

ПРИРОДА  
ОРГАНИЧЕСКОГО  
ВЕЩЕСТВА  
СОВРЕМЕННЫХ  
И ИСКОПАЕМЫХ  
ОСАДКОВ

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

552,5

ПРИРОДА  
ОРГАНИЧЕСКОГО  
ВЕЩЕСТВА  
СОВРЕМЕННЫХ  
И ИСКОПАЕМЫХ  
ОСАДКОВ

105



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1973



## ПРЕЛОДА

Сборник состоит из расширенных докладов, прочитанных на Втором Всесоюзном семинаре по органическому веществу современных и ископаемых осадков и из статей, написанных специально для данного издания. Они освещают основные закономерности, характеризующие распространение углеродистого вещества в континентальном секторе стратисферы в целом, в ряде морей, озер и в отложениях разного возраста отдельных регионов СССР. Значительное внимание уделено успехам в познании характера катагенетического преобразования различных компонентов органического вещества, особенно генерации им нефтяных углеводородов. Приводятся интересные сведения о почвенных липоидах, о находке аминокислот в древнейших отложениях и т. п. Сообщается о новых аналитических методах исследования органического вещества.

Ответственный редактор

Член-корр. АН СССР  
Н. Б. ВАССОЕВИЧ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Сборник состоит в основном из расширенных докладов на Втором семинаре по органическому веществу (ОВ) в современных и ископаемых осадках<sup>1</sup>, а также из статей, написанных специально для этого издания.

Семинар проводился по решению Комиссии по осадочным породам при Отделении геологии, геофизики и геохимии АН СССР. Он был организован кафедрой геологии и геохимии горючих ископаемых геологического факультета МГУ и Институтом океанологии АН СССР. Семинар проходил с 12 по 14 мая 1970 г. в Москве на геологическом факультете МГУ.

В семинаре принимали участие представители научно-исследовательских учреждений, высших учебных заведений и производственных организаций Советского Союза, а также геохимик-нефтяник из Франции. Общее число участников из Москвы, Ленинграда, Киева, Минска, Свердловска, Волгограда, Ташкента и других городов превысило 180 человек. Такая представительность семинара — свидетельство широкого интереса различных кругов научной общественности к вопросам геохимии и литогенеза органического вещества.

К началу семинара были изданы небольшим тиражом (300 экз.) тезисы 45 докладов<sup>2</sup>. Заслушать, однако, удалось лишь 20 докладов.

Семинар открыл член-корр. АН СССР А. Б. Ронов (ГЕОХИ АН СССР). Он зачитал приветствие и вступительное слово ответственного за проведение семинара член-корр. Н. Б. Вассоевича (отсутствовавшего из-за болезни). В этом слове отмечалось, что ОВ, пронизывающее всю педо-, пело- и стратисферу, является источником ценной геолого-геохимической информации. Детальное петрологическое (и палеонтологическое), химическое и биохимическое изучение ОВ, доводимое до уровня микрокомпонентов и до молекулярного, а в ряде случаев до атомарного (изотопного) уровня, позволяет пролить свет на фациальные условия и палеогеографическую обстановку осадконакопления, на характер диагенеза, установить по степени «метаморфизма» ОВ стадию и этап катагенеза вмещающей породы, выявлять нефте- и газоматеринские отложения и т. п.

Вводный доклад на тему об актуальности изучения ОВ прочел проф. А. А. Геодекян, подчеркнувший важность комплексного исследования ОВ с использованием новых методов и аппаратуры.

<sup>1</sup> Первый семинар состоялся в Москве в 1966 г. и проходил в Геологическом институте АН СССР. Материалы этого совещания опубликованы в сборнике «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.

<sup>2</sup> Второй Всесоюзный семинар на тему: «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». Тезисы докладов. Ротапринт. Президиум АН СССР, М., 1970.

Группа исследователей ВНИГРИ (В. А. Успенский, С. Г. Неручев, О. А. Радченко, Е. А. Рогозина, Г. М. Парпарова, Т. Э. Баранова, Е. А. Глебовская, А. И. Горская и др.) представила доклад о формировании основных типов ОВ и их эволюции на последовательных стадиях литогенеза. Авторы показали, что существенные различия в химическом составе и молекулярной структуре отдельных биохимических компонентов фоссилизированных остатков живых организмов определяют различную направленность процессов их изменения на диагенетическом этапе их геохимической жизни, а различия образующихся в результате этих процессов продуктов, в свою очередь, определяют специфические особенности в ходе дальнейшего, постдиагенетического преобразования ископаемого ОВ разного генетического типа. Авторами построены обобщающие схемы геохимического преобразования ископаемого ОВ. Выявленные закономерности трансформации ОВ использованы для приближенной количественной оценки генерации газообразных и жидких углеводородов на последовательных стадиях литогенеза осадков.

Было заслушано сообщение доктора химических наук М. А. Бестужева (Франция) о новых методах исследования органических соединений осадочной толщи и нефти. Поскольку процесс преобразования ОВ в нефть осуществляется в основном химическими путями, исследование ОВ необходимо проводить в первую очередь химическими методами. М. А. Бестужев предлагает изучать ОВ осадочных толщ и соединения нефтей комбинированными методами: пиролиз + газовая хроматография, газовая хроматография, газовая хроматография + масс-спектрометрия, жидкостная хроматография, молекулярная адсорбция и др. Указанными методами вначале следует изучать углеводороды ОВ и нефтей с числом атомов в молекуле от  $C_1$  до  $C_{12}$ . Информацию по исследованию асфальтенов использовать пока трудно, так как возникают сложности в интерпретации полученных результатов.

Доклад Ю. А. Богданова и А. П. Лисицына (ИО АН СССР) был посвящен геохимии ОВ, находящегося в толще воды в виде взвеси. В сообщении было подчеркнuto, что в свете новых данных придавать большое значение фитопланктону как компоненту ОВ взвеси и донных отложений морей и океанов уже нельзя. В составе взвешенного ОВ поверхностного слоя вод преобладает органический детрит. ОВ живого планктона составляет менее 20%. С глубиной этот процент уменьшается. В составе ОВ взвеси снижается содержание таких легкогидролизуемых компонентов, как белки и нуклеиновые кислоты, а содержание липидов и углеводов несколько увеличивается. Липиды являются одним из наиболее стойких соединений первичного ОВ. Содержание гуминовых кислот в поверхностной взвеси равно 1,54—2,32%. По вертикали содержание гуминовых веществ увеличивается; в донном осадке они составляют основную массу ОВ. Методом абсолютных масс авторами был рассчитан баланс ОВ и показана роль отдельных его компонентов в геохимии океанических вод и осадков.

Интересные материалы, лежавшие в основе этого доклада, опубликованы в «Трудах Института океанологии», т. 40, 1970.

В докладе П. П. Тимофеева и Л. И. Боголюбовой дана характеристика изменения минерального и растительного ОВ на ранних этапах литогенеза. Интенсивность преобразования глинистых минералов при наличии растительного ОВ зависит от ботанического состава произрастающих и отмирающих растительных ассоциаций, структуры и типа ОВ, а также от его количественного соотношения с глинистым веществом в осадке той или иной фации. Преобразование ОВ, проявляющееся в изменении его различных признаков и свойств, в усложнении молекулярного строения, закономерно связывается с особенностями переработки глинистого вещества и количеством последнего в том

или ином фаціальном типе осадка. Доклад П. П. Тимофеева и Л. И. Боголюбовой опубликован в журнале «Литология и полезные ископаемые», 1972, № 3 под названием «Фации и изменение глинистых минералов в торфяниках Рионского межгорного прогиба».

В данный сборник включена другая работа тех же авторов (и М. Г. Семеново́й) на близкую тему: «Роль минерального вещества различных фаціальных типов осадков в преобразовании растительного материала в раннем литогенезе». В статье показана зависимость химического состава ОВ лесных и травяных торфяных болот от фаціальных условий его накопления.

