраст которых 1 млрд. лет, исследовались с помощью комплекса геологических, геохимических и микропалеонтологических методов, что позволило обнаружить следы древней жизни. С помощью электронного микроскопа марки «Элсо» С. Баргхорн и Дж. Шопф (Гарвардский

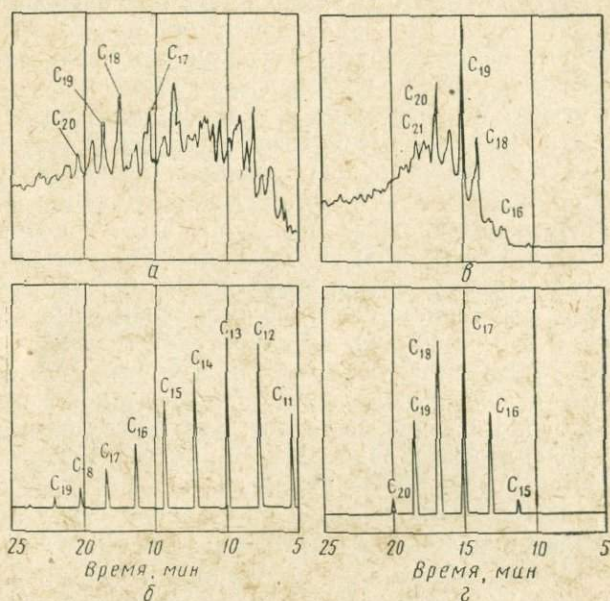


Рис. 11. Хроматограммы углеводородов в древних осадках.

Антримские глинистые сланцы ( $350 \times 10^6$  лет): а — изо- и циклоалканы, б — n-алканы; суданские глинистые сланцы ( $2,7 \times 10^8$  лет): в — изо- и циклоалканы, г — n-алканы.

университет) обнаружили в нансачской глинистой породе «...разобщенные частицы конденсированного сфероидального органического вещества». Исследуя при участии Г. Майншайна нансачские сланцы, гарвардские ученые выяснили, что они содержат изопреноидные алканы, стераны и порфирины. Независимо от этих авторов мы также исследовали нансачские глинистые породы и установили, что они содержат пристан и фитан в дополнение к изо-, антеизоалканам и циклогексилалканам.

С. Баргхорн и С. Тайлер обнаружили микроокаменелости в ганфлинских кремнистых сланцах вблизи оз. Онтарио, возраст которых 1,9 млрд. лет, т. е. почти вдвое больше возраста нансачских пород.

К числу наиболее древних докембрийских осадочных пород, исследованных на содержание в них ОВ, относится суданские глинистые

породы (рис. 11), развитые в шт. Миннесота, возраст которых около 2,7 млрд. лет. Хотя общее содержание углеводов в них составляет только 0,05%, мы обнаружили, что они содержат смесь нормальных и изо- и циклоалканов, непохожую на УВ в более молодых антримских породах (рис. 11). Во фракции изо- и циклоалканов мы обнаружили пристан и фитан. По-видимому, присутствуют также стераны и тригернаны, но мы пока не определили их точную трехмерную структуру. П. Клауд (Калифорнийский университет в Лос-Анджелесе) установил, что суданские глинистые сланцы содержат микроструктуры, напоминающие бактерии или сине-зеленые водоросли, но полностью он не уверен в этом выводе.

Имеется несколько сообщений о результатах исследования наиболее древних из пока что рассмотренных пород — осадочных пород из системы Фиг-Три в Свазиленде в Африке, возраст которых около 3,1 млрд. лет. Значительную часть алкановой фракции в этих породах составляют изопреноидные молекулы. Если исходить из того, что изопреноиды — это химические остатки хлорофилла, то напрашивается вывод о появлении на земле живых организмов уже примерно через 1,7 млрд. лет после ее образования (возраст Земли определяется в 4,8 млрд. лет). Однако, прежде чем делать такой вывод, нужно убедиться в том, что изопреноидные молекулы в древних осадочных отложениях имеют в точности такой же углеродный скелет, как и биологические молекулы, из которых они, видимо, образовались. Пока что ни в одном случае пристан и фитан — изопреноиды, которые могли образоваться из боковой фитиловой цепи хлорофилла, не повторяли точную трехмерную структуру чистого эталонного образца. Делаются энергичные попытки довести до конца это исследование.

Предположим, что удастся точно доказать присутствие в осадочных породах изопреноидных алканов с биологической структурой; в этом случае другие вопросы останутся нерешенными. Наиболее серьезным является следующий: когда УВ или их предшественники были отложены, — вместе с осадками или просочились позднее? На этот вопрос нелегко ответить. Образец мог загрязниться в любой момент до и после того, как он попал на лабораторный стол. Ископаемое топливо, смазочные масла и воски распространены повсеместно, и лабораторные растворители будут содержать незначительное количество пристана и фитана, если их специально не очистить.

Один из способов определения автохтонности или аллохтонности УВ в породе заключается в измерении величины отношения изотопов  $C^{13}$  и  $C^{12}$  в образце. (Это отношение выражается избытком  $C^{13}$  в тысячных долях по сравнению с величиной отношения изотопов в стандарте — образце ископаемого белемнита). При этом исходят из того, что фотосинтезирующие организмы предпочитают  $C^{12}$ . Есть несколько вариантов объяснения причины избытка того или иного изотопа в различных веществах на протяжении истории Земли; можно, по крайней мере, проанализировать различные углеводородные фракции в данном образце и сравнить результаты. Следует ожидать, что вели-

чины отношения изотопов углерода для растворимой органической фракции и нерастворимого керогена, который не мог просчитаться позднее, одинаковы. (Это заключение ошибочно, так как установлена зависимость изотопного состава С от типа химического соединения, с которым он связан. — *Ред.*)

Ф. Эйбелсон и Т. Хоеринг (Институт Карнеги в Вашингтоне) провели такие измерения в осадочных породах разного геологического возраста и установили, что отношения изотопов для растворимой и нерастворимой фракций органического вещества для большинства осадочных пород совпадают довольно точно. (Это утверждение требует проверки. — *Ред.*). Однако для ряда наиболее древних пород отмечены несовпадения. Так, например, в суданской глинистой породе  $\delta C^{13}$  для растворимых УВ равно  $25^0/00$ , а для керогена —  $34^0/00$ . (В более молодых осадочных породах и в современных морских организмах соотношение изотопов углерода выражается промежуточной величиной  $29^0/00$ ). Расхождение величин соотношения изотопов для растворимого и нерастворимого органического вещества в суданских глинистых породах может означать, что происхождение этих фракций органического вещества различно. (Вывод недостаточно обоснован. — *Ред.*)

С одной стороны, поскольку механизм образования керогена неизвестен и изменения, происходящие с ОВ в осадках, изучены слабо, расхождение значений отношения изотопов углерода не может рассматриваться как непреложное доказательство разного происхождения керогена и растворимого ОВ (битумоида. — *Ред.*) в этих осадочных породах.

С другой стороны, имеются некоторые основания полагать, что изопреноиды действительно проникли в суданские глинистые породы после их отложения. По имеющимся данным породы свиты Судан подвергались воздействию температур до  $400^{\circ}C$ . Изопреноидные углеводороды — пристан и фитан — не выдержали бы долго таких температур. Однако, поскольку точное время, степень и продолжительность воздействия таких высоких температур на эти породы неизвестны, можно только предполагать, являются изопреноиды местными и выдержавшими такое нагревание или же они откуда-то пришли позднее. Во всяком случае, они не могли просочиться много позднее, потому что осадки уплотнились и стали сравнительно непроницаемыми через несколько десятков миллионов лет (этот последний довод неубедительный, так как породы трещиноватые. — *Ред.*).

Еще более спорным является вопрос о небιологическом образовании изопреноидных и других молекул, строение которых наследует структуру известных биохимических соединений. Мы и ряд других исследователей изучаем типы и концентрации УВ, образующихся как из биологических, так и небιологических источников. Изопрен — углеводород, полимеризация которого дает природный каучук, легко получают в лаборатории, но никто не смог показать, что изопреноиды могут образовываться небιологическим путем при геологически возможных для этого условиях. С помощью вычислительной

машины Дейхофф (Национальный научно-исследовательский биомедицинский институт) и Э. Андерс (Чикагский университет), а также их коллеги пришли к выводу, что при строго определенных условиях изопрен может стать одним из продуктов их гипотетических реакций, но это еще предстоит подтвердить лабораторными опытами.

Конечно, хорошо известно, что сложная смесь нормальных, изо- и даже циклоуглеводородов может быть легко синтезирована в лаборатории из простых веществ. Так, например, процесс Фишера — Трошша — это процесс образования смеси насыщенных углеводородов из СО и воды. Реакция протекает в присутствии катализатора (обычно никель, кобальт или железо) при давлении около  $100 \text{ кг/см}^2$  и температуре  $200\text{--}350^\circ \text{C}$ . Смеси УВ, полученные этим и другими путями синтеза, обычно характеризуются равномерным распределением алканов. Многие из них имеют прямые неразветвленные цепи, но не имеют особенностей, характерных для углеводородов, присутствующих во многих осадочных отложениях (например, преобладание нечетных гомологов). Изопреноидные алканы, если они и образуются вообще в природных условиях, определить нельзя.

П. Маркс (Аэрокосмическая Корпорация) высказал предположение, что изопреноиды могут образоваться при гидрогенизации графита. В слоистой структуре графита углеродные атомы удерживаются в гексагональной системе углеродными связями (С—С). Этот автор указывает, что если связи разрываются определенным образом при гидрогенизации, то может образоваться изопреноидная структура. Опять-таки для подтверждения этой гипотезы необходимо проведение лабораторных опытов. Однако маловероятно, чтобы те специфические изопреноидные структуры, которые находят в продуктах живых клеток, могли образоваться вне их путем небиологического синтеза.

Время от времени появляются высказывания геологов о том, что некоторые залежи УВ являются абиогенными. Два предполагаемых примера таких отложений — это минеральное масло (mineral oil), найденное в кварцевом минерале на ртутном руднике Эбботт в Калифорнии, и битумоподобное вещество, называемое тухолитом, найденное в древней неосадочной породе в шт. Онтарио. Образцы этих веществ были подвергнуты анализу в нашей лаборатории в Беркли. Эбботтское масло содержит значительную фракцию изопреноидов и, вероятно, представляет собой нефть, экстрагированную и принесенную из каких-то более древних осадочных пород, т. е. нефть нормального биологического происхождения<sup>1</sup>. Тухолит состоит в основном из углерода; углеводородная фракция очень незначительна. Однако наш анализ показывает, что эта фракция содержит следы

<sup>1</sup> Буквально — biological origin. Это не совсем точное определение, так как большая составная часть нефти является продуктом термализа и (или) термокатализа (т. е. продуктом абиогенных процессов) биогенного исходного органического вещества. Если учесть, что нефть является результатом литогенеза и обособляется от материнских пород путем миграции, то правильнее говорить об осадочно-миграционном происхождении нефти. — Ред.

фитана и пристана. Признавая возможность случайной их примеси, мы сейчас проводим повторное исследование, но, судя по предварительным данным, можно предположить, что тухолит представляет собой биогенную нефть, почти полностью карбонизированную. Мы, конечно, отдаем себе отчет, что может получиться замкнутый круг: присутствие изопреноидов в таких веществах свидетельствует либо о биогенном происхождении (как считаем мы и ряд других исследователей), либо о небиологическом пути их образования. Этот вопрос разрешить нелегко.

Во всяком случае, можно почти не сомневаться, что разнообразные и сложные ОВ должны были отложиться на первичной поверхности Земли в течение долгого периода небиологического химического развития — периода химической эволюции. С появлением первых живых организмов биологическая эволюция выдвинулась на первое место, и, вероятно, «пищевые запасы» («food stock») небиологических веществ стали быстро изменяться. Если перестройка была резкой в масштабе геологического времени, можно ожидать, что следы ее запечатлены в химическом составе осадочных пород, возраст которых приходится на этот период. Переход от химической эволюции к биологической произошел, вероятно, более 3 млрд. лет тому назад; к сожалению, до сих пор нет критериев для различения этих двух типов эволюционных процессов.

Мы полагаем, что важное различие должно существовать между типами молекул, образованных во время этих двух процессов. В период химической эволюции одним из основных механизмов образования больших молекул должен был быть автокатализ. В системе автокатализа определенное вещество способствует больше всего своему образованию в больших количествах. В биологической эволюции принимают участие две различные системы молекул: информационная система, основанная на нуклеиновых кислотах, и каталитическая система, основанная на белках. Первая направляет синтез второй. Важнейшая проблема, стоящая перед экспериментом, сводится к тому, чтобы отчетливо представить себе, откуда произошли эти две системы и как они связаны между собой.

Роль липидов в переходе от химической эволюции к биологической, возможно, была значительной. Сейчас липиды образуют важную часть оболочек (membranes) всех живых клеток. Советский исследователь А. И. Опарин, одним из первых подробно осветивший химическое происхождение жизни, предположил, что существенным шагом в этом переходе, возможно, было образование оболочек вокруг капелек, которые тогда могли служить «реакторами» процесса жизни. Для функционирования таких самособирающихся оболочек могли потребоваться липидные компоненты, которые впускали и выпускали бы из «клетки» одни соединения быстрее других. Эти оболочки могли образоваться небиологическим путем в результате полимеризации простых соединений, состоящих из двух или трех атомов углерода. Согласно этому рассуждению, соединения, которые теперь являются важными компонентами живых организмов, сделались таковыми

именно потому, что они являлись также важными продуктами химической эволюции. Едва ли нужно добавлять, что это спорная, а поэтому стимулирующая гипотеза.

Можно с уверенностью сказать, что только один автокатализ, по-видимому, не смог привести к возникновению той системы распределения УВ, которая наблюдается в древних докембрийских породах, даже если сделать некоторую поправку на реакции, происходившие в последующее геологическое время. Нет сомнения в возможности образования соединений изучаемого типа, но нам кажется, что наблюдаемый характер распределения веществ обусловлен действием тех молекулярных систем, которые мы считаем основой живых организмов. В конце концов, мы должны найти в геологической летописи определенные ископаемые молекулы, отмечающие границу между химической и биологической эволюцией.

Другой и более непосредственной задачей геохимика-органика является попытка проследить на молекулярном уровне направление биологической эволюции. Для такого исследования потребовались бы сведения о нуклеиновых кислотах и белках, синтезированных древними организмами, но они пока не обнаружены (за редкими, возможно, исключениями). Поэтому мы вынуждены обратиться к геохимически устойчивым веществам, например, к УВ и окисленным веществам, которые, вероятно, были образованы при разрушении менее устойчивых молекулярных систем. Эти «вторичные продукты обмена» («secondary metabolites»), как мы их называем, могут рассматриваться как следы молекулярных систем, в которых они синтезированы, или как родственные им вещества.

Следовательно, углеродные скелеты, которые находят во вторичных продуктах обмена современных организмов, — это результат эволюционного отбора. По-видимому, геохимик-органик мог бы расположить углеродные скелеты, обнаруживаемые в различных осадочных образованиях, в эволюционный ряд. Дж. Хэлсвуд (Медицинская школа Гая в Лондоне) высказал предположение, что желчные спирты и кислоты, которые находят в организмах современных позвоночных, можно расположить в эволюционный ряд: желчные кислоты большинства примитивных организмов содержат молекулы, очень близкие к холестеролу, который считается их предшественником.

Через несколько лет геохимик-органик получит образец с лунной поверхности, и его задачей будет описание органических веществ, которые могут в нем оказаться. Результатов этого анализа будут ожидать с огромным интересом. Окажется ли Луна лишенной органических веществ, или мы найдем их следы — вещества, среди которых будут встречены сходные по строению углеродных скелетов с биохимическими веществами<sup>1</sup>. Можно ожидать, что в течение 1970—

<sup>1</sup> Как выяснилось вскоре, породы на поверхности Луны очень бедны углеродом и лишены следов биоорганических образований. На Луне не оказалось хемифоссилий. Нет на нашем спутнике и нефти и вообще нефтяных, на что так уповали неорганики. Они потерпели очередное фиаско. — *Ред.*

1980 гг. мы будем располагать результатами анализов, выполненных работами и приборами, доставленными на Марс, Венеру и, возможно, даже на Юпитер. Каковы бы ни были результаты этих анализов и их возможные показания о незнакомых нам формах жизни, нам будет очень интересно узнать, какие углеродистые вещества встречаются на других планетах Солнечной Системы.

*Дж. Хант*

## ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ<sup>1</sup>

Современные концепции происхождения и миграции нефти не исключают карбонаты из категории нефтематеринских пород. Благодаря одному из наиболее важных открытий последнего десятилетия было показано, что мелко рассеянные компоненты нефти присущи почти всем типам осадочных пород [3], [44], [56]. Еще раньше это было предсказано В. Праттом [57], который предположил, что «нефть является неизбежным продуктом основных земных процессов, являющихся столь типичными, что они повторялись в каждом цикле истории Земли. Таким образом, нефть — это обычный компонент метаморфизованных пород прибрежного происхождения».

Но источники и типы органического вещества, отложенного в карбонатах и глинах, существенно различаются. Раннее окаменение (литификация) карбонатных пород и медленное уплотнение глин обуславливают различия в условиях миграции, что может влиять на состав нефти и время ее миграции, но не мешает вообще рождению нефти. Широкий диапазон условий отложения карбонатных осадков создает возможность для сохранения в них органического вещества (ОВ) в количестве, достаточном для образования нефти. Результаты большинства исследований как современных, так и древних мелководных карбонатов показали, что содержание углеводородов (УВ) в них сопоставимо с содержанием последних в глинистых осадках.

По подсчетам приблизительно 40% от 217 млрд. баррелей<sup>2</sup> нефти из основных месторождений мира (без месторождений Советского Союза и социалистических стран) находятся в карбонатных коллекторах [47]. Многие из этих коллекторов окружены карбонатными породами, поэтому следует предположить, что карбонаты могут генерировать нефть.

### ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

Нефть — это сложная смесь УВ, в молекулах которых содержится от 1 до 40 и более атомов углерода; причем преобладают молекулы парафиновых, нафтеновых (циклопарафиновых) и аромати-

<sup>1</sup> J. Hunt. The origin of petroleum in carbonate rocks. Developments in Sedimentology, 9 B. Carbonate Rocks. Physical and Chemical Aspects. Ed. by G. Chilingar, H. Bissell and R. Fairbridge. Amsterdam a. o., Elsevier, 1967.

<sup>2</sup> 1 баррель = 159 л = 0,159 м<sup>3</sup> нефти.

ческих УВ. Кроме того, нефть содержит небольшие количества кислородных, азотистых и сернистых соединений, называемых асфальтовыми веществами (asphaltics), а также следы металлов. В табл. 1 приведен состав так называемой типичной нефти, хотя следует иметь в виду, что по составу нефти существенно отличаются друг от друга даже в пределах одного и того же резервуара (коллектора).

Считается, что почти вся нефть образовалась из органического вещества, которое когда-то входило в состав живых организмов. Однако, отдельные фракции нефти, возможно, образовывались в результате различных процессов. Как предположили Дж. Хант и Г. Джемисон [44], образование нефти, по-видимому, было двухстадийным: вначале некоторое количество нефти генерировалось в осадках в виде продукции живых организмов, а после погребения осадков образование нефти происходило в результате восстановления углеводородного органического материала.

Таблица 1

Состав типичной нефти

Фракция нефти	Содержание, % вес.	Тип соединений	Содержание, % вес.
Бензин (C <sub>4</sub> —C <sub>10</sub> )	31	Алканы	30
Керосин (C <sub>11</sub> —C <sub>12</sub> )	10	Нафтены	49
Газойль (C <sub>13</sub> —C <sub>20</sub> )	15	Ароматические	15
Смазочные масла (C <sub>21</sub> —C <sub>40</sub> )	20	Асфальтовые	6
Остаток (мазут) (выше C <sub>40</sub> )	24		

### \*УГЛЕВОДОРОДЫ ИЗ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ<sup>1</sup>

Многие углеводороды и связанные с ними органические структуры были идентифицированы как в живых организмах, так и в нефти, кроме того, они обнаружены также в современных и древних осадках. Следовательно, можно предположить, что эти соединения попали в нефть исключительно в результате процесса накопления, почти без изменения химического состава. Первыми биохимическими структурами, идентифицированными в нефтях, были порфирины, производные хлорофилла и гемина, представляющих, соответственно, пигменты зеленых растений и крови животных. В 1934 г. А. Трейбс установил [60], что порфириновых производных хлорофилла почти в 20 раз больше, чем аналогичных производных геминнов. Это позволило предположить, что нефть образовалась в основном из растений.

Позднее Т. Оуквуд и другие исследователи [54] выделили оптически активную фракцию нефти и обнаружили в ней кристаллический углеводород с несколькими нафтеновыми кольцами. Оптически активные соединения образуются в природе лишь исключительно при учас-

<sup>1</sup> Углеводороды из живых организмов принято называть биоуглеводородами (био-УВ. — *Ред.*).

тии живых организмов. Этот факт послужил еще одним доказательством связи генезиса нефти с процессами жизнедеятельности. Совсем недавно Дж. Бендорайтис и его коллеги [22] выделили из нефти целый ряд изопреноидных углеводородов, а Б. Мэр и Дж. Мартинес-Пико [50] — углеводороды со стероидным ядром. Как изопреноидная, так и стероидная структуры распространены и в живых организмах.

А. Чибнолл и С. Пайпер [30] наиболее подробно изучили парафиновые УВ в насекомых и восках растений. Они первыми обратили внимание на преобладание и в тех и в других нечетных алканов в диапазоне  $C_{25}$ — $C_{37}$ . На основании изучения УВ в морских водорослях Е. Уайтмор [65] предположил, что количество углеводородов, образованных в результате процессов жизнедеятельности, было вполне достаточным для образования всей нефти на земном шаре. Совсем недавно Х. Герард и Д. Герард [37] опубликовали подробный отчет о всех известных в живых организмах углеводородах.

Среди парафиновых углеводородов самым распространенным является метан, образующийся в основном в прибрежных болотах, в которых бактерии в процессе метаболизма преобразуют органическое вещество. Однако известно, что ни один из УВ парафинового ряда  $C_2$ — $C_8$  не образуется биологическим путем, за исключением, возможно, гептана. В природе также часто встречаются парафиновые углеводороды с девятью или большим числом атомов углерода в молекуле, в частности воски, представляющие собой высокомолекулярные соединения ряда  $C_{23}$ — $C_{37}$ .

Нафтены с числом атомов углерода в молекуле менее 10 в живых организмах не обнаружены. Большинство циклопарафинов встречаются в виде ненасыщенных терпенов ( $C_{10}H_{16}$ ).

В природе распространены ароматические углеводороды с содержанием в молекуле больше 10 атомов углерода (до высокомолекулярных их соединений). Самым распространенным является парацимол, который встречается во всех специях (пряностях). Присутствие высокомолекулярных УВ в морских организмах было установлено В. Бергманном ([23], [24]). Он первым заметил, что содержание неомыляемой фракции липидов беспозвоночных выше в более примитивных животных формах. Это свидетельствует о том, что воски, стеролы и УВ преобладают в низших и самых примитивных формах жизни. М. Блюмер и другие исследователи ([26], [27], [28]) выделили из морского зоопланктона пристан и целый ряд УВ, связанных фитолом.

Впервые жидкие УВ из современных осадков удалось выделить П. Смигу [59], который обнаружил ряд парафиновых, нафтенных и ароматических УВ тяжелее  $C_{14}$  в илистых осадках Мексиканского залива. С помощью методов с применением радиоактивного углерода он смог определить их возраст примерно в 10 000 лет. При более тщательных исследованиях, выполненных У. Майншайном [52], в современных осадках было обнаружено большое количество УВ, также содержащих более 14 атомов углерода в молекуле.