П. П. Тимофеев ограничивает объем понятия о литогенезе стадиями (зонами) диагенеза, катагенеза, метагенеза и регионального метаморфизма. Седиментогенез и гипергенез им исключаются из литогенеза. Конечно, эта совершенно новая трактовка имеет свой *raison d'être*<sup>1</sup>, но нельзя совсем не считаться ни с приоритетом авторов стадияльных (зональных) терминов (Вальтер, Э. Ог, А. Е. Ферсман, Н. М. Страхов, Н. Б. Вассоевич и др.), ни с эволюцией понятий о литогенезе, седиментогенезе, катагенезе и диагенезе. Комиссии по осадочным породам надо вплотную заняться вопросами стадияльной литогенетической терминологии.

Экспериментальные методы исследования были освещены в докладах О. В. Барташевич (ВНИИЯГГ) — «Исследование методов электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса при массовых исследованиях ОВ в ядрах скважин» и Л. М. Алексеева, В. П. Ивановой и Т. Н. Красавиной — «Возможности термического анализа природных соединений углерода при решении различных геологических задач».

Все остальные доклады можно объединить в две группы. В докладах первой группы авторов — П. Н. Куприна, Л. И. Потаповой, В. И. Багирова (МГУ — ВНИИЯГГ), Т. В. Дроздовой (ГЕОХИ АН СССР), Е. А. Романкевич, В. Е. Артемьева (ИО АН СССР), Е. С. Лукошко (Ин-т торфа АН БССР) — рассматривается ОВ в целом или, чаще, его компоненты на ранних этапах стадии диагенеза осадочных образований суши и моря.

Авторы другой группы докладов — Н. Б. Вассоевич, А. Н. Гусева и др. (МГУ), А. М. Акрамходжаев, А. К. Каримов (ИГиРНИГМ — Ташкент), А. И. Данюшевская, А. Г. Войцеховская, З. З. Ронкина, Г. Н. Карцева, А. В. Павлов и др. (НИГА), А. Э. Конторович, И. Д. Полякова, А. С. Фомичев (СНИИГГИМС), Н. В. Лопатин (МГУ), И. В. Сергиенко, А. Т. Вологдин, И. А. Бобылева (Ин-т биохимии АН СССР), С. М. Манская, Л. А. Кодина (ГЕОХИ АН СССР), Ю. М. Шуменкова, К. К. Макаров, Г. М. Парпарова, Л. С. Беляев, Д. А. Бикенина (ВНИГРИ) В. И. Сазанский (ИГИ АН УССР), С. Н. Белецкая, Г. М. Сырова (ВНИГРИ) и др. — раскрывали закономерности накопления и преобразования ОВ осадочных пород в процессе катагенеза.

Значительное время в работе семинара заняло обсуждение докладов. В дискуссиях и кратких сообщениях выступили А. А. Геодекян, Т. И. Горшкова, Т. В. Дроздова, А. Э. Конторович, А. П. Лисицын, С. М. Манская, Е. А. Рогозина, К. Ф. Родионова, А. Б. Ронов, П. П. Тимофеев и др.

Доклады и выступления в прениях показали, что, несмотря на огромные успехи, достигнутые в исследовании ОВ осадочных образований, для эффективного решения данной проблемы необходимо объединить усилия ученых из различных областей науки.

<sup>1</sup> В предложениях П. П. Тимофеева нам представляется неудачной попытка оторвать седиментогенез от диагенеза и, вместе с тем, от литогенеза.

На заключительном заседании присутствующие выразили благодарность оргкомитету за хорошую организацию семинара и высказали пожелание о регулярном проведении (раз в два года) под эгидой Комиссии по осадочным породам аналогичных семинаров с участием литологов, геологов-океанологов, геохимиков, биохимиков, изучающих вещество живых гидробионтов и продукты их распада, специалистов в области новых методов исследования различных компонентов ОВ.

В данный сборник включено 24 статьи, около половины их — доклады, прочитанные на семинаре. Большая их часть подверглась доработке и расширению. Другая часть работ написана участниками или организаторами семинара специально для данного сборника.

В целом статьи охватывают обширный круг вопросов, так или иначе связанных с ОВ современных и ископаемых осадков. Разными исследователями оно изучалось с самых различных точек зрения, как широких — с седиментологической и (или) фациально-палеогеографической, со стадияльно-литологической — диа- и (или) катагенетической, так и с более специальных, более узких точек зрения. В статье Н. Б. Вассоевича, открывающей сборник, характеризуются основные закономерности в распределении ОВ и его компонентов (таких как битумоиды и входящие в их состав углеводороды) по типам осадков и пород. Условием накопления ОВ в современных морях посвящена статья Т. И. Горшковой, а особенностям состава этого вещества — сообщение Е. М. Заславского и Я. М. Аммосовой. Преобразование ОВ при диагенезе рассмотрено в статье П. Н. Куприна и Л. И. Потаповой. В значительном числе работ освещается проблема катагенеза — факторы и процессы углефикации ОВ. Интересный материал приводится в докладе большой группы геохимиков и геологов ВНИГРИ во главе с В. А. Успенским и С. Г. Неручевым.

Н. В. Лопатин (СССР) и Н. Бостик (США), обсуждая новейшие данные об условиях и темпах образования углей, обосновывают важность учета всей геотермической истории ОВ, необходимость дифференциации этой истории на отдельные этапы. Последние выделяются по интервалам температуры в  $10^{\circ}\text{C}$ . Для каждого интервала определяется длительность пребывания в нем (в миллионах лет) данного пласта угля. В основе этих данных и обоснованного допущения, что скорость углефикации возрастает в среднем в 2 раза с повышением температуры на  $10^{\circ}\text{C}$ , авторы определяют поинтервальные «тепловые импульсы» (сами авторы этот термин не употребляют), а затем суммарный или интегральный тепловой импульс, который получает данный слой угля за всю его геологическую историю. Предложены соответствующие таблицы и формула.

Катагенезу органического вещества пород, но уже в аспекте образования углеводородов (микронефти), посвящена также статья Ю. И. Корчагиной.

Интересную, во многом новую модель образования нефтяных углеводородов развивает наш лидер в области стабильных изотопов углерода Э. М. Галимов. Нефтяной тематике посвящено и сообщение Н. Б. Вассоевича, А. Н. Гусевой и Е. И. Тараненко о проблеме нефтегазообразования в докембрийских отложениях.

В нескольких статьях рассматриваются вопросы органической геохимии (геохимии кахигенинов) определенных комплексов отложений, развитых в тех или иных регионах Сибири и в Прикаспийской впадине. А. Э. Конторович и Н. Ф. Полякова провели ряд интересных органо-геохимических расчетов для юрских и меловых отложений нескольких сибирских осадочнопородных бассейнов, в том числе и грандиозного Западно-Сибирского мегабассейна. На основе анализа распределения рассеянной и концентрированной форм ОВ и реконструкции палеогео-

графических условий седиментогенеза авторам удалось определить абсолютные массы ОВ, скорость его накопления и показать, что одним из важных регуляторов этой скорости являлся климат.

Отдельные вопросы палеобиогеохимии обсуждаются в статьях известных специалистов в этой многообещающей области знания — С. М. Манской (в соавторстве с Л. А. Кодиной) и Т. В. Дроздовой. К их работам примыкает сообщение И. З. Сергиенко и А. Г. Вологодина.

Разнообразят тематику данного сборника также статьи, посвященные почвенным липоидам (Я. М. Аммосова, Д. С. Орлов и Л. А. Садовникова) и микроэлементам в торфяных залежах (Ф. Я. Сапрыкин, В. Н. Крешталова и А. Ф. Кулачкова). Наконец, две статьи — М. А. Бестужева (Франция) и Л. И. Потаповой, П. Н. Куприна и А. Д. Ракчеева — касаются вопросов методики изучения ОВ современных и осадочных пород.

При редактировании сборника по возможности устранялись элементы терминологической путаницы, обусловленной различным пониманием одних и тех же терминов и (или) использованием различных слов для наименования одних и тех же явлений, предметов.

Важность правильной системы терминов теперь начинает осознаваться все большим числом литологов и геохимиков, отдающим себе отчет в абсолютной правильности положения о неотделимости слов от понятий. Очень хорошо и просто это выразил известный советский логик Д. П. Горский — понятие находится в теснейшей органической связи со словом: понятие как форма мысли не существует вне слова, вне языка. Слово играет существенную роль в формировании понятия: каждое понятие образуется у нас только вместе со словом, ему соответствующим. Слово закрепляет за собой определенное понятие и одновременно служит для выражения понятия.

Тем более все это справедливо в отношении слов-терминов.

Геологи и геохимики должны следовать заветам М. В. Ломоносова, предостерегавшего против «двузнаменательных речений»; советам А. Н. Заварицкого, подчеркивавшего важность правильной научной терминологии, и недавнему призыву Ю. К. Ефремова на страницах «Известий Всесоюзного географического общества» (1971, № 4) усилить терминологическую дисциплину и этику.

О правилах, которыми следует руководствоваться при ревизии старых или созданных новых терминов, рассказано в статье «О некоторых терминах, связанных с изучением органического вещества осадков и осадочных пород», опубликованной в книге «Органическое вещество современных и ископаемых осадков» (М., «Наука», 1971).

К сожалению, до сих пор еще некоторые литологи (А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов и др.) никак не могут избавиться от ошибки в отношении термина «эпигенез»: они связывают с ним понятие об определенной последиагенетической стадии литогенеза (диагенез — в понимании Н. М. Страхова). Между тем под эпигенезом, эпигенетическими изменениями и т. д. уже давно «рудники» или «полёзники» (из современных ученых можно назвать акад. В. И. Смирнова и чл.-корр. АН СССР П. М. Татаринова) понимают вообще *все* вторичные, наложенные явления *независимо от их характера*, в том числе и обусловленные гипергенезом. «Гипергенетическое» понимание эпигенеза характеризует, например, известную монографию проф. А. П. Перельмана (выдержавшую три издания), как это вытекает из ее названия: «Геохимия эпигенетических процессов (зона гипергенеза)».

Стадию, следующую за диагенезом, следует именовать *катагенезом*. Она сменяется стадией собственно «метаморфизма» (метагенеза).

Заслуживает осуждения привычка некоторых геологов и геохимиков одинаково именовать «*битумами*» и нефть (и ее естественные про-

изводные) и экстракты, полученные органическими растворителями из осадков пород, торфов, углей и т. п.

В отношении прилагательных, образуемых на основе литостадиальных терминов, в нашей литературе создано любопытное, а с лингвистической точки зрения просто забавное положение. Почти все авторы пишут диагенетический и в то же время гипергенный, хотя оба исходных существительных по способу образования (*диа+генез; гипер+генез*) родные братья. Найти слово *гипергенетический* в нашей литературе так же трудно, как и *диагенный*.

Что же касается прилагательного от слова «катагенез», то в литературе встречаются оба варианта — и *катагенный* и *катагенетический* и даже не только в одной книге, а даже в статьях с участием одного и того же автора<sup>1</sup>. Правильной формой надо считать *диа-, ката-, гипер-, эпи-, сингенетический*.

Не совсем благополучно пока обстоит дело с терминологией (терминклатурой) для различных фациальных (генетических) типов рассеянного органического вещества (РОВ), нередко именуемого *керогеном*<sup>2</sup>. У нас широко используется «каустобиолитовая» терминология, начало которой положил еще Потонье, автор термина «сапропель» и производных от него. В. А. Успенский, отметивший существенные черты сходства между типами РОВ и разными типами (классами) углей, способствовал распространению «гумусово-сапропелевой» и углепетрографической терминологии в геохимии РОВ и она получила в СССР очень широкое распространение, особенно после исследований А. И. Гинзбург, Г. М. Парпаровой, И. И. Аммосова и др.

Однако условия образования, осаждения и диагенеза собственно сапропеля (в озерах) и гумусового материала (торфа в болотах) на континентах часто весьма резко отличаются от морских условий, в которых формируется теперь и формировалась в прошлом основная масса осадков. Еще в 1923 г. Я. В. Самойлов подчеркивал, что осадочные породы в главной своей массе представляют по происхождению осадки морского дна. Естественно, что распространять на них «континентальную» терминологию нужно с большой осторожностью.

Гидробиологи и морские геологи-седиментологи выяснили, что в балансе ОВ в океане и морях главная роль принадлежит растворенному веществу, находящемуся в молекулярно-дисперсном состоянии; на порядок, а иногда (в океане) на два порядка меньше взвешенного и еще на порядок меньше живого вещества. Поступление же ОВ с суши обычно невелико, хотя и сильно варьирует в зависимости от размера водоема, его географического положения (климат, реки и т. п.).

Органическое вещество, прошедшее через стадию молекулярно-дисперсного состояния, уже лишено каких-либо признаков исходных морфологических структур. Оно выпадает в осадок обычно в форме взвеси, часто в сорбированном состоянии (или претерпевает эту сорбцию в илу). И различать в таких частицах РОВ элементы «гумусовой» и (или) «сапропелевой» природы невозможно: образуется, как отметил недавно В. А. Успенский, «единый органо-минеральный комплекс». В таких условиях сами понятия о гумусовом и сапропелевом веществе

<sup>1</sup> Например, в сборнике «Геохимические исследования нефти и газа». — Труды ВНИГРИ, вып. 294, 1971, стр. 7, 140 и др.

<sup>2</sup> В последние годы некоторые американские (США) геохимики стали трактовать этот термин неправильно, придавая ему химико-аналитический смысл. Они именуют керогеном... дебитуминированное ОВ пород. При этом удаление битумонда производится разными исследователями различными органическими растворителями, что обуславливает некоторую неопределенность понятия о керогене.

К сожалению, эту ошибку стали разделять некоторые наши литологи и химики. Стоит еще раз напомнить, что термин «кероген» был предложен проф. Крам-Броуном в 1912 г. для ОВ (в целом!) шотландских горячих сланцев.

неизбежно приобретают другой смысл. Конечно, все это должно быть учтено и терминологически. Иначе неизбежна потеря информации, путаница.

Вообще назрела необходимость ревизии положения, что основные генетические линии в составе РОВ и основные закономерности, связывающие их между собой, не отличаются принципиально от тех, которые известны для углей (В. А. Успенский). Оно сыграло свою положительную роль, но оно уже не может больше способствовать дальнейшему прогрессу нашего познания природы РОВ в осадках крупных водоемов, особенно океанских.

К сожалению, не все отдают себе отчет в важности уточнения существующих классификаций РОВ, а порой даже не замечают логической неувязки в своих суждениях. Так, например, Г. М. Парпарова, цитируя приведенные выше слова В. А. Успенского, сама отмечает, что микстинит (в буквальном переводе — «мешанина», или, если так можно сказать, «мешанит». — Н. В.) является характерным микрокомпонентом именно для рассеянных разностей ОВ. В углях этот микрокомпонент встречается редко. К тому же, как оказывается, микрокомпоненты группы альгинита (также характерной именно для РОВ. — Н. В.) и микстинита в углях характеризуются некоторым своеобразием. Не так уж много остается для сходства углей и РОВ! Поневоле приходится прибегать к терминам, чуждым углепетрографии и геохимии угля, например к таким, как сапрогумомикстинит и гумосапромикстинит (иногда с добавкой «сорбо»). Конечно, эти термины крайне неудачны.

Поскольку петрография пока мало что может дать для познания природы такого смешанного и сорбированного ОВ<sup>1</sup>, постольку, естественно, главное внимание в настоящее время следует уделить химическим методам исследования и разработать соответствующую терминологию и индексацию.

В сборнике «Проблемы геологии и геохимии нефтидов», содержащем доклады советских геологов по 5-й проблеме (горючие ископаемые) XXIV сессии Международного геологического конгресса в Канаде, было предложено использовать в качестве основного термина кероген (с аббревиатурой — К). Предварительно была намечена дифференциация керогена по преобладанию в его составе алифатических и алициклических молекулярных структур (свойственных ОВ, образуемому главным образом за счет низших растений, т. е. сапропелевому) или, наоборот, ароматических (важным первоисточником которого являются высшие растения, которым во многом обязан гумусовый тип ОВ).

Была предложена соответствующая система сокращений («символов») —  $K_{ал}$ ,  $K_{ар}$ ,  $K_{алар}$  и  $K_{ар-ал}$ .