Следует подчеркнуть, что углеводороды, идентифицированные вышеупомянутыми исследователями в живых организмах и в современных осадках, представляют лишь чрезвычайно небольшую фракцию нефти в ряду высокомолекулярных углеводородов (выше  $C_{14}$ ). В. А. Соколов [10], В. В. Вебер и Н. М. Туркельтауб [6] сообщили, что среди исследованных ими УВ из богатых органическим веществом осадков Каспийского и Черного морей отсутствовали УВ ряда  $C_2$ — $C_{14}$ . Поэтому они сделали вывод, что УВ в современных осадках не могут представлять нефть, так как эти отсутствующие УВ во многих нефтях составляют 50% или более<sup>1</sup>. Ранее К. Эмери и Д. Хогган [33] уже сообщили о том, что в осадках бассейнов недалеко от Калифорнийского побережья низкомолекулярные УВ обнаружены в концентрации менее 0,0001%. Дж. Эрдман (1962 г.) из углеводородов ряда  $C_1$ — $C_8$  обнаружил в современных осадках только метан и гептан, тогда как в древних осадках им были установлены все насыщенные углеводороды, включая пентаны, гексаны, гептаны и др. Ранее Дж. Эрдман и др. [34] сообщили о том, что в современных осадках отсутствуют также низкомолекулярные ароматические УВ — бензол и ксилолы. М. Дантон и Дж. Хант [32] отметили отсутствие УВ ряда  $C_4$ — $C_8$  в 21 образце современных осадков из Венесуэлы, США (штаты Техас и Калифорния), Кубы и Норвегии. Однако в 29 образцах из древних осадков в возрасте от докембрия до миоцена содержание этих УВ составило 0,0001%—0,08%. Эти исследования показывают, что углеводороды легче нонана ( $C_9$ ) в современных осадках обычно отсутствуют.

Кроме того, было обнаружено, что тяжелых углеводородов в современных осадках меньше, чем в древних отложениях. Проанализировав 55 образцов современных осадков из шести различных районов, Дж. Хант [42] нашел только в одном из них столько УВ с числом атомов углерода более 14, сколько в среднем их установлено для 1000 образцов пород. В большинстве современных осадков содержится только около  $\frac{1}{5}$  того количества углеводородов, которое свойственно древним породам. На основании вышеизложенного, по-видимому, можно считать, что лишь углеводороды из числа высокомолекулярных соединений нефти синтезируются живыми организмами и в конечном счете при незначительных изменениях становятся компонентами нефти. Все парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, содержащие менее девяти атомов углерода (кроме метана и гептана), живыми организмами не синтезируются и не обнаружены в современных осадках. Следовательно, они должны образовываться в породах (при катагенезе. — *Ред.*). То обстоятельство, что в современных осадках углеводородов с числом атомов углерода более девяти содержится меньше, чем в древних породах, свидетельствует об образовании некоторого количества высокомолекулярных углеводородов и в породах из ОВ.

<sup>1</sup> Автор допускает неточность — приписывает В. В. Веберу точку зрения В. А. Соколова. На самом же деле В. В. Вебер оспаривал мнение последнего, утверждая нечто диаметрально противоположное. — *Ред.*

## ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Основными веществами, из которых состоят организмы, являются белки, углеводы и липиды. В высших растениях также содержатся лигнин и высокомолекулярные ароматические соединения. Лигнин составляет около 15—20% от общего количества древесины наземных растений на сухую массу, и по-видимому, может быть главным поставщиком ароматических соединений для нефти. Белки, которые представляют основной источник азота в органических осадках, являются сложными полимерами аминокислот. Целлюлоза — углевод, выполняющий функции основного строительного материала оболочек клеток. Липиды — общий термин для восков, жиров, эфирных масел и пигментов. Большинство пигментов представляют собой чистые углеводороды; они могут попадать в нефти, почти не изменяя своего химического состава. С. Силверман [58] установил на основании отношений  $C^{13}/C^{12}$  в нефтях и различных органических материалах, что липиды являются первоначальным источником нефти. Как видно из табл. 2, липиды по химическому составу стоят к нефти ближе всех компонентов. Тем не менее, любой из приведенных компонентов, пока еще не сделаны окончательные выводы по этому вопросу, может считаться потенциальным источником УВ.

Таблица 2  
Средний химический состав природных веществ

Компоненты	Элементный состав, % вес.				
	C	H	S	N	O
Углеводы . . . . .	44	6	—	—	50
Лигнин . . . . .	63	5	0,1	0,3	31
Белки . . . . .	53	7	2	16	22
Липиды . . . . .	80	10	—	—	10
Нефть	82—87	12—15	0,1—5	0,1—0,5	0,1—2

Бактерии, которые обычно присутствуют в первых полутора метрах большинства осадков, вызывают первоначальный распад ОВ. 10—50% ОВ превращается в материал клеток бактерий. В аэробных условиях свободными продуктами являются вода, двуокись углерода и ионы сульфата, фосфата и аммония. В анаэробных условиях образуются аналогичные продукты и дополнительно метан и водород. Сера же выделяется в виде сероводорода [66]. Существенные различия между карбонатными и глинистыми осадками обуславливаются глубиной, на которой отмечается бактериальная активность. Ж. Линдблум и М. Лаптон [49] обнаружили, что бактерии, использующие органическое вещество, в карбонатных плах в штате Флорида (США) и на Кубе фактически вымирали в пределах первых полутора метров осадков. Однако в глинистых плах

из таких районов, как дельта р. Ориноко и Калифорнийский залив, активные бактерии находились на гораздо больших глубинах. В дельте р. Ориноко жизнеспособные бактерии были обнаружены до глубины примерно 45 м.

Г. Линдблум и М. Лаптон предположили, что ощутимо восстановительные условия и высокое содержание  $H_2S$ , присущие карбонатным илам (например, отложения во Флоридском заливе), возможно, ограничивали развитие бактерий. Средняя величина Eh для 11 кернов, отобранных с небольшой глубины карбонатных илов из заливов Флоридского и Батабано, составляла  $-200$  мв, тогда как для некоторых образцов из глинистых отложений дельты Ориноко эта величина оказалась положительной даже для образцов с большой глубины. Ассоциированное с глинистыми осадками железо соединяется с  $H_2S$ , образуя сульфиды, но в чистых карбонатных отложениях, сравнительно свободных от железа, происходит постепенное накопление  $H_2S$ , который сохраняется в осадках даже на больших глубинах. Этот сероводород был обнаружен в древних карбонатных отложениях, в которых, вероятно, находилось мало органического вещества или оно совсем отсутствовало. Возможно, это является также причиной высокого содержания серы в большинстве нефтей, связанных с карбонатными отложениями.

К. Крейчи-Граф [48] показал, что обычная асфальтовая природа соединений и высокое содержание серы (несколько процентов) в нефтях, связанных с известняковыми породами, указывает на иной путь образования этих нефтей по сравнению с низкосернистыми нефтями (содержащими обычно менее 1 % серы) из глинистых осадков. Чем глубже погребено в осадочных породах ОВ, тем менее значительной становится бактериальная активность, и превращение ОВ в углеводороды происходит в результате термической или каталитической дегградации. Для катализа требуется тесный контакт ОВ с поверхностью минерала. По-видимому, это обстоятельство обуславливает значительные различия между карбонатными и глинистыми илами. А. И. Горская [7] заметила, что с уменьшением размера частиц современных кластических осадков увеличивается процентное содержание органического углерода, всех битумоидов и углеводородов (табл. 3).

Таблица 3  
Органическое вещество современных кластических осадков  
(по А. И. Горской, 1950)

Осадок	ОВ, % вес.	Содержание в ОВ, % вес.	
		битумоидов <sup>1</sup>	углеводородов
Пески . . . . .	0,77	1,5	0,043
Алевриты . . . . .	1,15	2,1	0,096
Глинистые илы . . . . .	1,80	2,8	0,141

<sup>1</sup> Органическое вещество, растворимое в органических растворителях.

При исследовании глинистых сланцев Викинг Дж. Хант [43] обнаружил, что при переходе от алевролита к глинам, имеющим частицы диаметром менее 2 $\mu$ , содержание ОВ увеличивается втрое (табл. 4). Следовательно, ОВ в глинах, связанное с их мельчайшими частичками, находится в тесном контакте с поверхностью минералов.

С другой стороны, при изучении 346 образцов древнего известняка Х. Гейман [36] установил, что содержание ОВ в карбонатных илах составило 0,18%, тогда как в остатках фауны и в породе без фауны оно равнялось соответственно 0,23 и 0,10%. Х. Гейман также обнаружил, что органическое соединение хинолин при концентрации в водных растворах до 0,02% хорошо поглощается тремя основными глинистыми минералами, а именно, каолинитом, иллитом и монтмориллонитом; в известковых же илах никакого поглощения не происходит. В течение десятилетий глины были известны как превосходные катализаторы, обуславливающие перераспределение углеродных групп в органических соединениях.

А. Фрост (A. Frost, 1945 г.) проводил исследования по превращению спиртов, кетонов и других углеводородных соединений в углеводороды в присутствии глин при сравнительно низких температурах (150—180° С). Он установил, что глины, содержавшие минералы типа монтмориллонита и иллита, являются исключительно активными агентами по сравнению с каолинитами. Совсем недавно А. Вайсс [63] сообщил об образовании циклических и ароматических углеводородов в процессе нагревания монтмориллонита, в состав которого входили органические комплексы. Особенно интересное исследование провели Дж. Юрг и Е. Эйсма [45], обнаружившие, что в результате нагревания бегеновой кислоты (C<sub>21</sub>H<sub>43</sub>COOH) при температуре 200° С в присутствии бентонита с водой или без воды образуется ряд парафиновых и олефиновых УВ. Важно, что эти УВ образовались при наличии воды, которая, вероятно, присутствовала в своем естественном состоянии и при образовании нефти. В отсутствие глины при нагревании не образуется ни одного УВ. Хотя в этом направлении необходимо проводить дальнейшие исследования, в частности, над карбонатными илами, все же, по-видимому, следует считать, что в образовании УВ при каталитических процессах глинистые сланцы имеют явное преимущество перед карбонатами.

Тем не менее, благодаря незначительному количеству глинистого материала, рассеянного во многих карбонатных породах, существует возможность каталитической генерации углеводородов. В. А. Успенский и др. [13] отметили, что органический углерод в карбонатных

Таблица 4

Содержание ОВ в зависимости от размера частиц в глинистом сланце Викинг

Размер частиц	Содержание ОВ, % вес.
Алеврит . . . . .	1,79
Глина, 2—4 $\mu$ . . . . .	2,08
Глина, < 2 $\mu$ . . . . .	6,50

породах ассоциируется в основном с глинистыми минералами, часто присутствующими в таких породах. Проба из Флоридского залива была обработана разбавленной соляной кислотой с выделением некарбонатной фракции. Затем последняя была проанализирована на содержание ОВ и полученные результаты сопоставлены с данными для исходного ила. Оказалось, что в пробе, содержавшей около 15% глинистых минералов, 75% ОВ было обнаружено в небольшой по

Таблица 5

Зависимость между содержанием органического вещества и нерастворимого остатка карбонатных пород

(по В. А. Успенскому, А. С. Чернышевой, 1951)

Нерастворимый остаток, % вес.	Органическое вещество, % вес.	Битумоиды <sup>1</sup> , % вес.
4,3	0,06	0,015
10,2	0,15	0,021
15,5	0,28	0,034
24,5	0,49	0,034
57,9	0,70	0,046
66,1	0,93	0,051
72,8	2,36	0,052

<sup>1</sup> Органическое вещество, растворимое в органических растворителях; в нем содержатся углеводороды.

количеству глинистой фракции, а 25% — в оставшейся фракции, представленной карбонатами.

Как видно из табл. 5, В. А. Успенскому и А. С. Чернышевой [12] удалось установить довольно четкую зависимость между содержанием нерастворимого в карбонатных породах остатка, представленного, по-видимому, глинами, и ОВ. С увеличением содержания нерастворимого остатка увеличивается общее содержание ОВ и битумоида, в который входят также и УВ.

В чистых карбонатах, в которых отсутствует глинистый материал, возможность образования УВ каталитическим путем маловероятна. Превращение ОВ в УВ в чистых карбонатах является термическим процессом. Это говорит о том, что для образования нефти в карбонатах требуются большие глубины погребения и более длительные периоды времени, чем в глинах. Следовательно, на раннем этапе развития седиментационного бассейна карбонатные нефтематеринские породы в отличие от глинистых пород могли не выдавать нефть в коллекторы.

### МИГРАЦИЯ НЕФТИ

Первичная миграция нефти заключается в перемещении нефти и газа из плотной малопроницаемой материнской породы в пористую проницаемую породу-коллектор. При вторичной миграции перемещение нефти осуществляется в породе-коллекторе. Рассматривая карбонаты как возможные материнские породы, важно было бы сравнить процессы первичной миграции нефти в карбонатах и глинах. Из наиболее вероятной гипотезы следует, что по мере отложения осадков более глубоко погребенные отложения под давлением и в результате уплотнения покрывающих пород теряют свою поровую воду. Л. Уикс [62] подсчитал, что во время уплотнения осадочного (осадочно-породного. — *Ред.*) бассейна примерно из каждых

4 км<sup>3</sup> или вытесняется 15—20 млрд. баррелей жидкости, при этом жидкость выносит с собой незначительное количество (*minute quantities*) нефти. При поступлении жидкости в пористую породу-коллектор, вероятно, существенно изменяются физические и химические условия, в результате происходит выделение нефти. Когда капельки нефти увеличиваются в объеме, они не могут снова проникнуть в мелкие, смоченные водой поры окружающей плотной породы.

Однако это всего лишь гипотеза, которая не объясняет целый ряд вопросов: как мигрирует нефть в воде, какая ее часть перемещается с водой и на какой стадии наибольшее количество нефти покидает материнскую породу.

Нефть может мигрировать в виде капель, в коллоидально-дисперсном состоянии, в растворе или в газообразном виде. Г. Хобсон [40] предложил механизм перемещения нефти при миграции. Он считает, что шаровидные капли нефти могут вдавливаться в маленькие отверстия пор, постепенно прокладывая себе путь в коллектор. Е. Бейкер [18] представил факты, относящиеся к составу нефти, которые подтверждают идею о миграции нефти в виде разбавленной коллоидальной эмульсии, стабилизированной природными мылами. Согласно данным К. Мак Олифа [51], растворимость УВ в воде бывает достаточной для объяснения образования нефтяных залежей. Сопоставление по произведенным расчетам для большинства осадочных (осадочно-породных. — *Ред.*) бассейнов (*sedimentary basins*) валового количества перемещенной воды с количеством нефти показало, что даже при растворимости УВ в воде, равной 0,0002—0,0005%, может происходить образование нефтяных месторождений.

Однако пока все предлагаемые механизмы миграции нефти являются спорными. При миграции нефти в виде шаровидных капель обязательно должна иметь место их деформация, чтобы капли могли перемещаться по очень мелким порам, но такой деформации противостоят большие поверхностные натяжения. Для образования коллоидного раствора требуется почти в 50 раз больше мыльного или сольватирующего материала, чем УВ; при этом хорошо известно, что вмещающая порода будет стремиться адсорбировать такие поверхностно-активные агенты. Например, попытки использовать мыльные растворы для вторичной добычи нефти в большинстве случаев не удавались, потому что при перемещении даже на незначительное расстояние мыльная эмульсия адсорбируется на поверхности минералов. Предположения о миграции нефти как в виде коллоидного, так и истинного растворов еще не объясняют, почему нефть выделяется при вхождении в пористый коллектор. Несомненно, что коллектор отличается от материнской породы физическими и химическими свойствами, но пока неизвестно, каков характер этих свойств и каким образом они вызывают выделение нефти.

Если нефть мигрирует в виде мелких шаровидных капель или в виде коллоидного раствора, то возникнет больше трудностей при ее перемещении по тонкозернистым карбонатным материнским породам, чем по глинам. Частицы карбонатной породы не обладают механиче-

ской способностью глинистых частиц вызывать деформацию шаровидных капель и, следовательно, не обеспечивают их продавливание через поры осадка. Миграция нефти в виде стабилизированного мылом коллоида по всей вероятности невозможна из-за присутствующих в воде ионов кальция и магния. Как известно, ионы кальция в песке всегда прочно связываются с поверхностно-активными агентами, аналогичное явление могло происходить и в илах. Вероятно, миграция нефти в растворе при отсутствии сольватирующего органического материала может происходить так же легко в карбонатах, как и в глинах.

Р. Гинзбург [38] установил, что наибольшая часть воды в карбонатных илах теряется в первых 30—60 см. Дж. Уэллер [64] также считает, что в известковых илах происходит очень незначительное уплотнение. Р. Холлман [41] привел ряд доказательств в пользу подводного отвердевания известняков; он установил, что в сравнительно глубоких водах неподалеку от Северной Италии нижняя сторона (поверхность) аммонитов воспроизводит неровности пластов известняка, на которых лежат эти аммониты. Следовательно, пласты известняка затвердели и частично растворились прежде, чем на них опустились аммониты. Известняки отвердевают в основном в результате цементации и перекристаллизации. Поэтому миграция жидкостей из известняков должна происходить на очень ранней стадии и на чрезвычайно небольшой глубине, чтобы обеспечить перенос в коллектор ощутимых количеств нефти. Однако большая часть нефти в карбонатной породе как бы «запирается на замок» и вынуждена искать себе путь для выхода на более поздней стадии литогенеза. Эта нефть может выноситься вместе с флюидами в процессе миграции по разломам, путям выщелачивания и по трещинам, которые гораздо чаще встречаются в карбонатах, чем в сланцах. Х. Гейман [36] заметил, что величина отношения содержания УВ к содержанию ОВ (коэффициент  $\mu_3$  по принятому в МГУ обозначению. — *Ред.*) в известняках гораздо выше, чем в глинах. Это противоречит тому факту, что известняки стремятся «запереть» в себе УВ и освобождают их с гораздо большей «неохотой», чем глины. Объяснения этого явления будут рассмотрены позднее.

Э. В. Чайковская [15] отмечает, что согласно некоторым исследователям, ранняя литификация карбонатных илов делает их неспособными отдавать битумы вмещающим породам. Тем не менее, доказательства молекулярной миграции в пределах самих нефтематеринских карбонатных пород довольно многочисленны и убедительны. Э. В. Чайковская считает, что битумы перемещаются по многочисленным трещинам и кавернам, образованным в результате циркуляции подземных вод в карбонатных породах; эти воды также увеличивают первичную пористость. Она пришла к выводу, что некоторые карбонатные отложения в районах Туруханска и Норильска (СССР) характеризуются высоким содержанием битумов. Эти битумы образовались в пределах карбонатных нефтематеринских пород и перераспределились в небольших по размеру кавернах, порах и трещинах.

Э. В. Чайковская, как и Х. Гейман, считает, что в чистых карбонатных отложениях содержится относительно незначительное количество органического вещества, большая часть которого состоит из УВ.

Следует отметить, что в природе довольно часто встречаются известняки и известковые глинистые сланцы, минеральный состав которых представляет нечто среднее между глинами и карбонатами. Такие породы представляют еще большую загадку в отношении их способности к уплотнению и выделению флюидов в коллекторы. Большинство подобных гибридных осадков характеризуется очень высоким содержанием ОВ [25], [43]. Некоторые из этих отложений, как, например, формация Дьювернери в Канаде и формация Ля Луна в Венесуэле, как с химической, так и с геологической точек зрения, по-видимому, являются нефтематеринскими.

### НЕФТЕМАТЕРИНСКИЕ КАРБОНАТНЫЕ ПОРОДЫ

Недавно Е. Оуэн [55] сделал обзор геологических концепций, рассматривающих карбонаты как материнские породы. Он установил, что стратиграфические и структурные особенности залежей нефти и газа в карбонатных породах указывают на автохтонное происхождение содержащихся в них УВ. Существует много нефтеносных площадей, где карбонатные породы в литологическом отношении явно преобладают. В данной главе рассматриваются некоторые важные нефтяные месторождения.

Месторождения бассейна Уиллистон, США. Этот бассейн занимает площадь более 259 км<sup>2</sup>; мощность девонских морских карбонатных отложений более 300 м [20]. Они представлены известняками, доломитами, эвапоритами и небольшим количеством глинистых сланцев. Промышленная нефть обнаружена, главным образом, в карбонатных отложениях свиты Саскачеван, хотя горючие сланцы и асфальтовые образования (asphaltic stains) присутствуют повсеместно в отложениях как среднего, так и верхнего девона. Например, в основании свиты Элк Пойнт на северо-западе Северной Дакоты и на востоке Монтаны залегают темноокрашенные плотные известняки, которые образовались в эвксинских условиях (euxinic conditions)<sup>1</sup>, благоприятствовавших сохранению органического вещества. Признаки нефти, ее пятна обычно обнаруживаются на поверхностях трещин, свидетельствуя, что эта нефть автохтонного (параавтохтонного. — *Ред.*) происхождения, а темные известняки, возможно, являются материнскими породами. Однако и в этом случае можно доказать, что часть глины отдадут, так как глинистые известняки и доломиты распространены в разрезах как среднего, так и верхнего девона. Тем не менее, на этой нефтеносной площади явно преобладают карбонатные породы. Большая часть карбонатов свит Элк

<sup>1</sup> Условия, подобно существующим в Черном море: слабая вертикальная циркуляция вод. — *Ред.*

Пойнт и Саскачеван представляет собой распространенные по всему разрезу известняки и доломиты от светлого до темно-коричневого цвета, местами с темно-серыми прослойками углистого сланца и следами нефти и битумов (других нафтидов. — *Ред.*).

**Месторождение Абкайк-Гхавар, Саудовская Аравия.** Одно из крупнейших в мире нефтяное месторождение Абкайк-Гхавар (Abgaiq-Ghawar) простирается более чем на 225 км, а нефть извлекается с максимальной глубины 390 м [16]. Основным продуктивным горизонтом является горизонт Араб-D, располагающийся в верхней части юрской формации Джубейла (Jubaila). Породы формации Джубейла мощностью 360 м представлены в основном мелкозернистыми известняками и находящимися в подчиненном количестве калькаренидами, известняками и доломитами. Продуктивный горизонт Араб-D мощностью около 169 м сложен калькаренидами, мелкозернистыми известняками и доломитами с прослойками ангидрита. Этот горизонт перекрывает отложения известняков мощностью 150 м и доломитов, на которых залегает пласт ангидрита. Выше ангидритового пласта у подошвы горизонта Араб-D отложения представлены только горючими сланцами со слабыми следами нефти. Большая часть нефти, обнаруженной в первых 72 м Верхнеджубайльской формации, находится ниже ангидритового пласта. Сотрудники Арабско-Американской нефтяной компании, которые, вероятно, изучили это месторождение лучше, чем представители других организаций, считают, что гхаварская нефть образовалась в осадочных породах формации Верхняя Джубайла и горизонта Араб-D. Частично это предположение основывается, по-видимому, на непостоянном распределении нефти и воды в пористых породах формаций Средняя и Нижняя Джубайла. Объем этих пористых пород почти прямо пропорционален количеству калькаренида в этих формациях. Возможно, это один из самых наглядных геологических примеров карбонатных нефтематеринских пород.

**Месторождения Ирана, Ирака, Турции.** К возможным карбонатным нефтематеринским породам, возраст которых колеблется от среднего мела до олигоцена, следует отнести известняки, в том числе мелоподобные, в Иране, Ираке и юго-восточной Турции. Нефть связана здесь с рифовыми комплексами и трещиноватыми известняками (Baker and Hanson, 1952).

Нефтяные месторождения на юго-западе Ирана приурочены к известнякам Верхнего Асмари, в которых, как полагают, нефть автохтонного происхождения. Мощность известняков Асмари, местами включающих рифовую фацию, составляет 210—450 м. Как миоценовые, так и олигоценовые карбонатные отложения Асмари богаты органическим веществом.

Другим интересным примером материнских карбонатных пород являются породы нефтяного месторождения Киркук, расположенного на севере Ирака и простирающегося на 100 км. Запасы нефти в нем составляют около миллиарда баррелей [31]. Продуктивные породы представлены рифовыми и глобигериновыми известняками от средне-

эоценового до нижнемиоценового возраста. Толщу перекрывают известняки и соляные отложения, а в ее подошве располагаются мощные известняки и мергели.

Встречаются примеры нефтеносности карбонатных пород, когда более вероятным источником нефти являются глинистые породы, перекрывающие или подстилающие карбонатные отложения. Например, присутствие нефти в карбонатных коллекторах, несогласно перекрытых глинистыми породами, можно объяснить миграцией нефти из вышележащих глинистых илов (muds). Пористость в таких карбонатах часто бывает обусловлена эрозией и выщелачиванием. Типичными примерами таких коллекторов служат известняки Роджерс Сити, Траверс и Данди в отложениях Мичиганского бассейна, а также Трентон в Мичигане и на западе шт. Огайо. Глинистые породы формации Симпсона считаются нефтематеринскими для элленбургерских известняков Пермского бассейна в штатах Техас и Нью-Мексико.

Дж. Миллер и др. [53], подробно изучив нефть в отложениях бассейна Маракайбо (Венесуэла), пришли к выводу, что известняки Ла Луна с высоким содержанием битумоида были вероятными нефтеобразующими породами для некоторых нефтей в западной части Венесуэлы. Эффективная мощность карбонатных коллекторов Коголло и Ла Луна составляет около 540 м. Е. И. Бодунов-Скворцов [1] считает, что битумы, обнаруженные в нижнекембрийских доломитизированных известняках Восточной Сибири, автохтонного происхождения. В трех карбонатных свитах — ангарской, булайской и бельской — мощность известняков с прослоями ангидрита составляет около 800 м. Весь разрез подстилают мощные доломитовые отложения. И. О. Брод [2] относит асфальты и другие битумы (нафтиды. — *Ред.*), обнаруженные в виде включений в толще палеозойских известняков и доломитов западной части Восточно-Сибирской платформы, к автохтонным. Как уже упоминалось, в карбонатных породах содержится по крайней мере 40% мировых запасов нефти (без СССР и социалистических стран), хотя по сравнению с глинистыми породами, составляющими 50% осадочных бассейнов на континентах и континентальных шельфах, на долю карбонатов приходится только 16% [61].

Приведем некоторые условия, благоприятствующие образованию нефтематеринских карбонатных материнских пород.

1. Установлено, что карбонаты относительно быстро литифицируются и обладают способностью на ранних стадиях миграции флюидов из бассейна удерживать заключенные в них (карбонатах) углеводороды. В это же время в результате отсутствия достаточно непроницаемой крышки большинство углеводородов из глинистых илов, несомненно, теряется.

2. Известняки часто ассоциируются с эвапоритами в условиях, которые весьма благоприятны для образования и накопления нефти. Л. Уикс [62] указывает на типичную последовательность осадочных

отложений, начиная от глубоководных застойных известково-известковых фаций с известняками и доломитами вблизи шельфов. В более глубоких зонах могут встречаться кремнистые сланцы, за которыми располагаются фации известняков, чистых, частично перекристаллизованных и доломитизированных. Довольно распространены обособленные рифы, обращенные в сторону глубокого бассейна, а также рифовые останцы (patch reefs), распространенные выше области шельфа. Далее в разрезе залегают эвапориты — первичные доломиты, ангидриты или соляные отложения. В сущности эвапориты распространены по всей центральной площади бассейна. При таком осадочном цикле ОВ, которое накопилось с самого начала, в конце концов генерирует УВ в значительных масштабах. Затем, благодаря присутствию непроницаемой кровли, состоящей из эвапоритовых отложений, эти УВ оказываются в ловушках. Л. Уике ссылается на 20 примеров нефтеносных бассейнов, которые прошли через некоторые или все эти стадии.

3. УВ, мигрирующие с водной фазой по разломам, трещинам и первичным порам, расширенным в результате растворения, вероятно, освободились и образовывали шарообразные капли нефти на контакте с сильно солеными водами, типичными для разреза карбонатно-эвапоритовых отложений. Конечно, эта схема образования нефти является умозрительной. Однако существенные изменения концентрации солей в растворах могли бы оказаться благоприятным фактором для процесса накопления нефти.

Итак, большинство карбонатных материнских пород, с которыми связаны крупные нефтяные месторождения, как, например, огромные третичные и юрские залежи нефти на Ближнем Востоке, по-видимому, относятся к этому карбонатно-эвапоритовому типу пород, благоприятному для образования, миграции и накопления нефти.

Геохимики подошли к идентификации материнских пород, подробно изучив различные органические компоненты в древних осадках и выяснив разницу между нефтеносными и не нефтеносными регионами. Если допустить, что нефть образуется из ОВ, отложенного в неколлекторских осадочных породах (плотных карбонатах) и мигрирует в коллекторы (риффы, оолиты), тогда важно понять распределение ОВ и УВ в неколлекторских осадочных породах. Количество ОВ в осадочных породах изменяется в широких пределах и имеет исключительное значение для вывода о возможностях нахождения нефти в конкретной части осадочного (осадочно-породного. — *Ред.*) бассейна. К сожалению, пока выполнено мало таких исследований для карбонатных разрезов.

Гораздо лучше исследованы глинистые отложения с малым содержанием карбонатов. А. Б. Ронов [9], например, подробно изучил распределение  $C_{орг}$  в девонских отложениях Русской платформы. Он пришел к заключению, что в глинах вообще содержится больше  $C_{орг}$ , чем в карбонатах. Его данные представлены в табл. 6. Как и следовало ожидать, в прибрежных и морских фациях содержалось

наибольшее количество ОВ<sup>1</sup>, а в континентальных — наименьшее.

А. Б. Ронов установил также интересную корреляцию между нахождением нефти в девонских коллекторах и концентрацией ОВ в сопутствующих неколлекторских породах. Он обнаружил, что вся нефть сосредоточена в районах, где глинистые породы характеризуются повышенным содержанием ОВ, обычно достигающим 1%. Ввиду того, что среди карбонатов присутствовали глины, не представляется возможным сделать какие-либо выводы о значении карбонатов в формировании нефтяных залежей. А. Б. Ронов не делал анализов углеводородов, которые важны при оценке карбонатных материнских пород.

Таблица 6

Содержание ОВ в девонских отложениях Русской платформы

(по А. Б. Ронову, 1958)

Фациальные условия	ОВ, % вес. <sup>1</sup>	
	в глинах	в карбонатных породах
Континентальные и лагунные отложения . . .	0,43	0,18
Прибрежно-морские отложения . . . . .	0,95	0,25
Отложения открытого моря (пелагические) . .	1,10	0,39

<sup>1</sup> С<sub>орг</sub> умножено на 1,22.

При анализе УВ образцы осадочной породы предварительно измельчают и затем экстрагируют из них разными органическими растворителями — эфиром или бензолом — растворимое органическое вещество (битумоиды. — *Ред.*). На хроматографе растворимое органическое вещество можно разделить на две фракции — углеводородную и неуглеводородную (асфальтовую) [44], [56]. При удалении растворителя легкие УВ теряются и остаются УВ от С<sub>14</sub> до С<sub>40</sub>—С<sub>50</sub>.

<sup>1</sup> Американские геохимики обычно используют для перехода от содержания в породе С<sub>орг</sub> к содержанию в ней ОВ переводной коэффициент 1,22 [35]. Коэффициент 1,2 отвечает 82% содержания С<sub>орг</sub> в ОВ. В СССР чаще пользуются коэффициентом 1,33, соответствующим более распространенному случаю — 75% содержанию С<sub>орг</sub> в ОВ.

Вообще же содержание углерода в ОВ сильно варьирует в зависимости как от первичных, так и от вторичных факторов — от исходного типа ОВ (сапропелевого, гумусового) и, особенно, от степени его метаморфизма, т. е. от степени катагенетической измененности. Поэтому иррационально всегда (для всех случаев) пользоваться каким-либо одним определенным коэффициентом — 1,22 или 1,33. Вообще нет смысла переходить от аналитически определенной цифры — содержания С<sub>орг</sub> — к менее точному параметру — содержанию ОВ, так как это ведет к потере точности. Баланс же ОВ можно вести в расчете на углерод. — *Ред.*

Асфальты — это соединения, содержащие азот, серу и кислород, а также углерод и водород. Остаточное органическое вещество<sup>1</sup>, которое иногда называют керогеном, достаточно подробно описано Дж. Форсманом и Дж. Хантом [35].

Распределение УВ нерастворимого ОВ в некоторых типичных глинистых породах и карбонатах дано в табл. 7. Углеводородная фракция представляет нефть, рассеянную в материнской породе (микронепфть. — *Ред.*). В большинстве осадочных бассейнов такой нефти в материнских породах в 20—100 раз больше, чем в коллекторах.

Таблица 7

Распределение УВ и ОВ в неколлекторских породах  
(по J. Hunt, 1961)

Тип породы	УВ, % вес.	ОВ, % вес.
Глинистые породы (shales)		
Уилкоккс, шт. Луизиана (США) . . . . .	0,018	1,0
Франтиер, шт. Вайоминг (США) . . . . .	0,03	1,5
Спрингер, шт. Оклахома (США) . . . . .	0,04	1,7
Монтерей, шт. Калифорния (США) . . . . .	0,05	2,2
Вудфорд, шт. Оклахома (США) . . . . .	0,3	5,4
Известняки и доломиты		
Известняк Миши Кэньон, шт. Монтана (США) . . . . .	0,0067	0,11
Известняк Айртон, шт. Альберта (Канада) . . . . .	0,01	0,28
Доломит Мэдисон, шт. Монтана (США) . . . . .	0,024	0,13
Известняк Чарльз, шт. Монтана (США) . . . . .	0,027	0,32
Доломит Цехштейн, Дания . . . . .	0,031	0,47
Известняк Банфф, шт. Сев. Дакота (США) . . . . .	0,053	0,47
Известковые сланцы (мергели — <i>Ред.</i> )		
Ниобрара, шт. Вайоминг (США) . . . . .	0,11	3,6
Антрим, шт. Мичиган (США) . . . . .	0,24	6,7
Дьюверней, провинция Альберта (Канада) . . . . .	0,33	7,9
Нордегг, провинция Альберта (Канада) . . . . .	0,38	12,6

Высокая концентрация УВ и ОВ в таких породах, как, например, глины формаций Вудфорд, Дьюверней и Нордегг, вовсе не позволяет автоматически считать их хорошими материнскими породами. Возможно, что содержание органических компонентов этого типа в осадках потому высокое, что они адсорбировали УВ, а не отдали их

<sup>1</sup> Автор неудачно называет нерастворимую часть ОВ «остаточным ОВ» (residual organic matter). Правильней с химико-аналитической п., особенно, с геохимической точек зрения говорить о нерастворимой, или дебитуминированной, части ОВ. Термин «остаточный» в геохимии следует использовать для вещества, сохранившегося (оставшегося) после каких-либо природных процессов (например, после миграции части компонентов). Также не следует называть керогеном именно «остаточное» нерастворимое ОВ. Это будет не только нарушением принципа приоритета (термин предложен проф. А. Крум-Браун в 1912 г. для ОВ шотландских горючих сланцев), но и потерей определенности понятия, так как разные аналитики выделяют из ОВ битумоиды различными методами, а некоторые удаляют еще и гуминовые кислоты и другие вещества слабым раствором щелочи. — *Ред.*

коллекторам. Тот факт, что породы типа известняка Миши Кэньон характеризуются очень низким содержанием УВ, не обязательно означает, что известняки выделили большое количество УВ в коллекторы. Содержание УВ первоначально присутствовавших или собравшихся из осадочных пород любого типа не известно. Некоторую оценку этого количества можно было бы произвести, просуммировав содержание УВ как в коллекторах, так и в неколлекторских породах всего осадочного бассейна. Однако эта цифра не сможет учесть потери УВ в течение геологического времени. Интересно

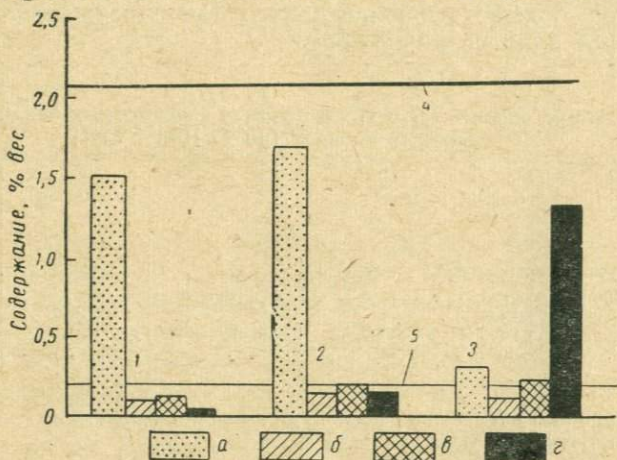


Рис. 1. Содержание ОВ в современных морских осадках (по Э. Дегену, 1964).

1 — карбонат раковин *Mytilus californianus*; 2 — известковый ил (Флоридский залив); 3 — глина (впадина Сан-Диего); 4 — ископаемые глинистые породы (имеется в виду все ОВ); 5 — ископаемый известняк (имеется в виду все ОВ).  
 а — аминокислоты; б — углеводы; в — экстракт, выделенный органическими растворителями (битумоид. — Ред.); г — органический остаток (гуминовый).

отметить, что большинство известняков и доломитов характеризуются таким же содержанием УВ, как и глины, хотя содержание ОВ в первых примерно в 10 раз ниже. Это обстоятельство лишний раз подчеркивает важность определений содержания УВ.

Низкие величины содержания ОВ в карбонатных породах по сравнению с глинистыми (см. табл. 7) соответствуют данным А. Б. Ронова в табл. 6. Однако современные карбонатные осадки по содержанию ОВ очень близки к современным глинам (табл. 8).

Х. Гейман [36] предположил, что из-за частого воздействия на карбонатные породы атмосферных вод большинство из них теряет ОВ быстрее, чем глины. Альтернативная гипотеза Э. Дегена (1964 г.) заключается в том, что карбонатные породы вначале содержат белковое ОВ (90% вес.), которое гидролизуеться во время перекристаллизации (потери ОВ — 75% вес.), тогда как в глинах первоначально содержится гуминовое и лигниновое ОВ (85%) (потери ОВ — 5—10% вес.), которое способно пережить диагенез (рис. 1). Если даже большая часть теряется в карбонатных осадках в самом начале

процесса диагенеза, то это еще не объясняет, почему оставшееся органическое вещество является таким эффективным генератором УВ.

Как видно из табл. 8, величина отношения содержания УВ к содержанию ОВ (коэффициент  $\mu_3$ . — *Ред.*) гораздо выше для карбонатных пород, чем для глинистых сланцев. К сожалению, пока не удалось выяснить, какая часть углеводородов утеряна из этих двух типов пород. Как ранее упоминалось, могло оказаться так, что большая часть УВ, генерированных в карбонатных породах, задерживается в них на ранней стадии литификации, тогда как УВ из глини оказывается больше первоначального генерированного, но затем частично потерянного их количества.

Таблица 8

Распределение УВ и ОВ в целом в современных осадках и осадочных породах (по J. Hunt, 1961)

Осадки/породы	УВ, % вес.	ОВ, % вес.
Глины (современные осадки) <sup>1</sup> . . . . .	0,005	1,5
Глины (породы) <sup>1</sup> . . . . .	0,03	2,0
Карбонаты (современные) <sup>2</sup> . . . . .	0,004	1,7
Карбонаты (породы) <sup>1</sup> . . . . .	0,034	0,2

<sup>1</sup> Усредненные образцы из нескольких районов.

<sup>2</sup> Залив Батавано, Куба.

Одно из самых подробных исследований распределения УВ в фациях материнских и коллекторских пород в геологическом разрезе проведено Д. Бейкером [17]. В породах различных литологических типов из группы Чероки (штаты Канзас и Оклахома), очень близких в стратиграфическом отношении, он обнаружил существенные колебания содержания УВ и  $C_{орг}$  (табл. 9). Предел колебаний содержания УВ из них почти такой же значительный, как и для образцов, проанализированных Дж. Хантом (см. табл. 7).

Вероятно, из пород всех типов, представленных в табл. 9, в коллекторы Чероки выделилось некоторое количество углеводородов. Наиболее вероятными материнскими породами могли быть известняки и серые глины. Глины, подстилающие угли, и зеленовато-серые глинистые породы характеризуются слишком низким содержанием УВ и потому не могут считаться нефтематеринскими породами. С другой стороны, фосфатсодержащие глины хотя и богаты УВ, но, вероятно, не выделяли их в коллектор.

Данные Д. Бейкера подтверждают сведения других ранее упоминавшихся исследователей об очень высокой величине отношения УВ к  $C_{орг}$  в карбонатах ( $\mu_3$ ). Исследуя полученные результаты, Д. Бейкер отметил трудности выделения автохтонных углеводородов и углеводородов, которые вертикально мигрировали в предполагаемую материнскую породу. Это сложный вопрос, затрудняющий любое

Данные о среднем составе органических компонентов в основных типах пород группы Чероки в штатах Канзас и Оклахома

(по D. Baker, 1962)

Тип породы	Количество образцов	УВ, % вес.	C <sub>орг</sub> , % вес.	$\frac{УВ}{C_{орг}} \cdot 10^2$
Глины, подстилающие угли и родственные им породы	9	0,0019	0,34	1,06
Зеленовато-серые глины и родственные породы	43	0,0031	0,31	1,26
Известняки	11	0,0091	0,19	4,72
Серые глины	37	0,0129	1,52	0,92
Черные глины, содержащие фосфат	19	0,292	7,94	3,88

объяснение распределения УВ в породах. Однако в большинстве случаев сопоставление составов нефтей в коллекторах показывает, что в пределах любой формации сходство составов отмечается по простиранию, а заметная разница наблюдается по глубине. В этом отношении типичны данные Н. Басса [21], из которых видно, что нефти залежей Рейнджли, Эшли Вэлли и Элк Спрингс из песчаников Вебер, простирающихся на 80 км, сходны по составу, а нефти из песчаников Вебер, Шинарам и Мэнкос полностью отличаются друг от друга, хотя по глубине они разнятся только на 1200 м. Это означает, что миграция нефтей происходит в пределах стратиграфически близких пород и не охватывает всего вертикального разреза бассейна. У С. Г. Неручева [8] также имеются геохимические данные, указывающие на то, что большинство УВ в материнских породах имеют автохтонное происхождение.

### ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПОЗНАВАНИЯ КАРБОНАТНЫХ МАТЕРИНСКИХ ПОРОД

Исследования, о которых сообщалось выше, позволили получить много ценных сведений о распределении УВ в осадочных бассейнах в связи с аккумуляцией нефти и газа. Многие нефтяные компании разработали также эмпирические методы идентификации материнских пород, которые основаны частично на опыте, а частично приняты априори.

Первые эмпирические методы разработаны Г. Филиппи [56] и его коллегами из Шелл Ойл Компани (Shell Oil Company). Они считали нефтематеринскими мелкозернистыми осадочными породами с автохтонными маслами (микронфтями. — *Ред.*). При этом качество материнской породы определялось по количеству УВ, присутствующих в весовой единице сухой породы. Породы, в которых содержались менее 0,005% автохтонных УВ ( $\mu_4 < 0,005\%$ . — *Ред.*), считались бесперспективными на нефть, но уже при концентрации более

0,5% они представляли значительный интерес. Согласно этому, известняки Ла Луна на западе Венесуэлы рассматривались как весьма перспективные нефтематеринские породы.

Гипотеза, которая положена в основу этого метода, следующая. Если в мелкозернистом осадке содержатся автохтонные углеводороды, значит данный осадок способен генерировать углеводороды и, следовательно, является материнской породой. Однако в действительности нельзя считать отложения нефтематеринскими, если в них нет промышленных скоплений нефти. Ведь для этого требуется не только генерация углеводородов, но и их выделение из породы и накопление в соответствующей пористой ловушке. Тот факт, что углеводороды, экстрагированные методом Компании Шелл, возможно, являются автохтонными, еще не позволяет считать этот метод универсальным. В сущности он дает картину распределения углеводородов в осадочном бассейне и позволяет предположить, что к породам с самой высокой концентрацией УВ будут приурочены коллекторы, содержащие наибольшее количество нефти. Возможно, этот вывод применим для пород с промежуточными содержаниями УВ, но он явно не действителен для пород с очень высокими концентрациями УВ. Как упоминалось выше, если породы смачиваются нефтью, они, вероятно, стремятся адсорбировать ее, а не выделять.

Е. Брей и Е. Эванс [29] обратили внимание на то, что в составе *n*-алканов из современных осадков заметно преобладают молекулы с нечетным числом атомов углерода (нечетные *n*-алканы). Отношение нечетных *n*-алканов к четным (с четным числом атомов углерода) составляет  $\frac{3}{1} \div \frac{5}{1}$ . Причину этой диспропорции впервые объяснили А. Чибнэлл и С. Пайпер [30]. Они установили, что в восках растений и насекомых содержатся в основном алканы с нечетным числом атомов углерода. Когда воски из живых организмов попадают в осадки, в них, вероятно, сохраняется это соотношение. Однако по данным Е. Брея и Е. Эванса (табл. 10) в *n*-алканах из нефти содержатся фактически равные количества углеводородов с четным и нечетным числом атомов углерода.

Таблица 10

Величина отношения НЧ/Ч *n*-алканов в современных осадках, породах и нефтях

Источник УВ	НЧ/Ч
Современные осадки	2,5—5,5
Древние осадки	0,9—2,4
Нефти	0,9—1,2

Ископаемые осадки, т. е. породы, которые можно рассматривать как потенциально нефтематеринские, содержат большее количество *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода, чем нефти промыш-

ленных скоплений. Менее резко<sup>1</sup> это выражено в углеводородах из современных осадков. Е. Брей и Е. Эванс пришли к выводу, что первоначальное различие в содержании алканов с четным (Ч) и нечетным (НЧ) числом атомов углерода в живых организмах и в современных осадках постепенно уменьшалось по мере добавления УВ, образовавшихся в осадках, к исходным УВ из живых организмов. Генерированные УВ, вероятно, имеют одинаковое количество молекул с нечетным и четным числом атомов углерода, поэтому, если их по сравнению с присутствующими исходными УВ образовалось достаточное количество, то преобладания НЧ над Ч в алканах из современных осадков затушевывалось. Е. Брей и Е. Эванс пришли к выводу, что осадочную породу можно было бы считать материнской, если бы в ней генерировалось достаточное количество УВ, чтобы снизить величину отношения НЧ/Ч до 1,20 или сделать ее еще меньше. Эта величина является максимальной для нефтей<sup>2</sup>. Согласно их методу, и известняки Кэньона (шт. Техас) и Хета (шт. Монтана) можно считать материнскими породами, поскольку величина НЧ/Ч в них составляет в среднем соответственно 1,0 и 1,1. Конечно, любой из этих методов опознавания материнских пород требует проверки на определенном количестве образцов в пределах всей формации, поскольку формация может оказаться неоднородной в отношении способности генерировать УВ.

Для определения материнских пород У. Халифе и М. Луи [46] разработали метод окисления. Сущность его заключается в определении восстановительной способности нерастворимого органического вещества в породе при обработке ее сильным окислителем, например перманганатом калия.