Ориентировочным диагностическим показателем принадлежности РОВ (дисперсного керогена — ДК) к тому или иному типу может служить величина атомарного отношения Н/С, особенно, если при вычислении весовых содержаний Н и С будет учтена поправка А. Ф. Добрянского<sup>2</sup> или другие, аналогичные ей. Если катагенез РОВ не дошел до ступени углефикации, отвечающей коксовым углям, то отношение Н/С для  $K_{ал}$  обычно выше 1,2, а для  $K_{ар}$  меньше 0,6.

<sup>1</sup> Конечно, надо и в дальнейшем использовать новые физические и физико-химические методы исследования РОВ. Важно отделять его с минимальной деструкцией от минеральной части пород, изучать под сканирующим микроскопом и т. п.

<sup>2</sup> А. Ф. Добрянский рекомендовал пользоваться формулой

$$\frac{C - (S + O + N) \cdot 0,187}{H - (S + O + N) \cdot 0,625}$$

Однако она отнюдь не пригодна для всех типов ОВ. Необходимо располагать серией номограмм, построенных по разным формулам.

Нет оснований углубляться в данную проблему в настоящем «Предисловии». Некоторые аспекты ее затрагиваются в первой статье сборника.

Литологам и геохимикам-осадочникам очевидно большое научное и практическое значение дальнейшего расширения, а главное — углубление исследований ОВ во всех его проявлениях в педо-, пело- и стратифере, в гидросфере и в подземных водах.

Разработка правильных классификаций рассеянного в породах (и водах) углеродистого ОВ должна сочетаться с созданием четких системных терминклатур и номенклатур.

Можно надеяться, что данный сборник, в котором затрагивается весьма широкий круг вопросов, окажется полезным многим литологам и геохимикам-органикам, особенно тем, кто связан в своей работе с горючими полезными ископаемыми.

*Н. Б. Вассоевич*

*Н. Б. Вассоевич*

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО СОВРЕМЕННЫХ И ИСКОПАЕМЫХ ОСАДКОВ

### Предисловие

Бурное развитие наук, характеризующее наш век — век научно-технической революции, неизбежно порождает открытие все новых явлений, новых сторон у ранее известных предметов. Естественно, что это обуславливает и соответствующее увеличение числа новых понятий, каждое из коих требует особого наименования. Поэтому мы имеем непрекращающийся поток новых терминов. Их авторы, не всегда знакомые с современными требованиями к терминологии (терминклатуре), нередко допускают разного рода промахи и порой не считаются с терминами, предложенными ранее.

Между тем потребность в правильной научной терминологии возрастает изо дня в день в связи с усиливающимся вторжением во все науки математических методов с применением ЭВМ, внедрением методов математической логики, информатики и т. п. Все это неумолимо требует формализации понятий, с которой неразрывно связано упорядочение систем научных терминов.

В предыдущем сборнике, посвященном органическому веществу (ОВ) современных и ископаемых осадков, автором уже затрагивались вопросы терминологии (терминклатуры) и формулировались правила, которыми следует руководствоваться при создании новых терминов и (или) ревизии прежних.

Вслед за многими учеными, в том числе специалистами в области научной и научно-технической терминологии, автор подчеркивал исключительную важность однозначности каждого термина, его моносемантизма, независимости от контекста. Отмечалось, что этому непременно условию не отвечает необычайно распространенное слово «органический». Первоначальное понимание ОВ является биологическим: органическим называли и продолжают называть то, что связано так или иначе с организмами, с живым веществом. После того как около 160 лет тому назад И. Я. Берцелиус, руководствуясь идеалистической гипотезой о «жизненной силе», ввел понятие об органической химии, слово «органический» (и производные от него) приобрело новый, химический смысл. Кроме того, это же слово стало пониматься в третьем, переносном смысле для обозначения тесной, сильной связи явлений или предметов, обусловленной их сущностью, и для сходных характеристик («органическая потребность», «органическое строение капитала» и т. п.).

Недоразумения возникали чаще всего, конечно, из-за первых двух пониманий слова «органический».

Прошло более 100 лет с тех пор, как отдельные видные химики стали предлагать отказаться от названия «органическая химия». В 1889 г.

(или даже раньше) крупный немецкий химик, преподававший в Англии, друг К. Маркса и Ф. Энгельса, Карл Шорлеммер предложил «ту часть нашей науки, которую обычно называют органической химией», определять «как химию углеводов и их производных» (курсив Шорлеммера).

Почти так же понимал органическую химию Д. И. Менделеев. Он писал в «Основах химии», что область соединений углерода так велика, что составляет особую отрасль химии, носящую название органической химии, т. е. углеродистых или, лучше, углеводородистых соединений.

Много лет спустя, в 1928 г., В. И. Збарский и В. А. Энгельгардт, подводя итоги успехам биохимии в СССР за десять лет (1917—1927 гг.), подчеркивали: «Деление химии на органическую и неорганическую является поэтому в настоящее время анахронизмом, пережитком старых понятий о «жизненной» силе и должно быть окончательно отброшено. Все так называемые органические вещества суть не что иное, как вещества, содержащие углерод. То, что раньше носило название органической химии, должно сейчас носить название химии углеродистых соединений, что многими авторами уже и применяется» («Наука и техника СССР», 1917—1927, т. II, изд-во «Работник просвещения», 1928, стр. 17—18).

Многим покажется кощунством и (или) безумной попытка исправить ошибку, допущенную 160 лет назад И. Я. Берцелиусом. Автор, однако, пошел на риск, так как убежден в справедливости и обоснованности правила, требующего терминологической моносемии, оставления лишь одного значения за каждым сохраняемым термином и отсекация остальных. Эти другие значения, связанные с другими понятиями, с другими явлениями, должны иметь свои, другие, термины. Рано или поздно, но к этому придут и самые упорные консерваторы.

Итак, автор осмелился отказаться от химического смысла термина «органический», оставив за ним лишь его первичное — биологическое — значение. Это оправдано и с исторической и с лингвистической точек зрения.

Для всех углеродистых «органических веществ», «органических соединений» автор предложил термин *кахигены*. На его основе для всех кахигеновых минералов и пород (каустобиолитов, по Г. Потонье) образован термин *кахигениты*. Этот последний термин поглощает «каустобиолиты», но шире его, так как может включить углеродистые образования, не являющиеся горючими и (или) биолитами.

Все кахигениты, образовавшиеся в результате осадочного процесса, можно именовать седиментационными или седиментогенными, или, сокращенно, — *седикахитами* (СК или SC), а то, что называют пока рассеянным органическим веществом — РОВ, — можно переименовать в дисперсные осадочные кахигениты, или, сокращенно, в ДСК (DSC)<sup>1</sup>.

Основным источником ОВ, или, как мы будем иногда его обозначать, СК, во внешних оболочках Земли являются в основном растения. Роль животных обычно мала; наибольшая роль принадлежит представителям зоопланктона, по-видимому, веслоногим рачкам (Copepoda). Высшие растения, свойственные преимущественно суше и характеризующиеся

<sup>1</sup> Наш век можно назвать веком аббревиатур, они используются всюду и все чаще и чаще. Существует шесть структурных типов аббревиатур: 1) «инициального» типа с двумя подтипами: а) из сочетаний начальных звуков слов (вуз, РОВ) и б) из названий начальных букв слов (СССР), к этому подтипу относятся сокращения ОВ, СК, ДСК; 2) из сочетаний начальных частей слов (комсомол); 3) смешанный тип, совмещающий элементы двух предыдущих типов (гороно); к нему относится термин *кахиген*; 4) из сочетания начала первого слова с началом и концом второго или только с концом второго (по этому правилу образована аббревиатура — *седикахиты*); и другие типы аббревиатур.

своими особенностями биохимического состава и своими особенностями фоссилизации, дают начало одному ряду седиментогенных кахигенитов (сокращенно: седикахитов — СК), именуемому обычно гумусовым. Низшим растениям, господствующим в озерах, морях и океанах, свойственны свои биохимические особенности и, фоссилируясь, они дают начало другому ряду СК, называемому часто сапропелевым. Широко распространены и смешанные типы СК.