Как установлено, существует зависимость между соотношением величины, характеризующей восстановительную способность, и общим содержанием органического углерода, с одной стороны, и содержанием (% вес.) углерода, оставшегося после окисления, с другой стороны. Эта зависимость указывает на характер восстановленности органического вещества на разных стадиях процесса окисления. У. Халифе и М. Луи получили три типа кривых:

1) восходящая кривая, показывающая, что более стойкое органическое вещество поглощает больше кислорода и поэтому больше окисляется; характеризует высоко продуцирующие материнские породы;

2) нисходящая кривая, показывающая, что более стойкий органический материал поглощает очень незначительное количество кислорода, так как он уже окислялся до некоторой степени, характеризует низко продуцирующие материнские породы, содержащие ОВ континентального типа;

<sup>1</sup> Здесь автором, безусловно, допущена опечатка. На самом деле в современных осадках отмечаются наибольшие величины отношения НЧ/Ч. — *Ред.*

<sup>2</sup> Для нефтей величина НЧ/Ч обычно меньше 1,15. — *Ред.*

3) прямая линия (для некоторых случаев), указывающая на то, что ОВ подобно обнаруженному в современных илах и находится в процессе восстановления.

По методу окисления известняки Ла Луна в Венесуэле, по-видимому, являются высоко продуцирующими материнскими породами, тогда как киммериджские известняки во Франции, вероятно, еще не генерировали нефть.

В. В. Вебер и А. И. Горская [5] предприняли попытку использовать химический состав рассеянных битумоидов для опознавания материнских пород. Они ссылаются на битуминозные известняки каменноугольного возраста в Донбассе как на пример карбонатной материнской породы. Эти авторы обнаружили, что битумоиды, рассеянные в известняках, являются настоящей нефтью, и последняя, согласно В. В. Веберу, явно автохтонного происхождения. В одном из разрезов формации Вискан по трещинам карбонатных пород найден асфальт, состав которого в общем похож на состав битумоидов, рассеянных в материнских породах-известняках.

Любой метод различия мигрирующих (аллохтонных) углеводородов и местных (автохтонных), вероятно, явился бы методом опознавания материнских пород. Большое количество мигрирующих углеводородов должно характеризовать высоко продуцирующую материнскую породу. В. А. Успенский и др. [11] первыми высказали предположение о том, что изменения степени битуминозности (процентное содержание УВ) во всем ОВ можно было бы использовать для опознавания следов мигрировавшей нефти. По мнению В. А. Успенского, если нефть мигрирует, перераспределяясь в пределах материнской породы, то при этом, вероятно, отдельные участки будут характеризоваться устойчиво повышенными содержаниями углеводородов по сравнению с фоновой концентрацией в породе автохтонных углеводородов. Н. Б. Вассоевич [4] установил этот факт более точно, показав, что степень битуминозности (процентное содержание УВ) во всем органическом веществе увеличивается с уменьшением содержания органического вещества.

Позднее С. Г. Неручев [8] подтвердил эти выводы, установив логарифмическую зависимость между содержанием растворимых битумоидов во всем углеводе и общим содержанием органического углевода (рис. 2)<sup>1</sup>. Прямая на приведенном графике отделяет аномально высокие величины содержания растворимых битумоидов от фоновых величин. Точки над прямой характеризуют мигрировавшие битумоиды, а ниже ее — автохтонные битумоиды. Как следует из рис. 2, концентрация автохтонных битумоидов с уменьшением содержания органического углевода увеличивается.

Н. Б. Вассоевич, редактировавший книгу С. Г. Неручева [8], обратил внимание на то, что каждому типу породы должны соответствовать на графике свои поля автохтонных битумоидов, поэтому

<sup>1</sup> Автор, вероятно, из-за незнания русского языка допустил ошибку. Приведенная им в упрощенном виде диаграмма составлена не С. Г. Неручевым, а редактором его книги Н. Б. Вассоевичем.

прямая (рис. 2) должна смещаться с изменением литологического состава. Например, известно, что карбонатные породы характеризуются высоким содержанием автохтонных битумоидов (в %) в органическом веществе (величиной  $\beta$ . — *Ред.*), поэтому прямая, отделяющая мигрировавшие битумоиды от автохтонных, на графике будет располагаться выше, чем для глин. К сожалению, С. Г. Неручев не разъясняет, каким образом следует провести эту прямую. Он различает также автохтонные и мигрировавшие битумоиды с помощью частотных кривых распределения содержания битумоида в образцах из отдельных формаций. На этих графиках очень четко выделяются аномальные величины, обусловленные, по-видимому, мигрировавшими битумоидами. В большинстве случаев автохтонные битумоиды составляют более 75% от общего количества их. Это также видно на рис. 2.

В конце своей книги [8] С. Г. Неручев приводит уравнения для вычисления количеств автохтонной и мигрировавшей нефти в осадочной толще. Эти расчеты основаны на том, что когда материнское ОВ отдает нефть, то содержание в нем углерода и водорода снижается и пропорционально увеличивается содержание кислорода, азота и серы. При этом в породе уменьшается содержание масляной фракции и углеводородов. Согласно С. Г. Неручеву, определив количество углерода, водорода, кислорода, азота и серы в различных фациях ОВ, можно вычислить количество нефти, которая мигрировала из нефтепроизводящих отложений, и, таким образом, определить количество еще необнаруженных запасов в изучаемом бассейне. Хотя С. Г. Неручев и признает трудность оценки количества нефти, потерянной из-за отсутствия покрышек у коллектора (*reservoir cover*), все же он считает, что его метод можно использовать при разведке на нефть.

#### ВЫВОДЫ

Табл. 11 представляет собой попытку суммировать различные концепции, касающиеся оценки нефтематеринских пород. Как установлено при сравнении литологических типов пород, таких, как карбонаты и глины, в каждом случае может быть выделен целый ряд специфических признаков. Приведенные в табл. 11 сведения указывают

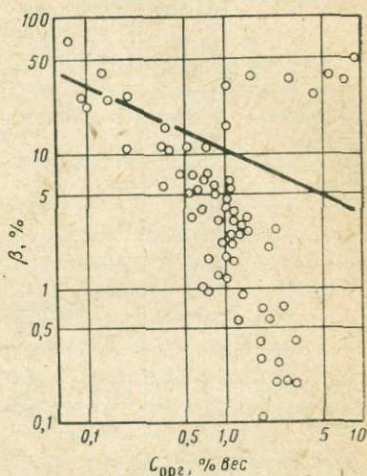


Рис. 2. Зависимость между общим содержанием органического углерода [ $C_{орг}$ ] и величиной отношения содержания растворимых битумов к общему содержанию  $C_{орг}$  (по С. Г. Неручеву, 1962). Отношение количества растворимого углерода к общему количеству углерода (в %) в СССР называется битумоидным коэффициентом и обозначается  $\beta$ . — *Ред.*

## Сравнение карбонатных и глинистых нефтематеринских пород

Признак	Известняки и доломиты	Глинистые породы
Условия отложения	Мелководные; наличие аэрации на открытом шельфе; восстановительная среда в эвапоритовых бассейнах	Глубоководные; часто восстановительная среда
Скорость отложения	Малая	Большая
Источник ОБ	В основном морской	В основном наземный
Тип ОБ	Белковый, в меньшей мере — гуминовый	Гуминовый и лигниновый
Уплотнение и литификация	Ранняя потеря воды; быстрая литификация и перекристаллизация	Медленная и непрерывная потеря воды
Процесс генерации УВ из ОБ	Термический	Каталитический и термический
Возможное время генерации УВ	Позднее	Раннее и непрерывное
Возможное время миграции УВ	Более позднее, после литификации и образования трещин в породе и развития проницаемости при растворении	Более раннее, в течение основной стадии перемещения флюидов
Возможный механизм миграции УВ	В растворе или в виде глобул, перемещающихся по трещинам и путям выщелачивания	В растворе с удаляемым флюидом
Близость коллектора к материнским породам	Очень близко; оолитовые породы и рифы; зоны разломов; часто пористость развивается в самих материнских породах или в породах, находящихся в непосредственной близости от них (растворение и доломитизация)	Непостоянная; в большинстве мощных материнских отложений отсутствуют переслаивающиеся пористые породы

Признак	Известняки и доломиты	Глинистые породы
Надежность ловушек <sup>1</sup>	Хорошая, вследствие близости непроницаемых ангидритовых покрышек	Средняя; значительное количество нефти теряется через пески, алевроиты и континентальные породы

<sup>1</sup> К сожалению, Дж. Хант не смог учесть новые данные об условиях и времени проявления главной фазы (основного этапа) нефтеобразования в глинистых (песчано-глинистых) отложениях, сформулированные Н. Б. Вассоевичем в 1967 г. (Изв. АН СССР, серия геол., № 11) и в 1969 г. в соавторстве с другими сотрудниками кафедры геологии и геохимии горючих ископаемых МГУ (Вестн. МГУ, серия геол., № 6). — *Ред.*

на существенные различия между типами материнских пород, но не характеризуют типичную карбонатную или глинистую материнскую породу.

Карбонатный материал в открытых шельфах встречается в неглубоководных зонах с хорошей аэрацией. Медленная скорость отложения создает благоприятные условия для разрушения мягких тканей морских организмов, органическое вещество которых, большей частью белковое, остается в раковинах. Несколько больше ОВ, вероятно, сохраняется в менее распространенных эвапоритовых бассейнах.

Глинистые отложения, наоборот, поступают с континентов вместе с абсорбированными гуминовыми и лигниновыми ОВ. Они осаждаются в более глубоких, быстро опускающихся участках бассейна. Вследствие быстрого осаждения в них накапливается большое количество ОВ. Минеральные примеси также присутствуют в значительных количествах. Таким образом, процентное содержание ОВ в осадке оказывается почти одинаковым для глинистых и карбонатных отложений.

Карбонатные отложения теряют воду в первых полутора метрах осадка, подвергаются ранней литификации и перекристаллизации. Глинистые осадки теряют воду медленно и непрерывно в результате разной пористости у поверхности (80%) и на глубине 3000 м (8%) [39]. Результаты экспериментальных исследований, проведенных в университете Южной Калифорнии, показали, что содержание оставшейся влаги (% от сухого веса) при давлении перекрывающих пород 700 кг/см<sup>2</sup> колеблется в пределах 6—32% в зависимости от типа глинистой породы (G. Chilingar, 1965 г.). Благодаря каталитическому действию глин даже в присутствии воды углеводороды могут образовываться на ранних стадиях процесса осадконакопления и мигрировать в пределах первых 150 м осадка. Из-за отсутствия соответствующей покрывающей породы большая часть углеводородов будет теряться; следовательно, чрезвычайно важным является то обстоятельство, чтобы подходящие коллекторы и ловушки образовались

достаточно рано для улавливания УВ, в то время как в бассейне происходит основная стадия перемещения флюидов. Возможно, на глубине более 1500 м все еще образуются УВ, но существенное уменьшение проницаемости и ослабление интенсивности движения флюидов препятствуют миграции их из глинистых пород.

В карбонатных отложениях ранняя цементация и перекристаллизация, в результате которых образуется литифицированная порода, возможно, сопровождаются гидролизом и растворением большей части ОВ и, предположительно, некоторых первоначально отложенных УВ. Позднее, по мере большого погружения карбонатной породы, УВ, вероятно, образуются термическим путем из оставшегося органического вещества и мигрируют по зонам растворения или по зонам разломов. Зоны выщелачивания могли образовываться в результате инфильтрации метеорных вод или действия флюидов, перемещавшихся из более глубоких частей бассейна.

Одно из преимуществ карбонатных материнских пород заключается в том, что они чаще, чем глинистые, располагаются в непосредственной близости от пористых коллекторских пород. Изучение содержания УВ в материнских породах обычно показывает, что наиболее эффективно они отдают свою нефть (микронепть. — *Ред.*) при переслаивании с пористыми породами. Пористость в карбонатных породах-коллекторах (оолитовых известняках, зонах вторичного растворения доломитов), вероятно, развита неравномерно, тогда как в глинистых отложениях, связанных с развитием песчаных пород, она носит явно упорядоченный характер. Многие мощные толщи пород содержат огромные количества УВ, из которых могли бы образоваться нефтяные залежи при наличии переслаивающихся пористых зон. Карбонатные отложения в эвапоритовых бассейнах обладают тем преимуществом, что над коллекторами имеется покрывка непроницаемого ангидрита, удерживающая гораздо больше нефти, чем глинистые породы в типичных песчано-глинистых разрезах.

#### ОТ РЕДАКТОРА

Дж. Хант допустил ряд неточностей в отношении авторства некоторых геохимических идей и методов. Так, В. А. Успенскому, а не Н. Б. Вассоевичу принадлежит заслуга установления закономерности — увеличение доли битумоида в составе ОВ (т. е. величины битумоидного коэффициента  $\beta$ ) при снижении содержания ОВ в породах (при прочих равных условиях). Эту любопытную закономерность Н. Б. Вассоевич, подтвердивший ее на большом каменном материале, а также показавший, что эта закономерность проявляется как в современных осадках, так и в почвах, назвал *закономерностью В. А. Успенского*. В то же время не В. А. Успенский, а Н. Б. Вассоевич первый предложил использовать величину  $\beta$  для выявления аллохтонных (или смешанных) битумоидов путем построения диаграмм в декартовых координатах (по оси абсцисс — содержание  $S_{орг}$  или ОВ, а по оси ординат — величина  $\beta$ ).

Рис. 2 принадлежит не С. Г. Неручеву, а редактору его книги [8] Н. Б. Вассоевичу, предложившему использовать логарифмическую бумагу для построения генетических диаграмм  $\beta-C_{орг}$  — Ред.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бодунов-Скворцов Е. И. Результаты геохимических исследований в южной части Восточной Сибири. «Геология нефти», 1958, № 1.
2. Брод И. О. Диагностические признаки процессов битумообразования и нефтеобразования. Новости нефтяной техники, серия геол., 1959, № 9.
3. Вассоевич Н. Б. О происхождении нефти. Геол. сб. 1. Тр. ВНИГРИ, нов. серия, вып. 83. Л., Гостоптехиздат, 1955.
4. Вассоевич Н. Б. Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоев Терского передового прогиба). Тр. ВНИГРИ, вып. 128. Л., Гостоптехиздат, 1958.
5. Вебер В. В., Горская А. И. Битумообразование в осадках карбонатных фаций. «Советская геология», 1963, № 6.
6. Вебер В. В., Туркельтауб Н. М. Газообразные углеводороды в современных осадках. «Геология нефти», 1958, № 8.
7. Горская А. И. Исследование органического вещества современных осадков. В сб. «К познанию современных аналогов нефтеносных фаций». Л., Гостоптехиздат, 1950.
8. Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. (Результаты изучения органического вещества осадочных пород.) Л., Гостоптехиздат, 1962.
9. Ронов А. Б. Органический углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью). «Геохимия», 1958, № 5.
10. Соколов В. А. О возможности образования и миграции нефти в молодых осадочных отложениях. В сб. «Проблемы миграции нефти и формирования скоплений нефти и газа». Материалы Львовской дискуссии. М., Гостоптехиздат, 1959.
11. Успенский В. А. и др. К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества. Тр. ВНИГРИ, вып. 128. М., Гостоптехиздат, 1958.
12. Успенский В. А., Чернышева А. С. Вещественный состав органического вещества из нижнесилурийских известняков в районе г. Чудово. Тр. ВНИГРИ, вып. 57, № 2—3, 1951.
13. Успенский В. А. и др. О рассеянной форме нахождения углеводородов в различных осадочных породах. Изв. АН СССР, серия геол., 1949, № 5.
14. Фрост А. В. Роль глин в образовании нефти в земной коре. «Успехи химии», № 14, 1945.
15. Чайковская Э. В. К вопросу карбонатных нефтематеринских отложений Туруханского и Норильского районов. Изв. вузов, «Нефть и газ», 1960, № 1.
16. Arabian-American Oil Company Staff. Abqaiq-Ghawar oil field, Saudi Arabia. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. vol. 43, 1959.
17. Baker D. Organic geochemistry of Cherokee Group in southeastern Kansas and northeastern Oklahoma. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., vol. 46, 1962.
18. Baker E. Distribution of hydrocarbons in petroleum. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., vol. 46, 1962.
19. Baker N., Hanson F. Geological conditions of oil occurrence in the Middle East fields. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., vol. 36, 1952.
20. Ballie A. Devonian System of the Williston Basin. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., vol. 39, 1955.
21. Bass N. Composition of crude oils in northwestern Colorado and northeastern Utah suggests local sources. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., vol. 47, 1963.
22. VENDORAITIS J. and oth. Isolation and identification of isoprenoids in petroleum. Proc. 6th World Petrol. Congr., Frankfurt, V (15), 1963.

23. Bergmann W. Comparative biochemical studies on the lipids of marine invertebrates with special reference to the sterols. *J. Marine Res. (Sears Found. Marine Res.)*, 1949, No. 8.
24. Bergmann W. Geochemistry of lipids. In I. A. Breger (Editor) *Organic Geochemistry*. Pergamon Press, Oxford, 1963.
25. Bitterli P. Aspects of the genesis of bituminous rock sequences. *Geol. Mijnbouw*, vol. 42, 1963.
26. Blumer M., Oman G. «Zamene», isomeric C<sub>10</sub> monoolefins from marine zooplankton, fishes and mammals. *Science*, vol. 148, 1965.
27. Blumer M., Thomas D. Phytadienes in zooplankton. *Science*, vol. 147, 1965.
28. Blumer M. and oth. Pristane in the marine environment. *Helgolander Wiss. Meeresuntersuch.*, vol. 10, 1964.
29. Bray E., Evans E. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, 1961.
30. Chibnall A., Piper S. Metabolism of plant and animal waxes. *Biochem. J.*, 1934, No 28.
31. Dunnington H. Generation, migration, accumulation and dissipation of oil in northern Iraq. In: L. G. Weeks (Editor) «Habitat of Oil». *Am. Assoc. Petrol. Geol. Tulsa, Okla.*, 1958.
32. Dutton M., Hunt J. Distribution of low molecular weight hydrocarbons in Recent and ancient sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* vol. 46, 1962.
33. Emery K., Hoggan D. Gases in marine sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* vol. 42, 1958.
34. Erdman J. and oth. The occurrence and distribution of low molecular weight aromatic hydrocarbons in Recent and ancient carbonaceous sediments. *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints*, vol. 3, 1958.
35. Forsman J., Hunt J. Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks of marine origin. In: L. G. Weeks (Editor) «Habitat of Oil». *Am. Assoc. Petrol. Geol. Tulsa, Okla.*, 1958.
36. Gehman H. Organic matter in limestones. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 26, 1962.
37. Gerarde H., Gerarde D. The ubiquitous hydrocarbons. *Assoc. Food and Drug Officials of U. S., Quart. Bull.*, vol. 1, 1961.
38. Ginsburg R. Early diagenesis and lithification of shallowwater carbonate sediments in south Florida. In: R. J. le Blanc and J. G. Breeding (Editors) «Regional Aspects of Carbonate Deposition» *Soc. Palaeont. Mineralog., Spec. Pub.*, vol. 5, 1957.
39. Hedberg H. D. Gravitational compaction of clays and shales. *Am. J. Sci.*, vol. 31 (184), 1936.
40. Hobson G. *Some Fundamentals of Petroleum Geology*. London, Oxford Univ. Press, 1954.
41. Hollmann R. Über Subsolution und die «Knollenkalke» des Calcaro Ammonitico Rosso Superiore im Monte Baldo (Malm; Norditalien). *Neues Jahrb. Geol. Paläontol., Monatsh.*, vol. 4, 1962.
42. Hunt J. Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, 1961.
43. Hunt J. Geochemical data on organic matter in sediments. *Intern. Sci. Congr. Geochim., Microbiol. Petrol., Chem.*, 3rd, Budapest, 1962, Rept., vol. 1, 1962.
44. Hunt J., Jamieson G. Oil and organic matter in source rocks of petroleum. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 40, 1956.
45. Jurg J., Eisma E. Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acid. *Science*, vol 1444 (3625), 1964.
46. Khalifeh Y., Louis M. Etude de la matière organique dans les roches sédimentaires. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, 1961.
47. Knebel G., Rodriguez-Eraso G. Habitat of some oil. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 40, 1956.
48. Krejci-Graf K. Origin of oil. *Geophys. Prosp.*, vol. 11, 1963.

49. Lindbloom G., Lupton M. Microbiological aspects of organic geochemistry. *Develop. Ind. Microbiol.*, vol. 2, 1961.
50. Mair B., Martinez-Pico J. Composition of the trinuclear aromatic portion of the heavy-gas-oil and light lubricating distillate. *Proc. API*, sec. 1, vol. 42, New York, 1962.
51. McAuliffe C. Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cyclo-olefin and aromatic hydrocarbons. In preparation.
52. Meinschein W. Significance of hydrocarbons in sediments and petroleum. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 22, 1961.
53. Miller J. and oth. Habitat of oil in the Macaraibo Basin, Venezuela. In: L. G. Weeks (Editor). «Habitat of Oil.» *Am. Assoc. Petrol. Geol.*, Tulsa, Okla., 1958.
54. Oakwood T. and oth. Optically active substances in petroleum. *Ind. and Eng. Chem.*, vol. 44, 1952.
55. Owen E. Petroleum in carbonate rocks. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 48, 1964.
56. Philippi G. Identification of oil source beds by chemical means. *Intern. Geol. Congr.*, 20th, Mexico, 1956.
57. Pratt W. Oil in the Earth. Univ. of Kansas Press. Kansas, 1942.
58. Silverman S. Carbon isotope geochemistry of petroleum and other natural organic materials. *Intern. Sci. Congr. Geochem., Microbiol. Petrol. Chem.*, 3rd, Budapest, 1962.
59. Smith P. Studies on origin of petroleum: occurrence of hydrocarbons in Recent sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 38, 1954.
60. Treibs A. Chlorophyll and hemin derivative in bitumens, rocks, oil, waxes and asphalts. *Ann. Chem.*, vol. 510, 1934.
61. Weeks L. (Editor). *Habitat of Oil*. *Am. Assoc. Petrol. Geol.*, Tulsa, Okla., 1958.
62. Weeks L. Origin, migration and occurrence of petroleum. In: G. R. Moody (Editor). *Petroleum Exploration Handbook*, 1961.
63. Weiss A. Organic derivatives of mica — type layer silicates. *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, vol. 2, 1963.
64. Weller J. Compaction of sediments. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, vol. 43, 1959.
65. Whitmore E. Research Project 43B. *Proc. API*, sec. IV, vol. 25, 1945.
66. Zobell C. Introduction of marine microbiology. In: C. D. Oppenheimer (Editor). *Marine Microbiology — New Zealand Oceanog. Inst., Mem.*, vol. 3, 1959.

*К. Квенвольден, Д. Вайзер*

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ПРИМЕРЕ ОБРАЗОВАНИЯ *n*-АЛКАНОВ ИЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ<sup>1</sup>

Предлагаемая математическая модель описывает возможную роль нормальных жирных кислот в образовании в осадках некоторых *n*-алканов. Согласно этой модели нормальные жирные кислоты служат исходным материалом для всех последующих соединений:

<sup>1</sup> К. Kvenvolden, D. Weiser. A mathematical model of a geochemical process: Normal paraffin formation from normal fatty acids. *Geochim et Cosmochim. Acta*, vol. 31, No. 8, 1967.