Автор сохраняет пока «гумусово-сапропелевую» терминологию, получившую в нашей стране широкое распространение<sup>1</sup>, но считает, что необходима другая система терминов, более точная, более химическая (биогеохимическая), чем существующая. Во всяком случае представляются неудачными такие сложные и маловразумительные термины, как гумосапромикстинит, сапрогумомикстинит, иногда с добавкой «сорбо». Микстинит означает по-русски «мешанина». Образующие ее компоненты в процессе седиментогенеза в морских условиях, как правило, проходят молекулярно-дисперсную стадию. И что в этом микстините от «сапропеля», а что от «гумуса», — узнать трудно. Нужна не столько петрографическая (углепетрографическая) характеристика, сколько химическая. По существу именно химические свойства и используются прежде всего при выделении разновидностей «микстинита».

Автором было предложено в качестве одного из возможных вариантов классификации «РОВ», т. е. ДСК по новому обозначению, преобладание в его составе тех или иных основных молекулярных структур, из числа свойственных сапропелевому (или сапроидному) и гумусовому (или гумоидному) веществу на ранних и средних этапах катагенеза пород. Очевидно, что речь может идти, с одной стороны, о примечательных для сапропелевых СК *алифатических и алициклических структурах* (и те и другие можно обозначать индексом *ал* или *al*), а с другой, — о характерных для гумусовых СК конденсированных полиареновых молекулярных структурах (*ар* или *ar*).

Таким образом, можно различать четыре главных типа РОВ, или дисперсных седиментогенных кахигенитов: ДСК<sub>ал</sub>, ДСК<sub>ар</sub>, ДСК<sub>ал ар</sub> и ДСК<sub>ар ал</sub>. Сокращенно можно писать К<sub>ал</sub>, К<sub>ар</sub> и т. д.

Заменяя термин «органическое» вещество на *кахигенитовое* вещество, автор должен был изменить и наименование «органический» для некарбонатного углерода кахигенитов. Вместо привычного С<sub>орг</sub> (или С<sub>нк</sub>, т. е. некарбонатного) приходится писать С<sub>кх</sub>.

Чтобы, однако, не затруднять восприятие излагаемого ниже фактического материала и выводов из него, автор решил пока воздержаться от реализации предлагаемой терминологической революции. Он полагает, однако, что слово *кахиген* (или *кахин*) может успешно заменить двусмысленный «термин» — «органическое соединение». В основу же системы ориентированных «органо-геохимических» (литолого-битуминологических) терминов можно положить слово *кахит* (более краткое, чем предлагавшееся раньше слово *кахигенит*). Тогда легко образовать ряд терминов: *седикахиты*, *педокахиты*, *аквакахиты*, *аэрокахиты*; *био-* и *абиокахиты*; в зависимости от преобладающих молекулярных структур — *аликахиты* (частично вместо «сапропелевое ОВ»), *арекахиты* (частично вместо «гумусовое ОВ») и т. д.

## Введение

Углеродистое ОВ, или седиментогенные кахигениты (СК), широко распространены в осадочной оболочке Земли, особенно в субаквальных (водно-осадочных) отложениях. Это является естественным следствием

<sup>1</sup> Некоторые американские авторы различают «угольный кероген» и «масляный», или «нефтяной, кероген».

повсеместности, начиная с протерозоя, жизни и относительно благоприятными условиями fossilизации порожденного ею вещества в донных илах водоемов.

Являясь обязательным малым компонентом почти всех основных типов осадков, ОВ оказывает большое влияние на процессы литогенеза, особенно на диагенез, определяя геохимическую фацию осадка или смену этих фаций. ОВ играет заметную роль также при катагенезе отложений, когда усиливается образование газообразных и жидких продуктов fossilизации ОВ, к которым относятся углеводородные газы и нефть. Именно то обстоятельство, что эти ценнейшие полезные ископаемые обязаны своим происхождением ОВ пород, во многом и предопределило повышенный интерес к его изучению и обусловило многочисленные исследования. Общее число опубликованных работ по ОВ современных и ископаемых осадков уже перевалило за тысячу.

Существенный вклад в познание закономерностей, характеризующих распространение и состав ОВ осадков и пород, внесли советские ученые начиная с А. Д. Архангельского. Нельзя не назвать также имена В. А. Успенского, В. В. Вебера, А. И. Горской, Н. М. Страхова, К. Ф. Родионовой, А. Б. Ронова, А. Э. Конторовича, а из зарубежных исследователей — Траска, Ханта и Дегенса.

Впервые систематическое определение содержания  $C_{орг}$  в современных осадках и осадочных горных породах осуществлено в 1925—1926 гг. А. Д. Архангельским в связи с разработкой проблемы нефтематеринских отложений. Изучив несколько сот образцов пород, главным образом из неогеновых отложений Северо-Восточного Кавказа, А. Д. Архангельский пришел к выводу, что нефтематеринскими породами для известных месторождений Грозненской области являются именно глины, характеризующиеся повышенным содержанием  $C_{орг}$  (не менее 2%). Повышенное содержание ОВ А. Д. Архангельский объяснял сероводородным заражением придонных слоев воды в бассейне седиментации.

Осуществленное почти четверть века спустя более обширное и детальное исследование на Северном Кавказе показало, что в распоряжении А. Д. Архангельского были преимущественно образцы с завышенным содержанием  $C_{орг}$ , т. е. они не являлись представительными. Действительное среднее содержание  $C_{орг}$  в изучавшихся А. Д. Архангельским глинистых породах кайнозоя оказалось в 2—2,5 раза ниже.

На год позже А. Д. Архангельского над той же проблемой нефтематеринских пород начал работать Американский институт нефти, по заданию которого в 1926 г. к исследованиям приступил Траск. Исследования велись в течение 10 лет. В итоге был накоплен огромный фактический материал по распределению  $C_{орг}$  в осадочных породах: более 7000 анализов при общем числе собранных образцов 35 000. В сводной работе Траск и Патнод убедительно показали следующее (Trask, Patnode, 1942):

1) карбонатные породы содержат меньше ОВ, чем кластические, примерно на 30—35%;

2) ОВ больше всего в глинах, примерно в 2 раза меньше в алевритах и в 4 раза (по сравнению с глинами) — в песках. Последняя закономерность (4:2:1) была названа мною в честь первооткрывателя «закономерностью Траска».

Данные Траска получили широкую известность и неоднократно цитировались, а закономерность Траска позднее была подтверждена и для современных морских отложений.

Медианное значение содержания  $C_{орг}$  в меловых, пермских, каменноугольных, ордовикских и кембрийских породах США оказалось для «кластических» пород (по данным для 2245 образцов) равным 0,75%, при колебании медиан для отдельных районов от 0,25 до 1,33, а для

карбонатных пород (по данным 461 анализа) при большем разбросе значений медианы для отдельных районов — от 0,15 до 2,06%.

Показателен следующий ряд цифр, приведенных Траском и Патнодом (с нашими добавлениями), основанный на анализе 7000 образцов, отобранных из буровых скважин и естественных обнажений: количество проб с содержанием  $C_{орг}$  от 0,6 до 1,99% составляет 50%; от 1,99 до 3,29% — 15%; от 0,39 до 0,61% — 15%; менее 0,39% — 10%; более 3,29% — 10%; менее 0,1% — 1%; более 6,4% — 1%.

После работ Траска и Патнода стало очевидным, что ОВ присуще, за редкими исключениями, всем современным и ископаемым осадкам.

Вторая половина XX столетия ознаменовалась экстенсификацией исследований ОВ как в нашей стране, так и за рубежом. Многие ученые интересовались содержанием  $C_{орг}$  в осадках и породах. Определение  $C_{орг}$  стало обязательным при нефтегеологических и детальных литологических исследованиях.

В 1950 г. Всесоюзный научно-исследовательский геологоразведочный институт (ВНИГРИ) начал широкие исследования на Кавказе и в Волго-Уральской области. В периодических изданиях ВНИГРИ в 1951, 1953, 1958, 1960 и последующих годах опубликовано много интересных сводок. В разработку проблемы включились также ВНИГРИ, ГИН АН СССР, МГУ, ГЕОХИ и другие институты и вузы страны. Большой объем исследований стал осуществляться в Баку.

В 1956 г. вышла в свет ценная работа В. А. Успенского (1956а). В ней среднее содержание  $C_{орг}$  в палеозойских отложениях определяется 0,62%, в мезозойских — 0,58%, в кайнозойских — 1,32%. В. А. Успенский весьма убедительно показал, что содержание  $C_{орг}$  «тает» с увеличением степени катагенетической измененности вмещающих ОВ. Так, при изменении, претерпеваемом ОВ в интервале стадии торф — бурые угли, теряется 14% от первоначального содержания углерода в торфе; в интервале бурые — каменные угли — также 14%, но уже от содержания углерода в бурых углях; на пути преобразования ОВ от стадии каменных углей до стадии антрацитов — 10% и от стадии антрацитов до графитов — 5,7%.

Учитывая, что в рассеянном органическом веществе (РОВ) преобладает не гумусовая ( $ДСК_{ар}$ ), а сапропелевая ( $ДСК_{ал}$ ) или смешанная ( $ДСК_{ар-ал}$ ) органика, характеризующаяся гораздо большим выходом летучих, можно не сомневаться, что приведенные В. А. Успенским цифры являются для РОВ минимальными.

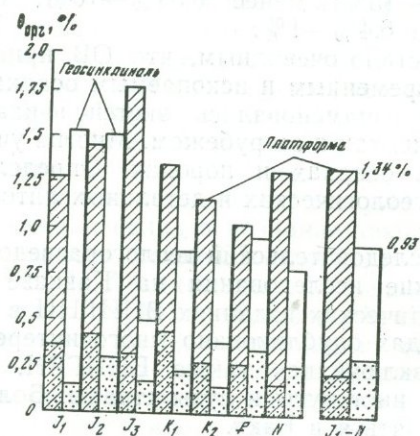
Интересные сведения сообщил в 1958 г. А. Б. Ронов. Он изучил около 1000 средних проб, составленных из 25 742 образцов пород всех геологических периодов (от докембрия до антропогена), развитых на Русской платформе. А. Б. Ронов показал, что осадочные породы, развитые в нефтеносных областях, более богаты ОВ, чем в нефтеносных, в которых породы в 2—3 раза беднее. Это, как отмечалось выше, не учитывалось Траском, изучавшим породы преимущественно из нефтеносных районов и завывсившим кларк  $C_{орг}$ . По данным А. Б. Ронина, среднее содержание  $C_{орг}$  в глинах 0,67%, а для всех пород — 0,4%. Эти цифры, по данным Н. Б. Вассоевича, несколько ниже кларков содержания  $C_{орг}$  в континентальном секторе стратисферы.

А. Б. Ронов с соавторами (Ронов и др., 1965), сравнивая с геохимических позиций геосинклинальные и платформенные осадочные толщи, привели еще многочисленные сведения по распределению органического углерода. Они обобщены на фиг. 1.

Через два года появилась работа редкой оригинальности — «Химическое строение земной коры». Ее авторы А. Б. Ронов и А. А. Ярошевский определили объемы, массы и средний химический состав осадочных и эффузивных пород, развитых на континентах и в океанах (некоторые сведения из этой работы см. в табл. 1).

В 1966 г., исходя из данных для СССР, Н. Б. Вассоевич смог определить для континентального сектора стратисферы (КСС) следующие субкларки содержания  $C_{орг}$ : 1) в глинистых породах—0,9%, 2) в алевроитовых—0,45%, 3) в песчаных—0,2% и 4) в карбонатных—0,2%.

В 1970 г. была опубликована новая важная работа А. Б. Ронова (Ронов, Мигдисов, 1970), в которой сравнивался химический состав



Фиг. 1. Среднее содержание  $C_{орг}$  в глинистых и песчаных (точки на диаграмме) породах мезо-кайнозоя Русской платформы (заштрихованные столбики) и для геосинклинальной области — Большого Кавказа (незаштрихованные столбики)

Построено по данным А. Б. Ронова, Ю. П. Гирина и др. (1965)

осадочных пород Русской и Северо-Американской платформ. В сокращенном виде интересующие нас данные можно представить в виде табл. 2. Из приведенных в ней цифр следует, что среднее содержание  $C_{орг}$  в основных типах пород с течением времени возрастало. Для глин  $PR_3$  оно равно 0,35%,  $PZ$ —0,7%,  $MZ+KZ$ —0,94%. Соответственно для среднего содержания  $C_{орг}$  в песках и алевроитах получается следующий

Таблица 1

Содержание  $C_{орг}$  в основных типах пород континентов и океанов

Крупные структурные единицы земной коры	Порода	Распространение пород, объем. %	Содержание $C_{орг}$ вес. %
Платформы	Пески	23,6	0,30
	Глины	49,5	0,99
	Карбонаты	21,0	0,33
Средний состав осадочной толщи платформ			0,63
Геосинклинали	Пески	18,7	0,25
	Глины	39,4	0,78
	Карбонаты	16,3	0,35
Средний состав осадочной толщи геосинклиналей			0,42
Континенты в целом			0,47
Осадочная оболочка в целом (включая эффузивы)			0,39
Осадочная оболочка в целом (исключая эффузивы)			0,49

ряд цифр—0,08—0,23—0,36%, а для карбонатных пород—0,06—0,26—0,47%.

В какой-то мере на уменьшении доли  $C_{орг}$  в осадочных породах с их возрастом сказались большие потери летучих соединений углерода (в основном  $CO_2$  и  $CH_4$ ) более древними отложениями, обычно претерпе-

Распространенность пород (в % от общего объема отложений) в осадочном чехле Русской и Северо-Американской платформ и среднее содержание в породах  $C_{орг}$

(в вес. %);

по А. Б. Ронову и А. А. Мигдисову (1970)

Платформа	Порода	Поздний протерозой [PR <sub>3</sub> (Rf+Vd)]		Палеозой (PZ)		Мезозой и кайнозой (MZ + KZ)		Рифей — квартал (PR <sub>3</sub> — Q)	
		Распространенность пород	$C_{орг}$	Распространенность пород	$C_{орг}$	Распространенность пород	$C_{орг}$	Распространенность пород	$C_{орг}$
Русская	Пески и алевроиты	53,0	0,08	17,5	0,23	35,0	0,36	27,3	0,24
	Глины и глинистые сланцы	37,6	0,35	27,6	0,70	43,2	0,94	33,5	0,74
	Карбонаты	2,4	0,03	44,1	0,26	20,5	0,47	32,3	0,30
	Средний состав всех пород	100,0	0,18	100,0	0,34	100,0	0,64	100,0	0,41
Северо-Американская	Средний состав пород	—	—	100,0	0,31	100,0	0,76	100,0*	0,43*

\* Возрастной интервал кембрий — квартал (Є — Q)

равшими большую катагенетическую измененность. Однако основная причина возрастания содержания  $C_{орг}$  в породах по мере продвижения вверх по стратиграфической шкале, конечно, иная. Можно согласиться с А. Б. Роновым, что этой причиной было увеличение с течением времени роли живого вещества.

Н. М. Страхов вообще отмечал весьма важное значение перехода в послерифейское время жизни из океана на сушу. В своей последней монографии выдающийся литолог пишет по этому поводу следующее: «Завоевание континентов сопровождается резким возрастанием общей массы живого вещества; она, по крайней мере, удваивается. В океанах также продолжается рост биомассы и расползание живой материи по дну; бентос захватывает все новые участки глубокого дна; продвигается в пелагическом направлении и планктон, что, несомненно, также увеличивает биомассу морских организмов. В целом, за относительно короткий промежуток времени «живое вещество» количественно возрастает, вероятно, не менее чем в 3—3,5 раза» (Страхов, 1971, стр. 549).

Учитывая изменение среднего содержания ОВ в осадочных горных породах с течением геологического времени, следовало бы составить соответственно дифференцированную таблицу субкларков для ОВ ( $C_{орг}$ ) и его компонентов (например, битумоидов, углеводов). Однако одного этого уточнения недостаточно. Помимо изначальных различий в количестве (и качестве!) ОВ, обязанных эволюции жизни и условий fossilization на Земле, на содержании ОВ и его компонентов в породах неизбежно должны были сказаться вторичные изменения, обязанные катагенезу. Катагенетические потери  $C_{орг}$  от стадии торфа до стадии антрацита могут достигать 30—80% (в зависимости от типа ОВ).



В начале мезокатагенеза увеличивается содержание (выход) нейтрального битумоида, в частности углеводородов, но затем быстро падает. Существенные изменения в процессе катагенеза претерпевают и другие компоненты ОВ.