1) жирных кислот с меньшим числом атомов углерода; 2) алканов с меньшим числом атомов углерода; 3) алканов с таким же числом атомов углерода. Количество любого из указанных соединений, получаемых из жирной кислоты «предшественника», можно регулировать изменением некоторых параметров внутри модели. Любая жирная кислота, образующаяся в процессе превращения, реагирует так же, как и жирная кислота — ее «предшественник». Образующиеся из жирных кислот *n*-алканы накапливаются наряду с алканами, которые уже присутствовали в тот момент, когда начался процесс превращения; алканы в реакции не вступают. Модель позволяет следить за распределением жирных кислот и алканов в различные промежутки времени в течение всего процесса образования алканов, т. е. показывает, как может во времени изменяться характер распределения жирных кислот и алканов в современных осадках, приближаясь к наблюдаемому при распределении аналогичных жирных кислот и алканов в древних осадках. Модель используется также для обратного — для предсказания распределения нормальных жирных кислот, которые дали начало *n*-алканам в нефтях. Результаты, полученные с использованием модели, точно не дублируют ситуации, установленные до сих пор в природе, однако модель позволяет некоторым образом оценить геохимическую взаимосвязь между жирными кислотами и алканами.

Теория происхождения нефти должна давать представление о всех многочисленных соединениях, которые составляют эту сложную смесь. Выяснив генезис одного или нескольких соединений нефти, мы получим информацию о происхождении самой нефти. Наиболее распространенными для большинства нефтей являются *n*-алканы. Эти соединения должны были образоваться из биологических «предшественников», если нефть в конечном счете произошла из живых организмов.

Первоначально отлагались два возможных «предшественника» — встречающиеся в природе *n*-алканы и *n*-жирные кислоты. Присутствующие в природе алканы, поскольку они могут сделаться частью нефти без всяких структурных изменений, являются вполне надежным источником нефтяных алканов. Жирные кислоты должны подвергнуться некоторым преобразованиям, чтобы превратиться в алканы. Эти преобразования включают потерю кислорода в процессе декарбоксилирования или гидрогенизации (восстановления). Математическая модель, предлагаемая в этой статье, рассматривает влияние этих процессов преобразования на различный характер распределения жирных кислот и алканов. Обычно данные, используемые для модели, являются наиболее надежными для области распространения углеводородных молекул с числом атомов углерода больше  $C_{17}$ . Следовательно, в этой области модель и наиболее применима. Во всех предлагаемых здесь моделях концентрации жирных кислот с большим числом атомов углерода влияют на концентрации образующихся в модели жирных кислот и алканов с меньшим числом атомов углерода; использовать модель для решения обратной задачи нельзя.

## УСТАНОВЛЕННЫЕ ОБОБЩЕНИЯ

Собранная в достаточном количестве геохимическая информация позволила нам сделать некоторые обобщения, касающиеся распространения нормальных жирных кислот и алканов. Наша модель удовлетворяет этим обобщениям.

1. Нормальные жирные кислоты являются существенными компонентами живых организмов [15] и, следовательно, присутствуют повсеместно в биогенном веществе; встречающиеся в природных условиях жирные кислоты обычно имеют четное число атомов углерода в молекулах (четные молекулы), однако обнаружены жирные кислоты и с нечетным числом атомов углерода (нечетные молекулы) [9].

Нормальные алканы также встречаются в биогенном веществе, но обычно в низких концентрациях; нечетные молекулы алканов распространены в большей степени, чем четные [7].

2. Жирные кислоты являются обычными составляющими в современных и древних осадках [5].

Алканы также широко распространены в современных и древних осадках [3].

3. Концентрация жирных кислот обычно выше в современных, чем в древних осадках [5].

Концентрация алканов, наоборот, в современных осадках обычно ниже, чем в древних [4].

4. Отношения четных молекул жирных кислот к нечетным выше в современных осадках, чем в древних [5]. В некоторых древних осадках эти отношения близки к единице ([3], [12]).

5. Нефти содержат жирные кислоты в очень незначительных концентрациях. В одной нефти, из которой был выделен гомологический ряд жирных кислот, четных молекул кислот оказалось несколько больше, чем нечетных [8].

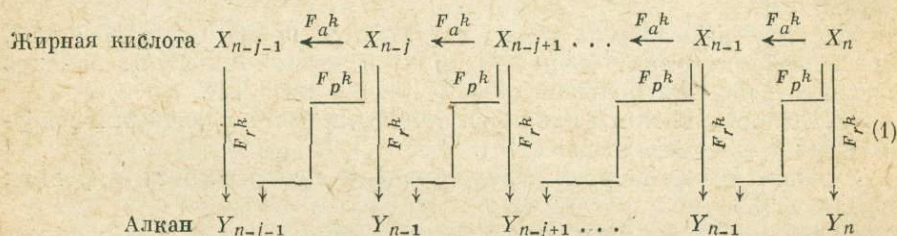
Нормальные алканы, наоборот, широко распространены в природных нефтях. Некоторые нефти содержат более 30% *n*-алканов, но обычно их количество составляет 15—20% [14]. В нефтях отношения нечетных алканов к четным близки к единице (0,90—1,15) [3]. Лишь для немногих нефтей они превышают 1,15.

## ОСНОВНАЯ МОДЕЛЬ

Рассматриваемые здесь *n*-жирные кислоты принимаются как единственный источник новообразованных *n*-алканов (хотя возможны и другие источники, например кероген [1]). Согласно модели *n*-жирные кислоты могут реагировать тремя способами: 1) непосредственно восстанавливаться до алканов с таким же числом атомов углерода в молекулах; 2) терять  $\text{CO}_2$  и окисляться до жирной кислоты с более низким числом атомов углерода в молекулах; 3) терять  $\text{CO}_2$  и восстанавливаться до алканов с низким числом атомов углерода. Жирная кислота с низким числом атомов углерода в молекулах, полученная

вторым способом, может реагировать по любому из предложенных способов или по всем трем. Эти три реакции составляют основу нашей модели. Изменение значений параметров при каждом способе приводит к различному распределению как алканов, так и жирных кислот. В нашей модели константы скорости реакции жирных кислот и распада фракций являются величинами, независимыми от длины углеродной цепи и концентраций. В деталях механизмы химических реакций, которые смоделированы нами, пока неизвестны. М. Блюмер [2] показал, что реакции первого способа имеют место в осадках. Дж. Купер [5] предположил второй и третий способы.

Схематически модель, называемая основной моделью, выглядит следующим образом.



Здесь  $n - j - 1$ ,  $n - j$ ,  $n - j + 1$ ,  $\dots$ ,  $n - 1$ ,  $n$  — число атомов углерода в молекуле;  $X_n$  — концентрация (*мк моль/кг*)  $n$ -жирной кислоты с  $n$  атомами углерода;  $Y_n$  — концентрация  $n$ -алкана (*мк моль/кг*) с  $n$  атомами углерода;  $F_a$  — фракции жирной кислоты, распадающейся до следующей жирной кислоты с более низким числом атомов углерода;  $F_p$  — фракции жирной кислоты, распадающейся до алкана с более низким числом атомов углерода;  $F_r$  — фракции жирной кислоты, восстанавливающейся до алкана с аналогичным числом атомов углерода;  $k$  — константа скорости распада и восстановления жирной кислоты.

Заметим, что

$$F_a + F_p + F_r = 1.$$

Схему (1) можно описать дифференциальными уравнениями таким образом, что концентрация любой  $n$ -жирной кислоты и любого  $n$ -алкана может быть определена на любой стадии распада и восстановления жирной кислоты. Соответствующими дифференциальными уравнениями, которые выводятся из схемы (1), являются следующие:

$$\frac{dX_n}{dt} = -kX_n; \quad (2a)$$

$$\frac{dX_{n-j}}{dt} = -kX_{n-j} + F_a^k X_{n-j+1} \quad (j = 1, \dots, n-1); \quad (2b)$$

$$\frac{dY_n}{dt} = F_r^k X_n; \quad (2b)$$

$$\frac{dY_{n-j}}{dt} = F_p^k X_{n-j+1} + F_r X_{n-j} \quad (j = 1, \dots, n-1). \quad (2r)$$

Данная концентрация  $n$ -жирной кислоты для каждого числа атомов углерода при времени, равном нулю (первичная жирная кислота), —

$$X_1(0), X_2(0), \dots, X_n(0), \quad (3a)$$

и концентрация  $n$ -алкана для каждого числа атомов углерода при времени, равном нулю (первичный алкан), —

$$Y_1(0), Y_2(0), \dots, Y_n(0). \quad (3б)$$

Предстоит найти  $X_j(t)$  и  $Y_j(t)$  для любого времени  $t > 0$ . Для решения уравнений (2) служит приложение 1:

$$X_{n-j}(t) = \left[ \sum_{i=0}^j \frac{(F_a kt)^i}{i!} X_{n+i-j}(0) \right] e^{-kt} \quad (j=0, \dots, n-1); \quad (4a)$$

$$Y_n(t) = F_r X_n(0) [1 - e^{-kt}] + Y_n(0); \quad (4б)$$

$$Y_{n-j}(t) = F_p \left\{ \sum_{i=0}^{j-1} F_a^i X_{n+i-j+1}(0) \left[ 1 - e^{-kt} \sum_{l=0}^i \frac{(kt)^l}{l!} \right] \right\} + F_r \left\{ \sum_{i=0}^j F_a^i X_{n+i-j}(0) \left[ 1 - e^{-kt} \sum_{l=0}^i \frac{(kt)^l}{l!} \right] \right\} + Y_{n-j}(0) \quad (j=1, \dots, n-1). \quad (4в)$$

Безразмерное время можно определить как  $\tau = kt$ , тогда решения уравнений (4) будут выражены через  $\tau$ , а не  $kt$ . Здесь  $\tau$  означает время, температуру, каталитический фактор для этих реакций и является понятием более значимым, чем функция действительного времени.

По модели (1) или уравнениям (2), если даны концентрации первичных алканов (3б), а также известны два независимых параметра (например,  $F_a$  и  $F_r$ ), можно определить из решений (4) количество жирной кислоты и алкана для каждого числа атомов углерода при любом безразмерном времени  $\tau$ . Для вычисления этих решений при различных величинах  $\tau$ ,  $F_a$  и  $F_r$  была использована вычислительная машина (Control Data Corporation 1604 computer).

#### ПОЯСНЕНИЯ К ОСНОВНОЙ МОДЕЛИ

Настоящая модель может быть применена для выяснения распределения жирных кислот и алканов в осадках (породах). Данные по распределению жирных кислот и алканов в осадках были получены методами, описанными К. Квенвольденом [13]. Изучая с помощью модели распределение жирных кислот и алканов в современных осадках, можно приблизительно судить о распределении этих соединений в древних отложениях. В частности, в модели были использованы концентрации жирных кислот и алканов из двух проб

современных осадков: из бассейна Сан-Николас (побережье Калифорнии) и из дельты р. Миссисипи. На рис. 1 и 2 представлены распределения жирных кислот и алканов при  $\tau = 0, 1, 3, 5, 15$  и  $30$ . Из рис. 1 и 2 видно, что характер распределения жирных кислот изменяется следующим образом: вначале преобладают кислоты

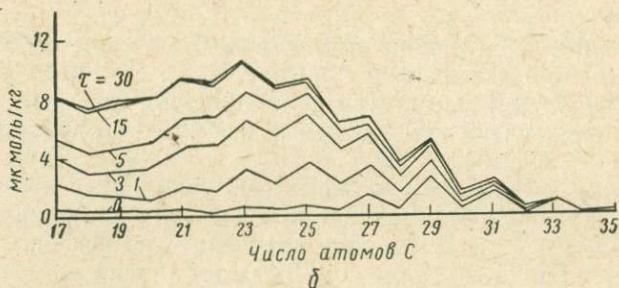
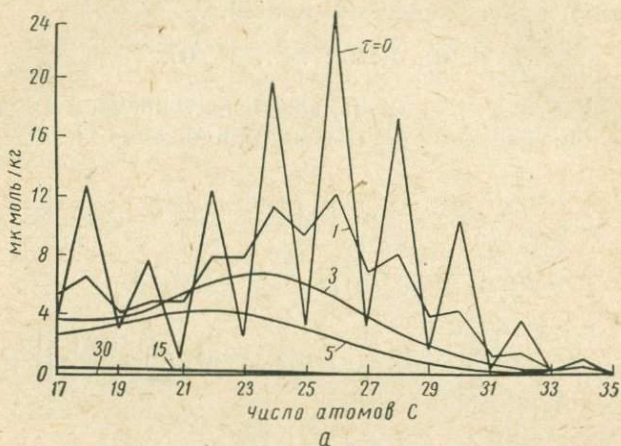


Рис. 1. Распределение по основной модели жирных кислот (а) и *n*-алканов (б) в современном осадке (бассейн Сан-Николас).

$$F_a = 0,80, F_p = 0,15, F_r = 0,05.$$

с четными молекулами ( $\tau = 0$ ), а затем — с равномерным распределением четных и нечетных молекул ( $\tau = 3$ ). В то же время общие концентрации жирных кислот снижаются от концентрации при  $\tau = 0$  к концентрации при  $\tau = 30$ .

Первоначальное распределение алканов характеризуется определенным преобладанием молекул с нечетным числом атомов углерода ( $\tau = 0$ ). По мере образования алканов из жирных кислот они присоединяются к смесям уже имеющихся алканов и преобладание

молекул алканов с нечетным числом атомов углерода становится менее заметным. Общие концентрации алканов возрастают.

Изменения в распределениях и концентрациях жирных кислот и алканов, наблюдаемые в модели, согласуются с представлениями, изложенными ранее и касающимися геохимической распространенности этих молекул.

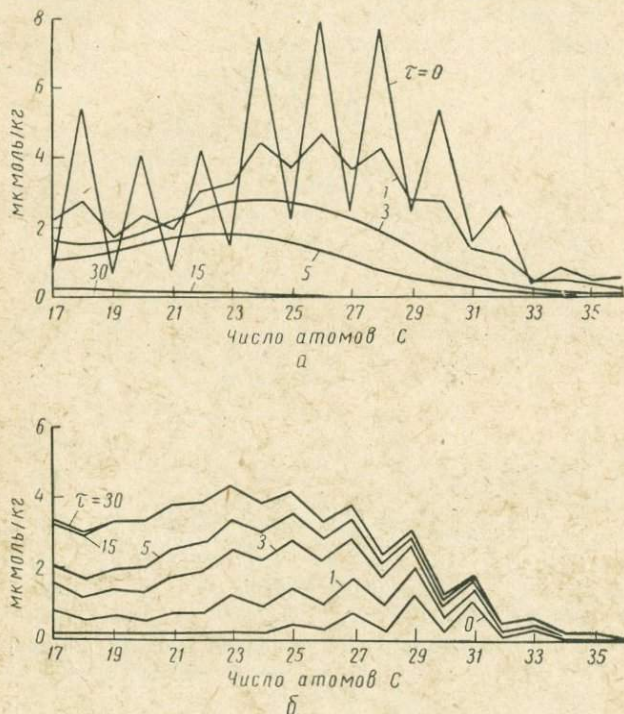


Рис. 2. Распределение по основной модели *n*-жирных кислот (а) и *n*-алканов (б) в современном осадке (дельта р. Миссисипи).  
 $F_a = 0,80$ ,  $F_p = 0,15$ ,  $F_r = 0,05$ .

От сопоставления распределения жирных кислот и алканов в современных осадках ( $\tau = 0$ ) можно перейти к сравнению характера распределения этих соединений, полученного по модели, с характером их распределения в древних осадках. В настоящей статье приведены наиболее удачные примеры для области  $C_{17} - C_{36}$ . Причем было обнаружено, что характер распределения углеводородов, установленный по модели на образцах из бассейна Сан-Николас и дельты р. Миссисипи, и характер распределения этих соединений в древних осадках имеют мало общих черт. Это свидетельствует о том, что в древних осадках существовали еще дополнительные источники низкомолекулярных алканов.

Для всей модели характер распределения жирных кислот и алканов в образце осадка из бассейна Сан-Николаас (рис. 1,  $\tau = 0$ ) может изменяться, как на рис. 3, становясь похожим на распределение этих соединений в образце глинистой породы Термолис мелового возраста (рис. 4). Четные молекулы кривых кислот встречаются значительно чаще, чем нечетные. Если, согласно модели, наиболее распространенным является углеводород  $C_{26}$  (рис. 3), то для глинистой породы

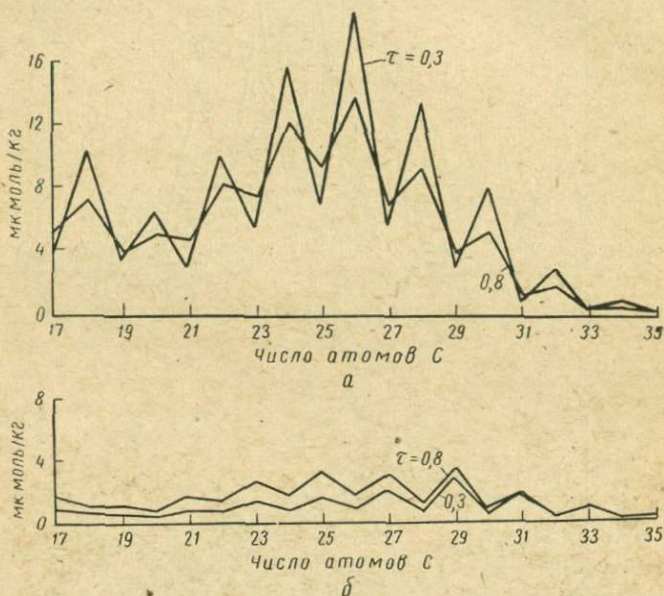


Рис. 3. Распределение по основной модели *n*-жирных кислот (а) и *n*-алканов (б) в современном осадке (бассейн Сан-Николаас).

$$F_a = 0,80, \quad F_p = 0,15, \quad F_r = 0,05.$$

это —  $C_{24}$  (рис. 4). Распределения алканов из образца глинистой породы и по модели очень близкие. Причем нечетные молекулы алканов преобладают над четными.

Представляет интерес сравнение общих концентраций жирных кислот и алканов в области  $C_{17} - C_{35}$  для глинистой породы и модели. При  $\tau = 0$  в модели концентрация жирных кислот составляет 128 мкмоль/кг, а алканов — 10 мкмоль/кг. В образцах глинистой породы концентрации жирных кислот и алканов составляют соответственно 142 и 17 мкмоль/кг. С увеличением значений  $\tau$  концентрации жирных кислот по модели уменьшаются, а алканов — увеличиваются. При  $\tau = 0,3$  концентрация алканов по модели составляет 17 мкмоль/кг и соответствует такой же концентрации алканов в образце глинистой породы. Характер распределения алканов при  $\tau = 0,3$  весьма близкий для глинистой породы и для модели.

Концентрации жирных кислот из осадка бассейна Сан-Николас на протяжении модели никогда не смогут соответствовать аналогичным концентрациям в образце глинистой породы, так как в ней содержится большее количество жирных кислот, чем в осадке Сан-Николас. При  $\tau = 0,3$  отношение количества четных молекул жирных кислот и нечетных несоизмеримо выше, чем это же отношение в глинистой породе. При  $\tau = 0,8$  характер распределения жирных кислот по модели вообще близок к распределению жирных кислот в глинистой породе, однако концентрация жирных кислот по модели понизилась до 107 мкмоль/кг. При этой же величине  $\tau$  концентрация алканов возросла до 28 мкмоль/кг.

Эти наблюдения позволяют сделать следующие выводы:

1)  $\tau = 0,3$  является правильным значением безразмерного времени для дублирования на модели как распределения, так и общей концентрации алканов в образце глинистой породы;

2)  $\tau = 0,8$  также является правильным значением безразмерного времени для дублирования распределения, но не концентрации жирных кислот в глинистой породе;

3) первично отложенные жирные кислоты в глинистой породе характеризовались несколько большими концентрациями, чем кислоты в осадке из бассейна Сан-Николас;

4) первично отложенные жирные кислоты реагировали следующим образом: фракция жирной кислоты, образующая последующую кислоту с более низким числом атомов углерода, составляла около 80%; фракция жирной кислоты, образующая алкан с более низким числом атомов углерода,  $\sim 15\%$ ; фракция жирной кислоты восстанавливаемой до алкана,  $\sim 5\%$ .

Если величины параметров изменяются таким образом, что  $F_a = 0,9$ ,  $F_r = 0,05$  и  $F_p = 0,05$  при  $\tau = 7$ , то характер распределения жирных кислот и алканов по модели (рис. 5) оказывается похожим на распределение этих соединений в образце глинистой породы Моури мелового возраста (рис. 6). Хотя распределение концентраций в обоих случаях является близким, но концентрации жирных кислот и алканов в глинистой породе выше, чем по модели. В области  $C_{17} - C_{35}$  концентрация жирной кислоты в глинистой породе составляет 114 мкмоль/кг, а по модели 64 мкмоль/кг. Концентрации алкана в глинистой породе и по модели составляют соответственно 65 и 42 мкмоль/кг. Первичный осадок, из которого образовалась

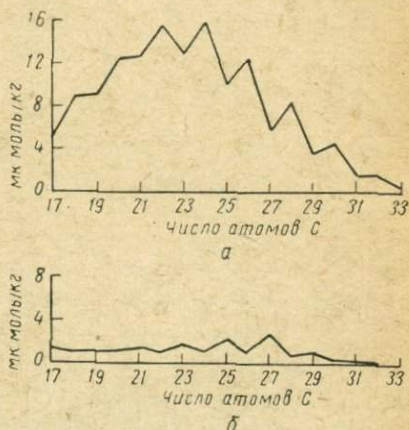


Рис. 4. Распределение  $n$ -жирных кислот (а) и  $n$ -алканов (б) в глинистой породе Термополис (округ Шеридан, шт. Вайоминг).

глинистая порода, вероятно, имел большую концентрацию жирных кислот, чем осадок из бассейна Сан-Николас.

Жирные кислоты и алканы из глинистой породы Моури характеризуются почти таким же равномерным распределением четных и нечетных молекул, как и кислоты и алканы по модели, хотя в алканах отмечено незначительное преобладание наиболее высокомолекулярных нечетных алканов, особенно  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  и  $C_{33}$  (рис. 6).

Распределение алканов по модели (рис. 5) более равномерное, чем в предыдущем примере (рис. 3). Для молекул с числом атомов

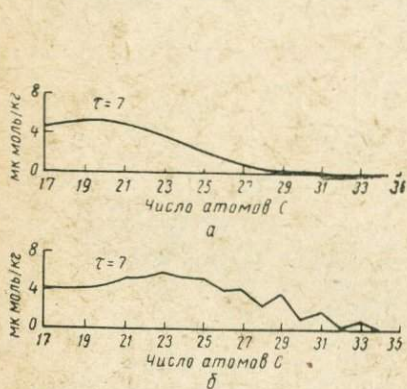


Рис. 5. Распределение  $n$ -жирных (а) кислот и  $n$ -алканов (б) в современном осадке (бассейн Сан-Николас) по основной модели.

$$F_a = 0,90, F_p = 0,05, F_r = 0,05.$$

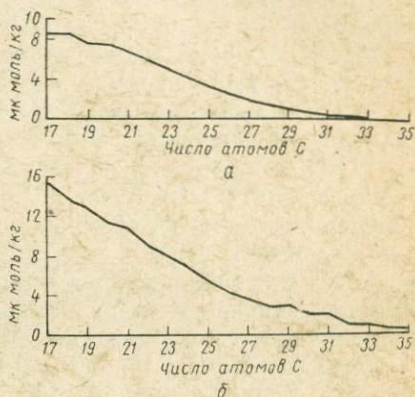


Рис. 6. Распределение  $n$ -жирных кислот (а) и алканов (б) в глинистой породе Моури (округ Конверз, шт. Вайоминг).