Все это заставляет считать оправданным составление дифференцированной таблицы субкларков для ОВ (в целом и для его компонентов). В ней должны быть обособлены данные, во-первых, для пород разного возраста (для начала, для PR<sub>3</sub>, PZ, MZ+Pg и N), а во-вторых, в пределах каждой возрастной группы для отложений, находящихся на разных ступенях катагенеза: 1) протокатагенеза, 2) раннего мезокатагенеза (до «Ж» включительно), 3) позднего мезокатагенеза и 4) апокатагенеза. Конечно, поставить такую задачу гораздо легче, чем осуществить.

Между тем необходимость новой таблицы субкларков очевидна всем. Она диктуется прежде всего сильно увеличившимся объемом новой информации о распределении ОВ, подчас весьма обильной и хорошо систематизированной, как, например, по Западно-Сибирскому мегабассейну, уникальному во многих отношениях и составляющему около 2% общего объема континентального сектора стратисферы (КСС). Новые данные о распространении осадочных пород разного типа на нашей планете, принадлежащие прежде всего А. Б. Ронову (Ронов, Ярошевский, 1967; Ронов, Мигдисов, 1970), также требовали ревизии

#### Ориентировочные субкларки компонентов

При составлении таблицы использованы материалы А. М. Акрамходжаева, Н. Б. Вассо-ева, Ш. Ф. Мехтиева, С. Г. Неручева, К. Ф. Родионовой,

Осадочные породы КСС			C <sub>орг</sub>				Битумонды (хлорофор)	
Породы *	Доля в сложении КСС, %	Общая масса 10 <sup>16</sup> т	Содержание в породе		Общая масса		Содер	
			%	кг/м <sup>3</sup> или млн. т/км <sup>3</sup>	10 <sup>14</sup> т	%	в породе	
							%	кг/м <sup>3</sup> или млн. т/км <sup>3</sup>
Глинистые	51,4	60	0,9	19—23	54	75,00	0,06	1,25—1,5
Алевритовые	16,3	19	0,45	9,5—11	8,5	11,80	0,03	0,6—0,75
Песчаные	13,7	16	0,2	4—5	3,2	4,44	0,016	0,4—0,5
Карбонатные	18,0	21	0,2	5—5,5	4,2	5,83	0,03	0,75—0,85
Соли, сульфаты	0,3	0,4	0,1	2—2,3	0,04	0,06	0,01	0,2—0,23
Угли ископаемые	0,3	0,003	67	900—1200	0,2 **	0,28	0,8	12—15
Горючие сланцы		0,0036	16,5	350—450	0,06	0,08	1,0	20—24
Доманикиты и баженовиты		0,3	6	140—150	1,8	2,50	0,6	14—15
Все породы КСС (без эффузивных)	100	115—120 (116,7)	0,62	14—16	72,00 ***	100	0,045	1—1,2

\* Общий объем КСС (без эффузивных пород) при  $d = 2,5 \text{ м}^3 - 470 \cdot 10^6 \text{ км}^3$ .

\*\* По Ханту (Hunt, 1962), ОВ в ископаемых углях  $0,6 \cdot 10^{14} \text{ т}$ , почти столько же, сколько предполагал ( $5,9 \cdot 10^{12} \text{ т C}_{\text{орг}}$ ). Это в 3,5 раза меньше, чем по нашим расчетам, которые дали результат, (1960, т. 1, стр. 71) —  $0,15 \cdot 10^{14} \text{ C}_{\text{орг}}$ . Достоверные мировые запасы углей, по мнению акад.

\*\*\* По Ханту (Hunt, 1962), ОВ в КСС около  $26 \cdot 10^{14} \text{ т}$ , т. е. в 3 раза меньше, но эти данные относятся меньшему ( $125 \cdot 10^6 \text{ км}^3$ ) против  $470 \cdot 10^6 \text{ км}^3$ . Н. М. Страхов (1960, т. 1, стр. 71) указал, что количество

\*\*\*\* По Ханту (Hunt, 1961), для глинистых пород (среднее из 791 анализа) — 1,4; для карбонатов

\*\*\*\*\* По подсчету В. А. Успенского,  $25 \cdot 10^{13} \text{ т}$ , но для меньшей массы осадочных пород (т. е.  $35 \cdot 10^{16} \text{ т}$

\*\*\*\*\* По Ханту (Hunt, 1962), дисперсной нефти (микронефти)  $60 \cdot 10^{12} \text{ т}$ ; по В. А. Успенскому —  $25 \cdot 10^{12} \text{ т}$ .

прежних данных о субкларках и общих массах  $C_{орг}$  и углеводов в глинистых, песчаных и других типах пород в КСС.

Пока автору по-прежнему пришлось ограничиться сильно обобщенными субкларками и другими цифрами (табл. 3). Однако он попытался дать ряд поправочных коэффициентов (множителей) к табл. 3, позволяющих в некоторой, конечно небольшой мере, находить частные средние для субкларков  $C_{орг}$  для пород разного возраста:

	PR	PZ	MZ	KZ
Глины	0,5	0,75	1	1,5
Карбонатные породы	0,25	0,5	1	1,75

Для уточнения субкларков  $C_{орг}$  для глинистых пород, достигших разных подэтапов катагенеза, рекомендуются следующие сугубо ориентировочные поправочные коэффициенты [в «числителе» для сапропелевого ОВ ( $ДСК_{ал}$ ); в «знаменателе» для гумусового ОВ ( $ДСК_{ар}$ )]: для подэтапов Б<sub>1</sub>—БД (включительно)—1,2/1,1; для Д—ДГ—1,0/1,0; для Г—ГЖ—0,8/0,9; для Ж—ЖК—0,7/0,8; для К—ОС—0,5/0,7 и для Т—А—0,25/0,65. Для смешанных типов РОВ ( $ДСК_{ар-ал}$ ,  $ДСК_{ал-ар}$ ) коэффициенты следует брать промежуточные.

Таблица 3

**ОВ для осадочных пород КСС**

евича, М. Ф. Двали, Д. В. Жабрева, А. Э. Конторовича, Е. С. Ларской, А. К. Матвеева, А. Б. Ронова, В. А. Успенского, Ханта, Дегенса, Траска

менный экстракт) ХБ			Углеводы, твердые и жидкие, автохтонные					
жание		Общая масса		Содержание			Общая масса	
в ОВ ( $\beta$ )				в породе ( $\mu_1$ )	в ОВ ( $\mu_2$ )****	в ХБ( $\mu_2$ )		
%	$10^{12}m$	%	%	%	г/м <sup>3</sup> или тыс. т/км <sup>2</sup>	%	%	$10^{12} m$
5	36	68,57	0,02	450—500	1,7	30	120	66,77
5	5,7	10,86	0,01	250	1,7	30	19	10,57
6	2,6	4,95	0,005	120	1,9—1,95	32	8	4,45
11—12	6,3	12,00	0,012	300—350	4,5—4,7	40	25	13,91
7,5—8	0,04	0,03	0,003	50—70	2,3	30	0,12	0,07
0,9—0,95	0,025	0,05	0,15	2000—3000	0,2—0,25	18—20	0,05	0,03
4,5—5	0,036	0,07	0,2	4000—5000	0,5—1	20	0,075	0,04
7,5—8	1,8	3,43	0,25	5000—6000	4—4,2	40—45	7,5	4,17
5,4—5,8	52,50 *****	100	0,0115	350—400	1,8—2	34—35	179,7*****	100

А. П. Виноградов еще в 1948 г. близкий к цифре, названной Н. М. Страховым Н. В. Меньшикова, не менее  $3 \cdot 10^{12} m$  к объему осадочных пород в 3,75 раза РОВ «в литосфере измеряется величиной порядка  $10^{14} m$ . (281 анализ) — 10%, а для песчано-алевритовых пород — 3% против  $116,7 \cdot 10^{14} m$ ».

## Закономерности, характеризующие органическое вещество в целом

Органическое вещество, порожденное жизнью, играет существенную роль в процессах, совершающихся в верхних оболочках Земли, особенно в пело-, педо- и стратисфере. Все эти геосферы формируются в пределах биосферы и несут яркие следы воздействия живого вещества (ЖВ). По справедливому указанию В. И. Вернадского (1927, стр. 180) «...живое вещество охватывает своим влиянием всю химию земной коры и направляет в ней геохимическую историю почти всех химических элементов».