углерода меньше 23 характер распределения исключительно равномерный; для молекул больших  $C_{25}$  распределение отличается преобладанием  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$  и  $C_{33}$ , которое является результатом влияния концентрации первичных алканов. Из жирных кислот не образовывалось достаточного количества алканов, чтобы сделать распределение алканов в интервале  $C_{25} - C_{35}$  равномерным. Распределения алканов по модели и в глинистой породе являются близкими и характеризуются весьма равномерным распределением алканов в интервале  $C_{17} - C_{23}$ , а также преобладанием нечетных молекул в интервале  $C_{27} - C_{35}$ . Характер распределения алканов в области  $C_{17} - C_{23}$  и в обоих случаях является равномерным, но не тождественным. Концентрация алканов в глинистой породе снижается почти монотонно с увеличением числа атомов углерода в молекулах, в то время как по модели она медленно возрастает от  $C_{17}$  к  $C_{23}$ . В одних нефтях  $n$ -алканы распределены таким образом, как и в образце глинистой породы Моури, в других — для  $n$ -алканов отмечается незначительное преобладание нечетных молекул, особенно  $C_{27}$  и выше.

Изучая на модели жирные кислоты и алканы из образцов Сан-Николас и дельты р. Миссисипи, нам не удалось воспроизвести точно такой же характер распределения алканов, как и в нефтях, т. е. монотонное уменьшение концентрации алканов при возрастании числа атомов углерода в молекуле в интервале  $C_{17} - C_{23}$ . Такое распределение алканов было достигнуто на модели, в которой в качестве исходных материалов использованы жирные кислоты и алканы

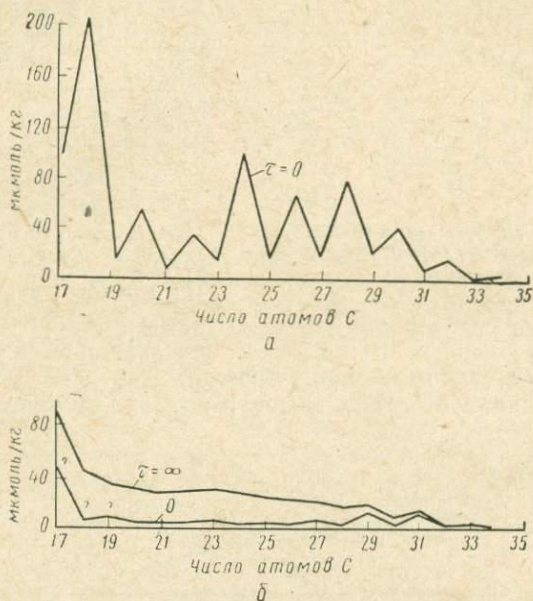


Рис. 7. Распределение  $n$ -жирных кислот (а) и алканов (б) по основной модели в водорослевом иле (Мад Лейк, шт. Флорида)  
 $F_a = 0,90$ ,  $F_p = 0,01$ ,  $F_r = 0,09$ .

из образца водорослевого ила (ooze) [13]. На рис. 7 приведены также первичные распределения жирной кислоты и алкана.

Распределения жирных кислот и алканов из образца известняка Ламар пермского возраста характеризуются различными типами, которые можно продублировать на модели, примененной к образцу из дельты р. Миссисипи (рис. 2,  $\tau = 0$ ) при значениях  $F_a = 0,63$ ,  $F_r = 0,30$ ,  $F_p = 0,07$  и  $\tau = 2$  (рис. 8, 9).

Концентрации жирных кислот и алканов ( $C_{17} - C_{36}$ ) в образце из дельты р. Миссисипи составляют соответственно 58 и 6 мкмоль/кг (при  $\tau = 0$ ). При  $\tau = 2$  концентрация жирной кислоты снижается до 26 мкмоль/кг, т. е. до величины, которая отмечается также и для жирных кислот в образце известняка. Концентрация алканов при  $\tau = 2$  равна 35 мкмоль/кг и хорошо сопоставляется с концентрацией алкана в известняке — 33 мкмоль/кг.

Распределения жирных кислот и алканов в известняке и по модели при  $\tau = 2$  также довольно хорошо согласуются (рис. 8 и 9). Жирные кислоты с четным числом атомов углерода в молекулах

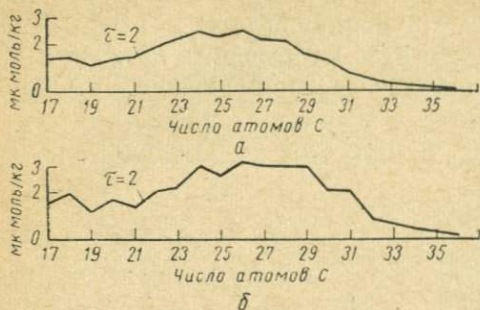


Рис. 8. Распределение  $n$ -жирных кислот (а) и  $n$ -алканов (б) в современном осадке (дельта р. Миссисипи) по основной модели.

$$F_a = 0,63, F_p = 0,07, F_r = 0,30.$$

соседи с четным числом атомов углерода. Как уже ранее упоминалось, преобладание нечетных молекул вызвано влиянием первичного

(четные молекулы) лишь незначительно доминируют как в породе, так и по модели. Наиболее распространенной жирной кислотой модели является  $C_{26}$ , тогда как в известняке —  $C_{20}$ .

В интервале приблизительно  $C_{17} - C_{28}$  более распространены четные молекулы алканов как в модели, так и в известняке. Наиболее распространенным алканом в обоих случаях является  $C_{26}$ . В модели нечетные молекулы алканов  $C_{29}$  и  $C_{31}$  более распространены, чем их

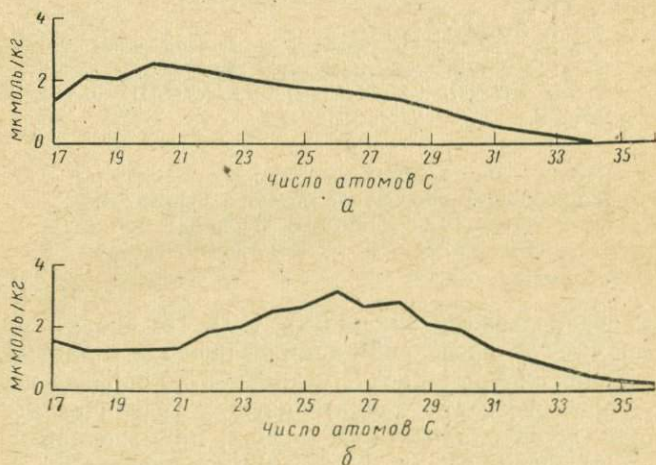


Рис. 9. Распределение  $n$ -жирных кислот и  $n$ -алканов в известняке Ламар (округ Калберсон, шт. Техас).

распределения алканов. Таким образом, модель воспроизводит распределение алканов с преобладанием в одном интервале четных молекул и в другом — нечетных. Алканы из некоторых типов пород и нефтей характеризуются похожим распределением (рис. 10).

Тот факт, что модель достаточно хорошо дублирует распределения и концентрации жирных кислот и алканов в древнем известняке Ламар, позволяет сделать следующие выводы:

1) согласно модели жирные кислоты и алканы, первоначально отложенные в известняке Ламар, распределились бы во многом аналогично жирным кислотам и алканам в осадке из дельты р. Миссисипи;

2) безразмерное время  $\tau = 2$  является правильным значением для дублирования на модели распределений и концентраций как жирных кислот, так и алканов. Взаимосвязь между безразмерным и действительным временем неизвестна, поскольку скорости реакции не установлены. Эти скорости, вероятно, зависят больше от температуры, давления и химической обстановки, чем от действительного времени [11];

3) восстанавливаемая в процессе трансформации до алкана фракция жирной кислоты составляет 30%. Такое большое количество фракции необходимо для генерации избыточного количества алканов, среди которых четных молекул должно быть больше, чем нечетных. Фракция жирной кислоты, образующая последующую кислоту с более низким числом атомов углерода, составляет около 63%, а образующая аналогичный по числу атомов алкан — только 7%.

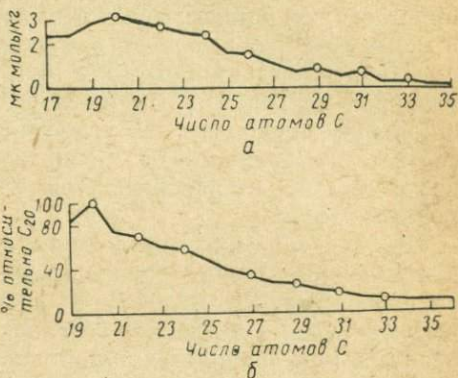


Рис. 10. Распределение *n*-алканов в глинистой породе и в нефти.

а — глинистая порода (Натрона Ко., шт. Вайоминг); б — нефть из формации Фолл Ривер (месторождение Биг Мадди, шт. Вайоминг).

## ОБСУЖДЕНИЕ ОСНОВНОЙ МОДЕЛИ

Распределения жирных кислот и алканов, полученные на модели, не являются распределениями, параллельными обнаруженным в древних осадках. Это объясняется, по крайней мере, двумя причинами: 1) первичные жирные кислоты и алканы из древних осадков, вероятно, не распределялись точно таким же образом, как жирные кислоты и алканы из современных осадков, которые мы исследовали, и 2) модель в ее настоящем виде не объясняет все возможные геохимические процессы, которые могут модифицировать распределения жирных кислот и алканов.

Один из возможных геохимических процессов, не включенных в настоящую модель, представляет систему для прибавления атомов углерода. В этом случае жирные кислоты с более низким числом атомов углерода в молекулах могли бы образовывать как алканы,

так и жирные кислоты с более высоким числом атомов углерода в своих молекулах. Экспериментальные данные Дж. Юрга и Е. Эйсмей [10] показывают, что в геохимическом отношении возможно образование алканов с большим числом атомов углерода в молекуле из жирных кислот с меньшим числом атомов углерода.

В нашей работе исследовалась только ограниченная область жирных кислот и алканов ( $C_{17} - C_{36}$ ). В современных осадках обычно присутствуют жирные кислоты с небольшим числом атомов углерода в молекуле. В самом деле, жирная кислота  $C_{16}$  является самой распространенной из жирных кислот. Жирные кислоты с числом атомов углерода меньше  $C_{17}$ , являясь источником для некоторых алканов с большим числом атомов углерода в молекуле, могут образовывать соответствующие алканы, распределение которых по модели более всего напоминает распределение алканов в древних осадках и природных нефтях.

Другая модификация модели позволит достичь более близкого дублирования между распределениями жирных кислот и алканов, образованных на модели, и распределениями этих соединений, наблюдаемыми в древних осадках. Если бы константа скорости реакции или фракция жирной кислоты, участвующая в реакциях, были независимы от числа атомов углерода в молекуле, то можно было бы разработать более сложную основную модель с большим числом параметров. Математика новой модели будет такой же, как и ранее предложенной с параметрами  $F_a = F_a(n)$ ,  $F_p = F_p(n)$  и  $k = k(n)$ . Количество участвующей в реакциях жирной кислоты явится функцией  $n$ , которую можно установить для каждого числа атомов углерода. Однако собранные в настоящее время данные не позволяют пока разработать более сложную модель.

Основная модель может быть теоретически использована для определения первичных распределений жирных кислот и алканов по распределениям этих соединений, наблюдаемым в древних осадках. Математически проблема сводится к определению  $X_j(0)$  и  $Y_j(0)$  при заданных  $X_j(t)$  и  $Y_j(t)$ , где  $t$  есть любое время. На практике уравнения (приложение 2) для решения этой проблемы при наличии существующих экспериментальных данных почти непригодны, за исключением малых отрезков времени. Причина заключается в том, что уравнение для жирных кислот содержит фактор  $e^{kt}$ , и если член уравнения, умножаемый на  $e^{kt}$ , будет отрицательным, как это часто бывает в случае с указанными данными, то он будет оставаться отрицательным, а модель его будет расти при этом по экспоненциальному закону. Это обстоятельство не позволяет использовать основную модель для «возвращения во времени» для существующих экспериментальных данных.

По основной модели можно определять распределения  $n$ -жирных кислот и  $n$ -алканов для любой величины  $\tau$ . Величина  $\tau$  в пределах 30—50 является равноценной бесконечности, по крайней мере, во всех изученных до сих пор примерах, т. е. при этих значениях  $\tau$  концентрации жирных кислот и алканов не изменяются. Жирные

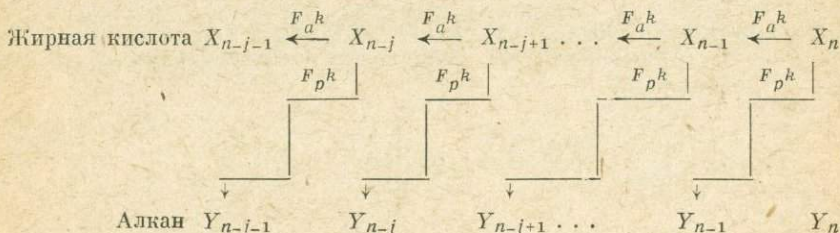
кислоты в основном исчезли, и их продукты не могут существенно увеличить концентрацию  $n$ -алканов. Основная модель, следовательно, может дать картину распределения жирных кислот и алканов при бесконечном времени, если заданы первичные распределения жирных кислот и алканов, а также такие параметры, как  $F_a$  и  $F_r$ . Обратная задача также может быть решена и будет рассмотрена позднее.

### ОСОБЫЕ СЛУЧАИ ОСНОВНОЙ МОДЕЛИ

В основной модели  $F_a$ ,  $F_r$  и  $F_p$  не равны нулю. Однако в особых случаях один или два из этих независимых параметров могут быть равны нулю. Рассмотрим эти случаи:

1.  $F_r = 0$ ;  $F_a \neq 0$ ;  $F_p \neq 0$ ;
2.  $F_p = 0$ ;  $F_a \neq 0$ ;  $F_r \neq 0$ ;
3.  $F_a = 0$ ;  $F_p \neq 0$ ;  $F_r \neq 0$ ;
4.  $F_r = 0$ ;  $F_a = 0$ ;  $F_p \neq 0$ ;
5.  $F_p = 0$ ;  $F_a = 0$ ;  $F_r \neq 0$ ;
6.  $F_r = 0$ ;  $F_p = 0$ ;  $F_a \neq 0$ .

*Случай 1.*  $F_r = 0$ , тогда  $F_p + F_a = 1$ . В этом случае модель носит название модели деградации. При этом исключается восстановление жирных кислот. Схематически модель деградации выглядит следующим образом.



Здесь  $n - j - 1$ ,  $n - j$ ,  $n - j + 1, \dots, n - 1$  — число атомов углерода в молекуле.

Эта схема в основном такая же, как и предложенная Дж. Купером и Е. Бреем [5], [6] для объяснения взаимосвязи жирных кислот и алканов. Дж. Купер предположил распад первичных жирных кислот на свободные радикалы при реакции декарбоксилирования, на каждой стадии которой образуется жирная кислота и алкан с более низким числом атомов углерода в молекуле. Каждая новообразованная кислота участвует в той же самой реакции. Генерированные алканы присоединяются к первично образованным алканам. Концентрации жирных кислот уменьшаются. Управление этим процессом на смесях, содержащих жирные кислоты с преобладанием четных

молекул при условиях, больше благоприятствующих образованию низкомолекулярных жирных кислот, чем алканов, может привести к образованию смесей, для которых будет отмечаться лишь незначительное преобладание либо четных молекул жирных кислот, либо нечетных молекул алканов.

Дифференциальные уравнения (2) приобретают вид:

$$\frac{dX_n}{dt} = -kX_n; \quad (5a)$$

$$\frac{dX_{n-j}}{dt} = -kX_{n-j} + F_a k X_{n-j+1} \quad (j=1, \dots, n-1); \quad (5b)$$

$$\frac{dY_{n-j}}{dt} = F_p k X_{n-j+1} \quad (j=1, \dots, n-1). \quad (5b)$$

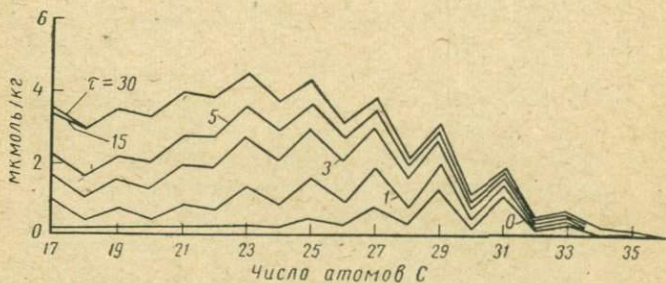


Рис. 11. Распределение  $n$ -алканов в современном осадке (дельта р. Миссисипи) по модели деградации.  
 $F_a = 0,80$ ,  $F_p = 0,20$ ,  $F_r = 0$ .

Математические выкладки являются таким же, как и для основной модели (приложение 1). Решения, соответствующие уравнениям (4), следующие:

$$X_{n-j}(t) = \left[ \sum_{i=0}^j \frac{(F_a kt)^i}{i!} X_{n+i-j}(0) \right] e^{-kt} \quad (j=0, \dots, n-1); \quad (6a)$$

$$Y_{n-j}(t) = F_p \left\{ \sum_{i=0}^{j-1} F_a^i X_{n+i-j+1}(0) \left[ 1 - e^{-kt} \sum_{l=0}^i \frac{(kt)^l}{l!} \right] \right\} + Y_{n-j}(0) \quad (j=1, \dots, n-1). \quad (6b)$$

Сравнение решений (6a) и (4a) показывает, что для заданного первичного распределения жирной кислоты в случае модели деградации получается такая же картина распределения жирной кислоты при безразмерном времени  $kt$ , как и в основной модели. По модели деградации при  $F_a = 0,80$ , примененной к жирным кислотам и алканам в образце осадка из дельты р. Миссисипи, образуются алканы, распределение которых представлено на рис. 11. Распределение здесь жирных кислот аналогично изображенному на рис. 2 по основ-

ной модели при  $F_a = 0,80$ . Характер распределения алканов по двум вышеуказанным моделям различен, поскольку образование четных алканов по основной модели может проходить более быстро, чем по модели деградации, так как основная модель включает процесс восстановления жирных кислот. В результате в случае модели деградации на образце осадка из дельты р. Миссисипи не удалось воспроизвести распределение  $n$ -алканов, которое показано на рис. 9 (известняк Ламара), где четыре молекулы более распространены, чем нечетные (в интервале от  $C_{17}$  до  $C_{28}$ ).

Случай 2.  $F_p = 0$  при  $F_r \neq 0$ . Тогда  $F_a = 1 - F_r$ . Этот случай получил название модели восстановления. Смысл его заключается в образовании низкомолекулярных жирных кислот, возможно,

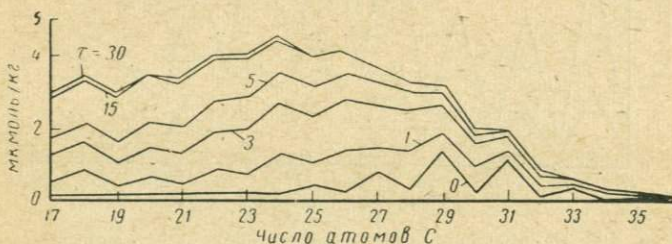
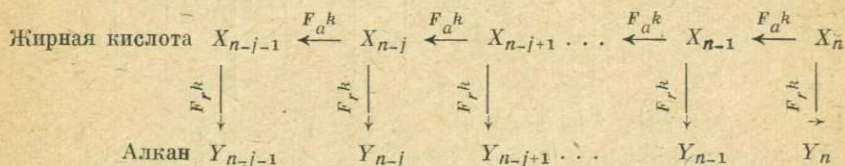


Рис. 12. Распределение  $n$ -алканов в современном осадке (дельта р. Миссисипи) по модели восстановления.  
 $F_a = 0,80$ ,  $F_p = 0$ ,  $F_r = 0,20$ .

возникающих из  $\beta$ -окисленных жирных кислот при реакциях типа Виллгеродт (Willgerodt) (Org, частное сообщение). Алканы могли получаться при восстановлении «предшественника» жирной кислоты без потери атомов углерода. Схематически эта модель выглядит следующим образом:



Конечные уравнения и решения могут быть получены из уравнений (2) и (4) путем простой подстановки. Все выражения, содержащие  $F_p$ , становятся равными нулю.

На рис. 12 представлено распределение алканов по модели восстановления при  $F_a = 0,80$  и  $F_r = 0,20$ . Образовавшиеся алканы распределяются таким образом, что четные молекулы в интервале от  $C_{17}$  до  $C_{28}$  более распространены, чем нечетные. Аналогичное распределение алканов было получено по основной модели при  $F_a = 0,63$ ,  $F_r = 0,30$  и  $F_p = 0,07$  (рис. 8).

В случае модели восстановления представляется затруднительным воспроизвести распределение алканов с преобладанием нечетных

молекул из жирных кислот и алканов, распределенных так же, как и в древних осадках. Жирные кислоты, полученные по модели восстановления, характеризуются таким же распределением, как и аналогичные соединения по основной модели при  $F_a = 0,80$  (рис. 2).

Случай 3.  $F_r \neq 0$ , тогда  $F_p = 1 - F_r$ . При этом исключается превращение жирной кислоты в кислоту с более низким числом

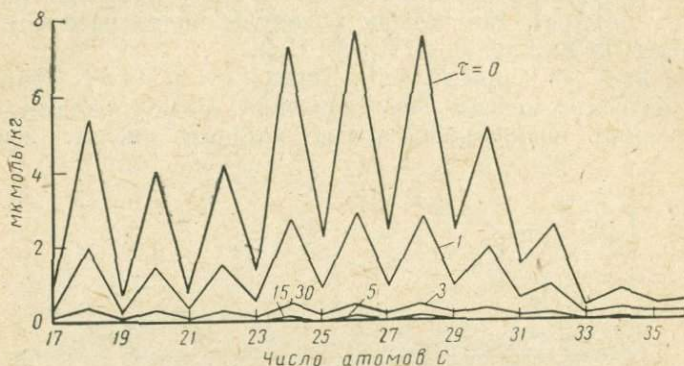
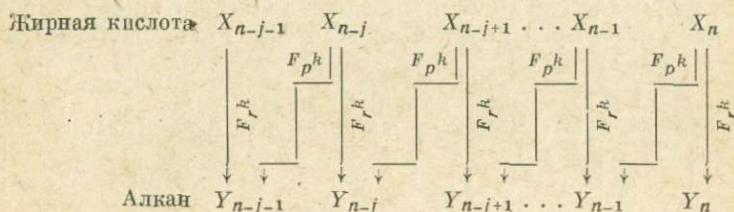


Рис. 13. Распределение  $n$ -жирных кислот в современном осадке (дельта р. Миссисипи) по основной модели для случаев 3, 4, 5.

$$F_a = 0, F_r \neq 0, F_p = 1 - F_r.$$

атомов углерода в молекуле. Схематически случай 3 представляет собой следующее:



Распределения жирных кислот описываются уравнением

$$X_j(t) = X_j(0) e^{-kt} \quad (j = 1, \dots, n), \quad (7)$$

так как в дифференциальном уравнении (2б) жирные кислоты больше не удваиваются. Экспоненциальное уравнение распада дает такие распределения жирных кислот, которые являются весьма приближенными копиями первичного распределения жирной кислоты (рис. 13).

По этой модели концентрация каждого алкана складывается из суммы: 1) алкан, образовавшийся из кислоты, молекула которой содержит на один атом углерода больше; 2) алкан, образовавшийся при восстановлении жирной кислоты с тем же числом атомов углерода

в молекуле, как и у алкана; 3) первичный алкан. Вот как выглядят уравнения, описывающие распределения алканов:

$$Y_{i-1}(t) = [F_p X_i(0) + F_r X_{i-1}(0)] (1 - e^{-kt}) + Y_{i-1}(0) \quad (i = 1, \dots, n), \quad (8)$$

$$Y_n(t) = F_r X_n(0) (1 - e^{-kt}) + Y_n(0).$$

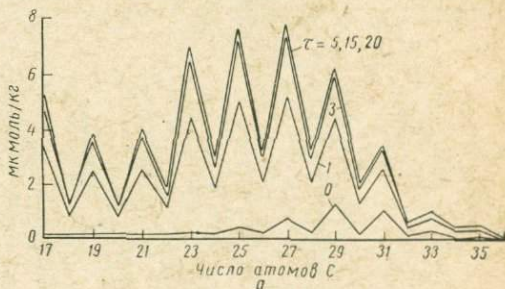
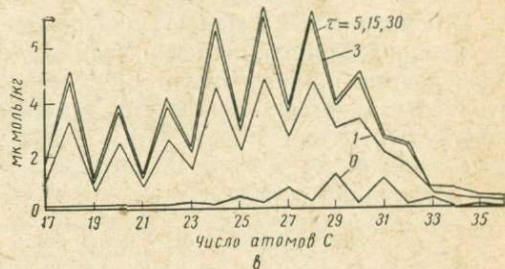
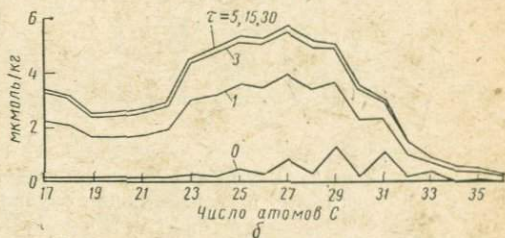


Рис. 14. Распределение  $n$ -алканов в современном осадке (дельта р. Миссисипи) для случая 3 основной модели.

$a - F_a = 0, F_p = 0,9, F_r = 0,1$ ,  
 $b - F_a = 0, F_p = 0,5, F_r = 0,5$ ,  
 $в - F_a = 0, F_p = 0,1, F_r = 0,9$ .



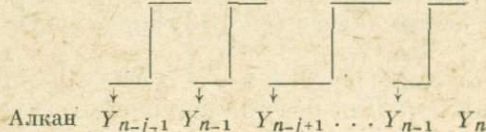
В это уравнение, полученное простым интегрированием уравнения (2г), подставляется уравнение (7). На рис. 14 изображены распределения алканов при  $F_r = 0,1, 0,5$  и  $0,9$  для  $\tau = 0, 1, 3, 5, 15$  и  $30$ . При  $F_r = 0,1$  больше распространены нечетные  $n$ -алканы; при  $F_r = 0,9$ , наоборот, четные.

Случай 4.  $F_r = F_a = 0$ , тогда  $F_p = 1$ .

Схематически это сводится к следующему:

Жирная кислота  $X_{n-j-1} \quad X_{n-j} \quad X_{n-j+1} \dots X_{n-1} \quad X_n$

$F_p^k \quad F_p^k \quad F_p^k \quad F_p^k$



Алкан  $Y_{n-j-1} \quad Y_{n-j} \quad Y_{n-j+1} \dots Y_{n-1} \quad Y_n$

В химическом отношении этот случай представляет собой модель простого декарбоксилирования жирных кислот до алканов. Уравнение жирных кислот такое же, как и в случае 3, а их распределение аналогично представленному на рис. 13. Распределения алканов можно описать следующими уравнениями:

$$Y_{i-1}(t) = F_p X_i(0) (1 - e^{-kt}) + Y_{i-1}(0) \quad (i = 2, \dots, n),$$

$$Y_n(t) = Y_n(0).$$
(9)

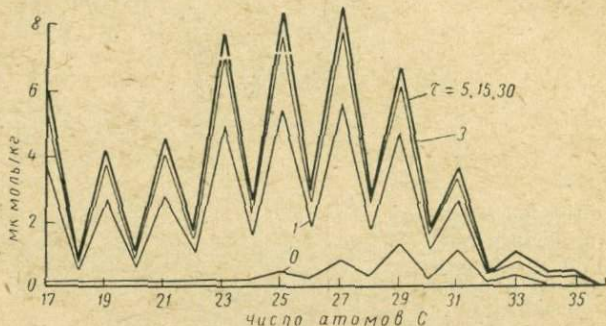
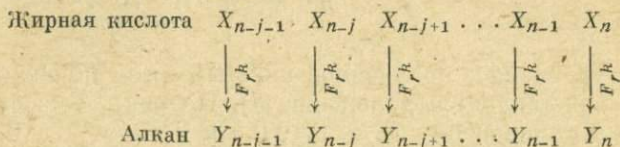


Рис. 15. Распределение  $n$ -алканов в современном осадке (дельта р. Миссисипи) для случая 4 основной модели.  
 $F_a = 0, F_p = 1, F_r = 0.$

Эти уравнения вытекают из уравнений (8), когда  $F_r = 0.$

Распределения алканов в этом случае (рис. 15) аналогичны распределениям жирных кислот, но если среди алканов больше распространены нечетные молекулы, то среди жирных кислот — четные молекулы.

Случай 5.  $F_a = F_p = 0,$  тогда  $F_r = 1.$  Схематически это выглядит следующим образом:



Уравнением для жирных кислот является уравнение (7), т. е. такое же, как в случаях 3 и 4. Распределения жирных кислот представлены на рис. 13. Уравнение для алканов следующее:

$$Y_i(t) = F_r X_i(0) (1 - e^{-kt}) + Y_i(0) \quad (i = 1, \dots, n). \quad (10)$$

Оно выводится из уравнения (8) при  $F_p = 0.$  Распределение алканов в данном случае (рис. 16) аналогично распределению жирных кислот.

Случай 6. Когда  $F_a = 1$  и  $F_p = F_r = 0$  и имеет место случай 6 основной модели. Для него характерно стремление жирных кислот

к равномерному распределению по мере возрастания величины  $\tau$ , однако алканы не образуются. Первичное распределение и концентрация алканов остаются неизменными, тогда как жирные кислоты исчезают. Этого не отмечалось при сравнении алканов из современных и древних осадков. Уравнения для этого случая можно получить соответствующей подстановкой в уравнения (4а), (4б) и (4в).

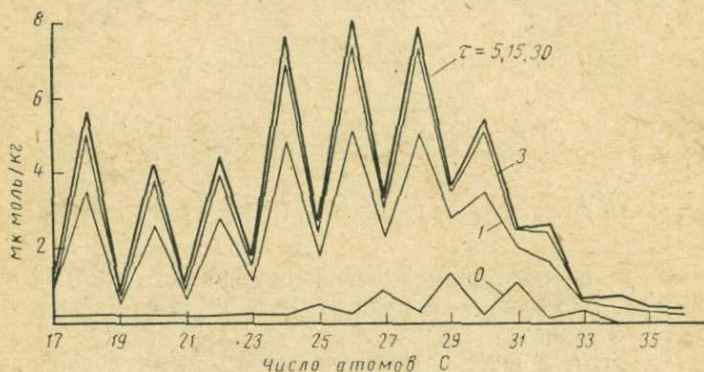


Рис. 16. Распределение *n*-алканов в современном осадке (дельта р. Миссисипи) для случая 5 основной модели.  
 $F_a = 0, F_p = 0, F_r = 1.$

Основная модель и случаи 1 и 2 оказываются наиболее полезными при попытках дать объяснения взаимосвязи жирных кислот и алканов в осадках (породах). Случаи же 3, 4 и 5 мало пригодны для этой цели, поскольку получаемые при процессе трансформации жирные кислоты представляют собой весьма приближенные копии первичного распределения жирной кислоты. Если первичное распределение жирных кислот характеризуется преобладанием четных молекул, то это же преобладание сохраняется, когда жирные кислоты характеризуются тенденцией к равномерному распределению во времени; в результате четные и нечетные молекулы жирных кислот распределяются примерно поровну. Случай 6 также мало пригоден, поскольку алканы здесь не образуются.

### ИНВЕРСИИ

Инверсия основной модели может быть использована для установления распределения первичных *n*-жирных кислот, если даны распределения *n*-алканов при начальном и бесконечном времени и определены значения для параметров  $F_a$  и  $F_r$ . Для этой цели может быть также использована инверсия модели деградации и других особых случаев. Из решений уравнений (4) при бесконечном времени

$$X_{n-j}(\infty) = 0 \quad (j = 0, \dots, n-1); \quad (11a)$$

$$F_r X_n(0) = Y_n(\infty) - Y_n(0); \quad (11б)$$

$$F_r X_{n-j}(0) = [Y_{n-j}(\infty) - Y_{n-j}(0)] - (F_p + F_a F_r) \times \\ \times \sum_{i=0}^{j-1} F_a^i X_{n+i-j+1}(0) \quad (j=1, \dots, n-1). \quad (11в)$$

Уравнения (11) можно инвертировать (приложение 3) для придания им следующего вида:  
для  $F_r \neq 0$

$$X_n(0) = \frac{Y_n(\infty) - Y_n(0)}{F_r}; \quad (12а)$$

$$X_{n-j}(0) = \frac{Y_{n-j}(\infty) - Y_{n-j}(0)}{F_r} - \left( \frac{K + F_a}{F_r} \right) \times \\ \times \sum_{i=0}^{j-1} (-K)^i [Y_{n+i-j+1}(\infty) - Y_{n+i-j+1}(0)] \quad (j=1, \dots, n-1), \quad (12б)$$

где  $K = F_p/F_r$  и представляет отношение фракции жирной кислоты, распадающейся до алкана, к фракции жирной кислоты, восстанавливающейся до алкана.

При  $F_r = 0$  ( $F_a + F_p = 1$ ) имеет место модель деградации (случай 1)

$$X_{n-j+1}(0) = \frac{Y_{n-j}(\infty) - Y_{n-j}(0)}{1 - F_a} - \frac{F_a}{1 - F_a} \times \\ \times [Y_{n-j+1}(\infty) - Y_{n-j+1}(0)] \quad (j=1, \dots, n-1). \quad (12в)$$

Уравнения (12) дают первичное распределение жирной кислоты, когда известны конечное и начальное распределения алкана и два параметра ( $F_r$  и  $F_a$ ).

Эту инверсию можно использовать для установления первичного распределения жирных кислот, которые обеспечивают распределение алканов, найденное в нефтях по основной модели. В своих исследованиях Р. Мартин и др. [14], установили для нескольких нефтей (Бассейн Уинта) характер распределения  $n$ -алканов в широком интервале — от  $C_4$  до  $C_{35}$ . К этим данным была применена инверсия модели (рис. 17).

При расчетах было сделано допущение об отсутствии первичных алканов. Это допущение не только удобно, но и разумно. Изучение жирных кислот и алканов в современных осадках [13] показывает, что абсолютное содержание жирных кислот обычно, по крайней мере, на порядок выше, чем алканов. Следовательно, алканы, образованные из жирных кислот, маскируют картину, свойственную первичным алканам.

Таким образом, для данного случая первичные концентрации были установлены при нулевом значении  $F_r$ . Согласно следующему допущению, распределение алканов в нефти Бассейна Уинта представляет конечный результат общего распада жирных кислот при бесконечном времени. Из распределения жирных кислот на рис. 17 видно, что концентрации четных молекул значительно выше кон-

центраций нечетных. В этом отношении распределения кислот по модели и в современных осадках являются аналогичными. Однако распределение по модели не тождественно распределению жирной кислоты в образцах современного осадка, изученных нами (рис. 1, 2 и 7 для  $\tau = 0$ ).

Другим особым случаем, представляющим интерес, является инверсия модели восстановления (случай 2). В этом случае  $F_p = 0$

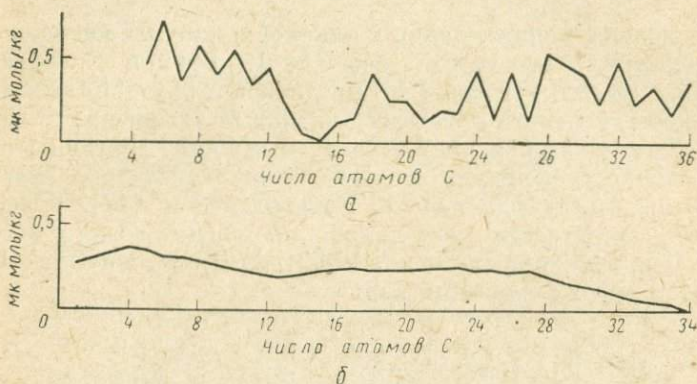


Рис. 17. Распределение  $n$ -жирных кислот и  $n$ -алканов.

$a$  —  $n$ -жирные кислоты по инвертированной модели деградации (случай 1);  $F_a = 0,9$ ,  $F_p = 0,1$ ,  $F_r = 0$ ;  $b$  —  $n$ -алканы из нефти Бассейна Уинта (округ Уинта, шт. Юта) (по данным Р. Мартина и др. [14]).

( $F_r \neq 0$ ) и, следовательно,  $K = 0$ , а  $F_a + F_r = 1$ . Деля подстановку в уравнениях (12), получаем

$$X_n(0) = \frac{Y_n(\infty) - Y_n(0)}{F_r},$$

$$X_{n-j}(0) = \frac{Y_{n-j}(\infty) - Y_{n-j}(0)}{1 - F_a} - \frac{F_a}{1 - F_a} \times$$

$$\times [Y_{n-j+1}(\infty) - Y_{n-j+1}(0)] \quad (j = 1, \dots, n - 1). \quad (13)$$

Правая часть уравнения (13) для инвертированной модели восстановления равна правой части уравнения (12в) для инвертированной модели деградации. Это равенство означает, что концентрация первичной жирной кислоты с числом атомов углерода  $p + 1$  по инвертированной модели деградации эквивалентна концентрации жирной кислоты с числом атомов углерода  $p$  по инвертированной модели восстановления. Первоначальные распределения являются как раз сдвинутыми копиями друг друга.

По данным для нефти бассейна Уинта при  $F_p = 0$  и  $F_a = 0,9$  и допущении об отсутствии первичных алканов распределение жирных кислот по инвертированной модели восстановления характеризуется большим содержанием нечетных молекул по сравнению с четными. Этот тип распределения является неприемлемым, поскольку

мы полагаем, что первичные распределения жирных кислот должны отличаться преобладанием четных молекул как в живых организмах, так и в современных осадках.

Инверсии других особых случаев основной модели можно найти аналогичным способом при рассмотрении уравнений (11).

### ПОКАЗАТЕЛЬ НЕЧЕТНОСТИ

Для описания распределения  $n$ -алканов и жирных кислот используется показатель нечетности. Вначале Е. Брей и Е. Эванс [3], а затем Дж. Купер и Е. Брей [6] предложили критерий относительной распространенности нечетных алканов по сравнению с четными и назвали этот критерий показателем нечетности. Критерий относительной распространенности четных жирных кислот по сравнению с нечетными был предложен К. Квенвольденом [11], в качестве показателя нечетности  $n$ -алканов он использовал обозначение  $[НЧ/Ч]_P$ , а  $n$ -жирных кислот  $НЧ/Ч_A$ . Выражения для  $[НЧ/Ч]_P$  и  $[НЧ/Ч]_A$  имеют следующий вид:

$$[НЧ/Ч]_P = \frac{1}{2} \left\{ \frac{Y_3(t) + Y_5(t) + \dots + Y_{n-2}(t)}{Y_2(t) + Y_4(t) + \dots + Y_{n-3}(t)} + \frac{Y_3(t) + Y_5(t) + \dots + Y_{n-2}(t)}{Y_4(t) + Y_6(t) + \dots + Y_{n-1}(t)} \right\}, \quad (14)$$

$$[НЧ/Ч]_A = \frac{1}{2} \left\{ \frac{X_2(t) + X_4(t) + \dots + X_{n-1}(t)}{X_1(t) + X_3(t) + \dots + X_{n-2}(t)} + \frac{X_2(t) + X_4(t) + \dots + X_{n-1}(t)}{X_3(t) + X_5(t) + \dots + X_n(t)} \right\}, \quad (15)$$

где  $n$  — нечетное число.

Эти критерии характеризуют распределения алканов и жирных кислот, но все же не отражают многих интересных особенностей этих распределений. Например, обнаружены некоторые осадки и нефти, в которых в одном интервале чисел атомов углерода преобладают четные молекулы алканов, а в другом интервале — нечетные (см. рис. 10). На рис. 10 величины  $[НЧ/Ч]_P$  ( $C_{20} - C_{34}$ ) для этих распределений составляют 1,01 для осадка и 1 для нефти. Однако эти величины не учитывают, что алканы из этих образцов в одних интервалах числа атомов углерода в молекуле характеризуются преобладанием четных молекул, а в других — нечетных. По этим величинам можно до некоторой степени предположить, что алканы как в осадке, так и в нефти отличаются одинаковым содержанием нечетных и четных молекул в интервале  $C_{20} - C_{34}$ .

Предельные величины  $[НЧ/Ч]_P$  и  $[НЧ/Ч]_A$  могут быть определены и для модели дегградации (случай 1). Этот случай представляет особый интерес, поскольку применим к схеме распада одной

жирной кислоты с числом атомов углерода  $n$ , впервые предложенной Дж. Купером и Е. Бреем [6]. При начальных условиях

$$X_j(0) = Y_j(0) = 0 \quad (j=1, \dots, n-1) \quad \text{и} \quad X_n(0) \neq 0 \quad (16)$$

показатель нечетности для модели деградации (при бесконечном времени) будет выглядеть следующим образом:

$$[\text{НЧ/Ч}]_P = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{F_a} + F_a \right). \quad (17)$$

Это уравнение аналогично полученному Дж. Купером и Е. Бреем. Для значений  $F_a$  между нулем и единицей  $[\text{НЧ/Ч}]_P > 1$ , при  $F_a = 1$   $[\text{НЧ/Ч}]_P = 1$ .

Для тех же начальных условий (16) из уравнения (6) распределение жирной кислоты описывается уравнением:

$$X_i(t) = \left[ \frac{(F_a k t)^{n-i}}{(n-i)!} \right] X_n(0) e^{-kt} \quad (i=1, \dots, n). \quad (18)$$

Эти величины подставляются в уравнение (15), определяющее  $[\text{НЧ/Ч}]_A$ . По мере того, как  $t$  (время) приближается к бесконечности, первый член в уравнении (15) стремится к нулю, так как знаменатель имеет более высокое значение  $t$ , чем числитель. Второй член стремится к бесконечности, так как числитель имеет более высокое значение  $t$ . Следовательно, при  $t \rightarrow \infty$   $[\text{НЧ/Ч}]_A \rightarrow \infty$ . Однако наблюдения показывают, что в более древних породах величины  $[\text{НЧ/Ч}]_A$  меньше, чем в молодых осадках [13]. Хотя величины  $[\text{НЧ/Ч}]_A$  в модели и стремятся к бесконечности, но сначала они проходят через минимум. Следовательно, значения  $[\text{НЧ/Ч}]_A$ , полученные при величинах  $t$ , меньших соответствующих минимуму  $[\text{НЧ/Ч}]_A$ , ведут себя аналогично величинам  $[\text{НЧ/Ч}]_A$ , полученным из распределения жирной кислоты в осадках (породах).

В уравнении (17) для больших значений времени  $[\text{НЧ/Ч}]_P \geq 1$  в случае отсутствия первичных алканов, а также в случае присутствия только одной первичной жирной кислоты с числом атомов углерода  $n$  (уравнение 16). Аналогичный результат получается на модели деградации (случай 1) при более обычных начальных условиях (3а) и (3б) (приложение 4). При незначительной разнице  $Y_2(\infty) - Y_{n-1}(\infty)$   $[\text{НЧ/Ч}]_P \geq 1$  при неперемном условии  $E_X \geq O_X - C$ .

$$E_X = X_4(0) + X_6(0) + \dots + X_{n-1}(0) \quad (n - \text{нечетное}), \quad (19a)$$

$$O_X = X_5(0) + X_7(0) + \dots + X_n(0), \quad (19б)$$

$$C = \frac{(1+F_a)}{(1-F_a)} (T_O - T_E) + \frac{F_a}{(1-F_a)} [Y_3(\infty) - Y_3(0)], \quad (19в)$$

$$T_E = Y_4(0) + Y_6(0) + \dots + Y_{n-1}(0), \quad (19г)$$

$$T_O = Y_3(0) + Y_5(0) + \dots + Y_{n-2}(0). \quad (19д)$$

и

В сущности  $E_X$  представляет собой сумму первичных четных жирных кислот,  $O_X$  — сумму первичных нечетных жирных кислот,  $T_E$  — сумму первичных четных алканов и  $T_O$  — сумму первичных нечетных алканов.

Изучение уравнения (19в) показывает, что  $C^*$  — положительно и невелико по сравнению с  $E_X$  и  $O_X$ . Таким образом, во всех случаях, где содержание первичных четных жирных кислот ( $E_X$ ) преобладает над содержанием нечетных ( $O_X$ ), для модели деградации показатель  $[НЧ/Ч]_P > 1$ . Это означает, что для объяснения примеров, в которых  $[НЧ/Ч]_P < 1$ , требуется более сложная основная модель. Например, на рис. 9 величина  $[НЧ/Ч]_P$ , равная 0,90, объясняется с помощью основной модели (рис. 8).

## ВЫВОДЫ

1. С помощью математической модели изучен постулированный геохимический процесс.

2. Этот процесс обеспечивает образование  $n$ -алканов из  $n$ -жирных кислот при реакциях декарбоксилирования и (или) гидрогенизации (восстановления).

3. Предложены и решены дифференциальные уравнения для основной модели и шести особых случаев. Расчеты производились на счетно-решающем устройстве.

4. В основной модели жирные кислоты служат источником для образования более низкомолекулярных жирных кислот и алканов, а также для алканов с тем же числом атомов углерода, что и у самих жирных кислот. Алканы, образованные из жирных кислот, присоединяются к первично образовавшимся алканам. В пределе жирные кислоты полностью исчезают.

5. Основная модель дублирует многие геохимические связи, наблюдаемые в осадках между жирными кислотами и алканами, особенно в интервале  $C_{17} - C_{36}$ :

а) распределения жирных кислот с первоначальным значительным преобладанием четных кислот над нечетными, существующим в современных осадках, изменяются в сторону выравнивания, что характерно для древних осадков. Общие концентрации жирных кислот уменьшаются, и в конце концов они исчезают;

б) распределений алканов с первоначально высоким (как в современных осадках) отношением нечетных алканов к четным изменяются до отношений, близких к единице, характерных для древних осадков. Общее содержание алканов возрастает, пока не исчезнут все жирные кислоты.

6. Ни один из особых случаев, так же как и основная модель, не объясняют (некоторых. — *Ред.*) экспериментальных данных. Приведено два особых случая:

\* Некоторые буквенные обозначения приводятся автором статьи без соответствующих пояснений. — *Ред.*

а) модель дегградации (случай 1), примененная к жирным кислотам и алканам в современных осадках, не может привести к такому распределению алканов, при котором четных молекул больше, чем нечетных; такой тип распределения был установлен в некоторых древних осадках (породах) и в нефтях;

б) модель восстановления (случай 2) требует, чтобы первичное распределение жирных кислот характеризовалось преобладанием нечетных молекул над четными для получения результатов, отмеченных для большинства древних осадков (пород); однако такого типа первичное распределение жирной кислоты не наблюдается ни в живых организмах, ни в современных осадках.

7. Основная модель в своем настоящем виде не дает результатов, которые точно дублировали бы распределения жирных кислот и алканов, наблюдаемые в осадках (породах). Однако для молекул  $C_{17}$  —  $C_{36}$  отмечается сходство между распределением жирных кислот и алканов, получаемым с помощью модели, и распределением этих же соединений в осадках (породах). Процессы, аналогичные тем, которые нам удалось смоделировать, вероятно, имели место в течение геохимической истории пород.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A belson P. Organic geochemistry and the formation of petroleum. Proc. 6 th World Petrol. Congr., sec. 1, 1963.
2. B l u m e r M. Organic pigments: their long term fate. Science, vol. 149, 1965.
3. B r a y E., E v a n s E. Distribution of n — paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 22, 1961.
4. B r a y E., E v a n s E. Hydrocarbons in non — reservoir source beds. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., vol. 49, 1965.
5. C o o p e r J. Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. Nature, vol. 193, 1962.
6. C o o p e r J., B r a y E. A postulated role of fatty acids in petroleum formation. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 27, 1963.
7. G e r a r d e H., G e r a r d e D. The ubiquitous hydrocarbons. Assoc. Food and Drug Officials of U. S. vol. 25 and 26, 1961, 1962.
8. G r a h a m D. The separation and characterization of isoprenoid acids from a California petroleum. Ph. Diss., Univ. Calif., Berkeley; Univ. Microfilms 65—8174, Ann. Arbor, Mich., 1965.
9. H i l d i t c h T., W i l l i a m s P. The Chemical Constitution of Natural Fats. 4th ed. Wiley, 1964.
10. J u r g J., E i s m a E. Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acids. Science, vol. 144, 1964.
11. K v e n v o l d e n K. Molecular distribution of normal fatty acids and paraffins in some Lower Cretaceous sediments. Nature, vol. 209, 1966.
12. K v e n v o l d e n K. Normal fatty acids in sediments. Am. Oil Chem. Soc., 57th Annual Meeting, Los Angeles, Calif. (To be published in J. Am. Oil Chem. Soc.), 1966.
13. K v e n v o l d e n K. Evidence for transformations of normal fatty acids in sediments. Third International Meeting on Organic Geochemistry. London, England, 1966. (To be published in Advances in Organic Geochemistry III), 1966.
14. M a r t i n R. and oth. Distributions of n — paraffins in crude oils and their implications to origin of petroleum. Nature, vol. 199, 1963.
15. R a l s t o n A. Fatty Acids and Their Derivatives. Wiley, 1948.

РЕШЕНИЕ К ОСНОВНОЙ МОДЕЛИ

Из уравнения (2а) при начальных условиях (3а) и (3б)

$$X_n(t) = X_n(0) e^{-kt}. \quad (1.1)$$

Подставляя из уравнения (1.1) полученное значение  $X_n(t)$  в уравнение (2б) для  $j = 1$ , получим уравнение

$$\frac{dX_{n-1}}{dt} = -kX_{n-1} + F_a k X_n(0) e^{-kt}, \quad (1.2)$$

которое имеет решение

$$X_{n-1}(t) = [X_{n-1}(0) + F_a k X_n(0) t] e^{-kt} \quad (1.3)$$

или в окончательном виде

$$X_{n-j}(t) = \left[ \sum_{i=0}^j \frac{(F_a k t)^i}{i!} X_{n+i-j}(0) \right] e^{-kt} \quad (j=0, \dots, n-1). \quad (1.4)$$

Уравнение (1.4) может быть проверено путем подстановки в уравнение (2б). Уравнение (1.4) является таким же уравнением, как (4а), которое и требовалось доказать.

Из уравнений (2в), (1.1) и начального условия (3б)

$$Y_n(t) = F_r X_n(0) [1 - e^{-kt}] + Y_n(0). \quad (1.5)$$

Это и есть уравнение (4б).

Из уравнения (2г)

$$\begin{aligned} Y_{n-j}(t) - Y_{n-j}(0) &= F_p k \int_0^t X_{n-j+1}(\tau) d\tau + \\ &+ F_r \int_0^t X_{n-j}(\tau) d\tau \quad (j=1, \dots, n-1). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Определяем

$$I_i(t) = \int_0^t u^i e^{-ku} du. \quad (1.7)$$

Интегрирование правой стороны уравнения (1.7) по частям повторно дает

$$I_i(t) = \frac{i!}{k^{i+1}} \left[ 1 - e^{-kt} \sum_{l=0}^i \frac{(kt)^l}{l!} \right]. \quad (1.8)$$

Итак, подставляя из уравнения (1.4) значение  $X_{n-j}$  в уравнение (1.6) и используя результат уравнения (1.8), получаем

$$\begin{aligned} Y_{n-j}(t) = & F_p \left\{ \sum_{i=0}^{j-1} F_a^i X_{n+i-j+1}(0) \left[ 1 - e^{-kt} \sum_{l=0}^i \frac{(kt)^l}{l!} \right] \right\} + \\ & + F_r \left\{ \sum_{i=0}^j F_a^i X_{n+i-j}(0) \left[ 1 - e^{-kt} \sum_{l=0}^i \frac{(kt)^l}{l!} \right] \right\} + Y_{n-j}(0) \quad (1.9) \\ & (j = 1, \dots, n-1). \end{aligned}$$

Уравнение (1.9) есть уравнение (4а), которое требовалось доказать.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ

При заданных  $X_j(t)$  и  $Y_j(t)$  проблема сводится к обнаружению  $X_j(0)$  и  $Y_j(0)$ .

Из уравнения (1.4)

$$X_n(0) = X_n(t) e^{kt};$$

$$X_{n-1}(0) = [X_{n-1}(t) - F_a k X_n(t) t] e^{kt}$$

или в окончательном виде

$$X_{n-j}(0) = \left[ \sum_{l=0}^j \frac{(-F_a k t)^l}{l!} X_{n+l-j}(t) \right] e^{kt}, \quad (i = 1, \dots, n-1). \quad (2.1)$$

Это есть уравнение (1.4) с  $-t$ , замещенным на  $t$ .

### РЕШЕНИЯ ПРЯМОЙ И ОБРАТНОЙ ЗАДАЧ

Для получения  $Y_j(0)$  вначале находят  $X_j(0)$ , а затем из уравнения (1.9) или (4а) получают

$$\begin{aligned} Y_{n-j}(0) = & Y_{n-j}(t) - F_p \left\{ \sum_{i=0}^{j-1} F_a^i X_{n+i-j+1}(0) \left[ 1 - e^{-kt} \sum_{l=0}^i \frac{(kt)^l}{l!} \right] \right\} - \\ & - F_r \left\{ \sum_{i=0}^j F_a^i X_{n+i-j}(0) \left[ 1 - e^{-kt} \sum_{l=0}^i \frac{(kt)^l}{l!} \right] \right\} \quad (i = 1, \dots, n-1). \quad (2.2) \end{aligned}$$

ИНВЕРСИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОГО ВРЕМЕНИ

Из уравнений (11) для  $F_r \neq 0$

$$X_n(0) = \left[ \frac{Y_n(\infty) - Y_n(0)}{F_r} \right];$$

$$Y_{n-1}(0) = \left[ \frac{Y_{n-1}(\infty) - Y_{n-1}(0)}{F_r} \right] - (K + F_a) \left[ \frac{Y_n(\infty) - Y_n(0)}{F_r} \right];$$

$$X_{n-2}(0) = \left[ \frac{Y_{n-2}(\infty) - Y_{n-2}(0)}{F_r} \right] - (K + F_a) \left[ \frac{Y_{n-1}(\infty) - Y_{n-1}(0)}{F_r} \right] +$$

$$+ K(K + F_a) \left[ \frac{Y_n(\infty) - Y_n(0)}{F_r} \right]$$

или в окончательном виде получаем

$$X_{n-j}(0) = \left[ \frac{Y_{n-j}(\infty) - Y_{n-j}(0)}{F_r} \right] -$$

$$- (K + F_a) \sum_{i=0}^{j-1} (-K)^i \left[ \frac{Y_{n+i-j+1}(\infty) - Y_{n+i-j+1}(0)}{F_r} \right].$$

Последнее уравнение является уравнением (126), что и требовалось доказать.

Для  $F_r = 0$  из уравнений (11):

$$X_n(0) = \frac{Y_{n-1}(\infty) - Y_{n-1}(0)}{1 - F_a};$$

$$X_{n-1}(0) = \left[ \frac{Y_{n-2}(\infty) - Y_{n-2}(0)}{(1 - F_a)} \right] - F_a \left[ \frac{Y_{n-1}(\infty) - Y_{n-1}(0)}{(1 - F_a)} \right];$$

$$X_{n-2}(0) = \left[ \frac{Y_{n-3}(\infty) - Y_{n-3}(0)}{(1 - F_a)} \right] - F_a \left[ \frac{Y_{n-2}(\infty) - Y_{n-2}(0)}{(1 - F_a)} \right]$$

или в окончательном виде получаем уравнение

$$X_{n-j+1}(0) = \left[ \frac{Y_{n-j}(\infty) - Y_{n-j}(0)}{(1 - F_a)} \right] - F_a \left[ \frac{Y_{n-j+1}(\infty) - Y_{n-j+1}(0)}{(1 - F_a)} \right],$$

которое представляет уравнение (12в), что и требовалось доказать.

ПОКАЗАТЕЛЬ НЕЧЕТНОСТИ

Определяем:

$$O_Y = Y_3(\infty) + Y_5(\infty) + \dots + Y_{n-2}(\infty); \quad (4.1)$$

$$E_Y = Y_4(\infty) + Y_6(\infty) + \dots + Y_{n-1}(\infty), \quad (4.2)$$

где  $n$  — нечетное число.

Тогда из уравнения (14)

$$[\text{НЧ/Ч}]_P = \frac{1}{2} \left[ \frac{O_Y}{E_Y + Y_2(\infty) - Y_{n-1}(\infty)} + \frac{O_Y}{E_Y} \right]. \quad (4.3)$$

Из уравнения (6б)

$$Y_j(\infty) = F_p \sum_{i=0}^{n-j-1} F_a^i X_{j+i+1}(0) + Y_i(0) \quad (j=1, \dots, n-1). \quad (4.4)$$

Уравнение (4.4) означает

$$Y_j(\infty) = F_p X_{j+1}(0) + F_a Y_{j+1}(\infty) + Y_j(0) - F_a Y_{j+1}(0). \quad (4.5)$$

Определяем:

$$E_X = X_4(0) + X_6(0) + \dots + X_{n-1}(0); \quad (4.6)$$

$$O_X = X_5(0) + X_7(0) + \dots + X_n(0); \quad (4.7)$$

$$T_E = Y_4(0) + X_6(0) + \dots + Y_{n-1}(0); \quad (4.8)$$

$$T_O = Y_3(0) + Y_5(0) + \dots + Y_{n-2}(0). \quad (4.9)$$

Подставляя  $Y_j(\infty)$  из уравнения (4.5) в уравнение (4.1) и, используя определения из уравнений (4.6), (4.2) и (4.8), получаем

$$O_Y = F_p E_X + F_a E_Y + T_O - F_a T_E. \quad (4.10)$$

Аналогично, подставляя  $Y_j(\infty)$  из уравнения (4.5) в уравнение (4.2) и используя определения из уравнений (4.7), (4.1), (4.8) и (4.9), получаем

$$E_Y = F_p O_X + F_a O_Y - F_a Y_3(\infty) + T_E - F_a T_O + F_a Y_3(0). \quad (4.11)$$

Подставляя  $O_Y$  из уравнения (4.10) в уравнение (4.11) и упрощая, получим

$$E_Y = \frac{1}{(1-F_a^2)} [F_p O_X + F_p F_a E_X + F_a [Y_3(0) - Y_3(\infty)] + T_E (1-F_a^2)]. \quad (4.12)$$

Аналогично, подставляя  $E_Y$  из уравнения (4.11) в уравнение (4.10) и упрощая, получим

$$O_Y = \frac{1}{(1-F_a^2)} [F_p E_X + F_a F_p O_X + F_a^2 [Y_3(0) - Y_3(\infty)] + T_O (1-F_a^2)]. \quad (4.13)$$

Подстановка  $E_Y$  и  $O_Y$  из уравнений (4.12) и (4.13) в уравнение (4.3) и упрощение дают:

$$[\text{НЧ/Ч}]_P = \frac{1}{2} \left[ \frac{E_X + F_a O_X + \alpha}{O_X + F_a E_X + \beta + \gamma} + \frac{E_X + F_a O_X + \alpha}{O_X + F_a E_X + \beta} \right], \quad (4.14)$$

где

$$\alpha = \frac{F_a^2 [Y_3(0) - Y_3(\infty)] + T_O(1 - F_a^2)}{(1 - F_a)}; \quad (4.15)$$

$$\beta = \frac{F_a [Y_3(0) - Y_3(\infty)] + T_E(1 - F_a^2)}{(1 - F_a)}; \quad (4.16)$$

$$\gamma = (1 + F_a)[Y_2(\infty) - Y_{n-1}(\infty)]. \quad (4.17)$$

Если  $\gamma$  невелико по сравнению с  $O_X + F_a E_X + \beta$ , тогда из уравнения (4.14) имеем

$$[\text{НЧ/Ч}]_P \approx \frac{E_X + F_a O_X + \alpha}{O_X + F_a E_X + \beta}. \quad (4.18)$$

Это допущение эквивалентно вновь определенной величине  $[\text{НЧ/Ч}]_P$  и игнорирует возможные незначительные влияния, возникающие в результате весьма значительного различия концентраций алканов с наибольшим и с наименьшим числом четных атомов углерода в молекуле. Это допущение удовлетворяет всем рассмотренным в данном исследовании случаям.

Допускаем  $[\text{НЧ/Ч}]_P \geq 1$ . Тогда уравнение (4.18) примет вид:

$$\frac{E_X + F_a O_X + \alpha}{O_X + F_a E_X + \beta} \geq 1.$$

Упростив полученное уравнение, получаем

$$E_X \geq O_X + \frac{\beta - \alpha}{(1 - F_a)}. \quad (4.19)$$

Определяем:

$$C = \frac{\beta - \alpha}{(1 - F_a)}.$$

Подставляя значения  $\beta$  и  $\alpha$  из уравнений (5.16) и (5.15) и упрощая, получаем

$$C = \frac{(1 + F_a)}{F_p} (T_O - T_E) + \frac{F_a}{F_p} [Y_3(\infty) - Y_3(0)]. \quad (4.20)$$

Итак,  $Y_3(\infty) > Y_3(0)$  и, следовательно,  $T_O > T_E$ , что отмечено для живых организмов и современных осадков. Таким образом,  $C$  — положительно и

$$E_X \geq O_X - C, \quad (4.21)$$

когда  $[\text{НЧ/Ч}]_P \geq 1$ .

Если допустить уравнение (4.21), то получим вывод, что  $[\text{НЧ/Ч}]_P \geq 1$ . Следовательно,  $[\text{НЧ/Ч}]_P \geq 1$ , только если  $E_X \geq O_X - C$ , что и требовалось доказать.

УДК 553.982 : 550.4

**Качественный и количественный состав нефти.** *Смит Х.* Сб. «Органическая геохимия», вып. 3. М., изд-во «Недра», 1971. Стр. 5—141.

Настоящая работа представляет обзор литературы по составу нефти, при этом особое внимание уделено составу лигроина и керосина.

Приведенные известные данные по качественной и количественной характеристике нефтей обсуждаются с позиции определенной гипотезы.

Таблиц 31, иллюстраций 33.

УДК 553.982 : 550.8

**Исследование физических и химических превращений нефтей в связи с геологическими условиями.** *Бирамже Р., Бестужев М.* Сб. «Органическая геохимия», вып. 3. М., изд-во «Недра», 1971. Стр. 141—156.

В статье рассмотрены вопросы формирования состава нефтей и их физического и химического преобразования в природе. Особый интерес представляют результаты моделирования процессов осернения нефти.

Исследования в этой области имеют большое значение для поисковых работ.

Таблиц 3, иллюстраций 4, библиография — 16 названий.

УДК 550.4

**Диagenез и катагенез органического вещества.** *Дегенс Э.* Сб. «Органическая геохимия», вып. 3. М., изд-во «Недра», 1971. Стр. 157—184.

В статье представлены геохимические данные, которые проливают свет на тип изменения органического вещества во время диagenеза и эpiгенеза (катагенеза). Проведенные эксперименты позволяют предположить, что при достаточном времени все органическое вещество (ОВ) постепенно восстанавливается до ароматических конденсатов, похожих на графит, или до легких парафиновых углеводородов; температура ускоряет эти реакции. Распространение первичного биогенного вещества, например аминокислот, сахаров, жирных кислот или оснований пуринов и пиримидинов, в древних породах может служить указанием на то, что диagenез и эpiгенез (катагенез) ОВ еще не достиг своей завершающей стадии. Присутствие этих соединений может постепенно помочь в общих чертах обрисовать термальную историю материнской породы.

Таблиц 1, иллюстраций 10, библиография — 60 названий.

УДК 553.98 : 550.4

**Диagenез и катагенез растительных липидов при образовании угля, нефти и природного газа.** *Брукс Дж., Смит Дж.* Сб. «Органическая геохимия» вып. 3. М., изд-во «Недра», 1971. Стр. 184—194.

В работе представлены результаты исследования образцов ископаемых углей, нефти и ископаемого органического вещества, подвергнутых экстракции растворителями с выделением и анализом на хроматографе в каждом отдельном случае углеводородной фракции.

Установлено, что с возрастанием степени метаморфизма имеет место уменьшение отношения нечетных *n*-алканов к четным в интервале от  $C_{23}$  до  $C_{33}$ . Эти изменения особенно четко проявляются в ряде бурые — суббитуминозные угли и не связаны с их возрастом. Характер распределения алканов изменяется от ясно обозначенного преобладания нечетных углеводородов в бурых углях, равно как в восках живых организмов, до весьма равномерного распределения алканов в высокометаморфизованных битуминозных углях (так же, как и в некоторых нефтях). Считают, что изменения, подобные вышеуказанным, происходят в процессе образования нефти из липидов растений.

Таблиц 1, иллюстраций 2, библиография — 17 названий.

**Химические ископаемые (хемофоссилии).** *Элмтон Дж., Келвин М.* Сб. «Органическая геохимия», вып. 3. М., изд-во «Недра», 1971. Стр. 195—217.

Статья посвящена изучению природы хемофоссилий — органических соединений, обнаруженных в древнейших породах, возраст которых составляет около 3 млрд. лет. Среди этих соединений идентифицированы жирные кислоты, алканы, аминокислоты, пигменты, сахара и др.

Выяснение природы хемофоссилий позволит решить ряд важнейших проблем, связанных с возникновением на Земле первых живых организмов и происхождением нефти.

Иллюстраций 11.

**Происхождение нефти в карбонатных породах.** *Хант. Дж.* Сб. «Геохимия нефти», вып. 3. М., изд-во «Недра», 1971. Стр. 217—245.

Углеводороды в нефти своим происхождением обязаны, по-видимому, различным источникам и механизмам. Легкие углеводороды и газы, в которых обычно содержится менее девяти атомов углерода, образуются в осадках в течение всего геологического времени в результате разложения органических соединений с большим числом углеродных атомов. Более тяжелые углеводороды синтезируются живыми организмами и образуются в осадках. По-видимому, образование углеводородов (УВ) продолжается до тех пор, пока из сильно измененных катагенезом пород не начнет выделяться только один метан. Вероятно, карбонатные осадки являются такими же эффективными материнскими породами, как и глинистые, хотя между ними существуют различия во времени и условиях образования, миграции и аккумуляции нефти.

В результате ранней литификации (окаменения) карбонатных пород углеводороды задерживаются в них до появления путей миграции — разломов, трещин и каналов выщелачивания (solution channels). Близость материнских пород и пластов-коллекторов в карбонатных отложениях наряду с часто встречающимися над ними непроницаемыми эвапоритами способствует более эффективному процессу накопления нефти в карбонатных породах, чем в песчано-сланцевых толщах.

Однако по сравнению с глинами карбонаты обладают очень слабой каталитической активностью, поэтому флюиды из них в течение длительных геологических периодов, в отличие от глини, не вытеснялись в коллекторы. Тот факт, что 40% нефти основных нефтяных месторождений мира (не считая месторождений СССР и социалистических стран) находятся в карбонатных коллекторах, которые в большинстве случаев полностью окружены карбонатными породами, означает, что карбонаты могут быть нефтематеринскими породами.

Таблиц 11, иллюстраций 2, библиография — 66 названий.

**Математическая модель геохимических процессов на примере образования *n*-алканов из жирных кислот.** *Кеевольден К., Вайзер Д.* Сб. «Органическая геохимия», вып. 3. М., изд-во «Недра», 1971. Стр. 245—276.

Предложена математическая модель процесса, в результате которого могли образоваться в осадках *n*-алканы из нормальных жирных кислот. С помощью двойных дифференциальных уравнений описывается изменение в распределении жирных кислот и алканов по мере того, как жирные кислоты подвергаются реакциям декарбоксилирования или гидрогенизации (восстановлению). Модели распределения жирных кислот и алканов для различных параметров испытывались при разных промежуточных времени в процессе образования алканов. Данная модель во многих, но не во всех случаях отражает взаимосвязь в характере распределения в осадках жирных кислот и алканов, особенно в области  $C_{17}$ — $C_{36}$ .

Иллюстраций 17, библиография — 15 названий.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

### I. Геохимия нефти

- |   |     |
|---|-----|
| X. Смит. Качественный и количественный состав нефти. <i>Перевод С. В. Глушневa и А. И. Рябцевой, под редакцией А. А. Карцева</i>  | 5   |
| P. Бирамже, М. Бестужев. Исследование физических и химических превращений нефтей в связи с геологическими условиями. <i>Перевод В. П. Рудниковой, под редакцией А. А. Карцева</i> . . . . . | 141 |

### II. Геохимия органического вещества в осадочных толщах

- |   |     |
|---|-----|
| Э. Дегенс. Диагенез и катагенез органического вещества. <i>Сокращенный перевод С. В. Глушневa и А. И. Рябцевой, под редакцией Н. Б. Вассоевича</i> . . . . .  | 157 |
| Дж. Брукс, Дж. Смит. Диагенез и катагенез растительных липидов при образовании угля, нефти и природного газа. <i>Перевод С. В. Глушневa и А. И. Рябцевой, под редакцией Н. Б. Вассоевича</i> . . . . .                      | 184 |
| Дж. Эглинтон, М. Келвин. Химические ископаемые (хемофоссилии). <i>Перевод С. В. Глушневa, А. И. Рябцевой и Г. В. Семерниковой, под редакцией Н. Б. Вассоевича</i> . . . . .   | 195 |
| Дж. Хант. Происхождение нефти в карбонатных породах. <i>Перевод С. В. Глушневa и А. И. Рябцевой, под редакцией Н. Б. Вассоевича</i>   | 217 |
| К. Квенвольден, Д. Вайзер. Математическая модель геохимических процессов на примере образования <i>n</i> -алканов из жирных кислот. <i>Перевод С. В. Глушневa и А. И. Рябцевой под редакцией Н. Б. Вассоевича</i> . . . . . | 245 |

ОРГАНИЧЕСКАЯ ГЕОХИМИЯ

Выпуск 3

Редактор издательства *Н. В. Чистякова*

Технический редактор *Л. Н. Шиманова*

Корректор *К. С. Торенцева*

Сдано в набор 28/IV 1971 г.

Подписано в печать 12/VIII 1971 г.

Формат 60 × 90<sup>1/16</sup>. Печ. л. 17,5.

Уч.-изд. л. 18,0. Бумага № 2. Индекс 2—4—1.

Заказ 405/3641. Тираж 1200 экз.

Цена 2 р. 01 к.

Издательство «Недра».

Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.

Ленинградская типография № 14

«Красный Печатник» Главполиграфпрома

Комитета по печати при Совете Министров СССР.

Московский проспект, 91.

33

NEIPA + 1971