Органическое вещество в том или ином количестве присутствует во всех типах осадочных горных пород. Полное отсутствие его является, в сущности, исключением из правила.

Основными элементами, из которых состоит ЖВ, или органогенами, являются С, Н, О и N. Углерод, способный давать великое множество соединений с другими органогенами и с S, является основой основ ЖВ и порожденного жизнью ОВ.

Для суждения о количестве ОВ в осадках, почвах, горных породах определяют обычно содержание  $C_{орг}$ . Оно является общепринятой мерой количества органики в современных и ископаемых осадках. Оно же может служить мерой и качества органики, зависящего, во-первых, от состава исходных организмов и условий fossilization их вещества, а во-вторых, от степени «метаморфизма» (в широком смысле слова).

Так, в гумусовой органике содержание С в ОВ растет по мере снижения содержания в нем гумусовых кислот (щелочной вытяжки).

Вообще отношение  $\frac{C}{H+N+O+S}$  стремится, по мере развития литогенеза (диагенез → катагенез → метакатагенез) к бесконечности за счет гораздо более быстрого убывания знаменателя по сравнению с числителем.

Содержание  $C_{орг}$  в породе с рассеянным ОВ определяется во много раз чаще (но все же недостаточно), чем других элементов ОВ. Поэтому принято ориентироваться при сравнении разных осадков и пород именно на содержание  $C_{орг}$ , а не на содержание ОВ. У ряда авторов существует, однако, скверная традиция оперировать данными не о  $C_{орг}$ , а об ОВ, содержание которого в 99% случаев приблизительно определяется путем умножения цифры содержания  $C_{орг}$  в породе на тот или иной коэффициент, основанный на осредненных данных о содержании  $C_{орг}$  в ОВ. Конечно, результат такого действия имеет меньшую точность, чем множимое ( $C_{орг}$ ). Часто множитель подбирается не самый удачный; нередко разные авторы берут разные множители (мы обозначим их  $M_{ОВ}^C$ ) для однотипных пород и т. д. Особенно досадно, что иногда не приводятся данные ни о содержании  $C_{орг}$ , ни о  $M_{ОВ}^C$ .

Мы считаем, что переходить от определяемого аналитически содержания  $C_{орг}$  к содержанию ОВ в тех многочисленных случаях, когда данные об элементном составе этого ОВ отсутствуют, нерационально, как нерационально, например, переводить расстояние, выраженное в метрах, в расстояние, выраженное... в шагах.

Первая закономерность может быть сформулирована следующим образом: ОВ является обязательным, обычно малым (0,3—1,5%) компонентом почти всех современных и ископаемых (с протерозоя) осадков и почв. Содержание ОВ колеблется в очень широком диапазоне, но в среднем для осадочных горных пород может быть принято равным примерно 0,7—0,8%. По данным Траска и Патнода (Trask, Patnode, 1942)  $Md$  содержания  $C_{орг}$  в ископаемых породах составляет по данным 7052 анализов 1,08%.

Любопытно, что на построенной ими кривой статистического распределения содержания  $C_{орг}$  мода приходится на первый квартиль ( $Q_1$ ) и составляет 0,61%. В 1960 г. Граф пересчитал, после систематизации, первичные данные Траска и Патнода и определил медианное содержание  $C_{орг}$  для 461 образца карбонатных пород из США, равное 0,49% против 0,75%, по данным для 2245 образцов кластических пород. Следовательно, среднее ( $Md$ ) содержание в смеси пород должно быть более 0,49% и меньше 0,75%.

После опубликования на страницах журнала «Геохимия» (1958, № 5) важной статьи А. Б. Ронова «Органический углерод в осадочных породах Русской платформы» стала очевидной необходимость ревизии прежних значений кларков для  $C_{орг}$ .

Общее среднее для всех отложений на Русской платформе, вычисленное А. Б. Роновым по результатам 1105 анализов средних проб из 25 742 образцов, составило всего-навсего 0,4%, т. е. в 2,7 раза меньше, чем у Траска и Патнода. Данные А. Б. Ронова убедительно подтвердили, что среднее содержание  $C_{орг}$  в осадках сильно меняется с течением геологического времени. Максимум приходится на породы кайнозоя. По Траску и Патноду, среднее содержание  $C_{орг}$  на основании 3619 анализов кайнозойских пород 1,68%, а по А. Б. Ронову, базировавшемуся на 47 средних пробах, составленных из 1265 образцов, 0,87%, т. е. в 2 раза меньше. Совпадение заключается лишь в том, что в обоих случаях мы имеем дело с максимумами; во всех остальных системах содержание  $C_{орг}$  меньше.

По-видимому, группа образцов, исследованных А. Б. Роновым, обладает большей представительностью (в математико-статистическом смысле) в отношении содержания  $C_{орг}$  в породах и распределения их по разрезу, чем группа образцов Траска и Патнода, среди которых непропорционально большую роль играли образцы, во-первых, из третичных отложений (больше половины всех образцов), а во-вторых, из нефтеносных областей, для которых нередко характерно наличие свит с повышенным содержанием ОВ. С другой стороны, у А. Б. Ронова преобладали карбонатные породы, играющие гораздо большую роль в сложении Русской платформы, чем в геосинклинальных областях.

Преобладание карбонатных пород в общем комплексе пород, изученных А. Б. Роновым, обусловило общее низкое содержание  $C_{орг}$  в отложениях Русской платформы. Нам представляется, что роль известняков и доломитов в осадочном чехле этой платформы А. Б. Роновым несколько преувеличена. Но даже если дело обстоит и не так, то полученная им средняя цифра — 0,4%  $C_{орг}$  — не сможет характеризовать ни другие платформы, ни тем более геосинклинальные области, в частности Кавказ.

Мы полагаем, что данные Траска и Патнода превышают кларки, а данные А. Б. Ронова — ниже кларков. Любопытно, что самые первые средние цифры, вычисленные еще Кларком и Вашингтоном, были ближе к истинным значениям кларков (субкларков).

Напомню, что американские геохимики определили среднее содержание  $C_{орг}$  (Clarke, 1924) равным 0,65% для осадочных пород в целом, а для глинистых пород (shale) — 0,80%. Более ранние цифры (1915 г.) принадлежали Лайту и Миду и соответственно были равны 0,65% и 0,72%. Первое из этих чисел совпадает почти в точности с кларком, по Кларку и Вашингтону. Цифра 0,66% была вычислена на основе всего лишь 106 анализов, 88 из них относились к глинистым породам, 6 — к карбонатным и 12 — к песчаным.

В. А. Успенский (1956а), не указывая источника, называет для кайнозоя среднее содержание  $C_{орг}$  1,32%, что, по его же данным, в 2 с лишним раза выше содержания в мезозое и палеозое.

Общее количество  $C_{орг}$  в КСС определяется в  $n \cdot 10^{15}$  т, где  $n$  у разных авторов варьирует (2,8 у В. А. Успенского; 7,2 у Н. Б. Вассоевича; 3,1 у Ханта).

Интересны последние (конца 1972 г.) цифры, приведенные Хантом, ставшие мне известными, когда сборник находился в наборе. Общую массу  $C_{орг}$  в КСС он определяет теперь уже в  $9,9 \cdot 10^{15}$  т. Так как общую массу осадочных пород КСС Хант оценивает в  $140 \cdot 10^{16}$  т, то кларк  $C_{орг}$ , по его данным, определяется в 0,7% (у меня — 0,72%).

Для отдельных типов пород в КСС новые субкларки  $C_{орг}$ , по Ханту, равны (в скобках приводятся наши цифры из табл. 3): для глинистых пород 1% (0,9), для карбонатных — 0,31 (0,2), для песчаных 0,28 (0,34 — с учетом алевритов).

Общая масса пород (без вулканитов) в осадочной оболочке Земли, по Ханту, —  $224 \cdot 10^{16}$  т (из них  $84 \cdot 10^{16}$  т приходится на океанический сектор), а общее содержание  $C_{орг}$  —  $12 \cdot 10^{15}$  т. Следовательно, кларк  $C_{орг}$  для стратисферы в целом равен 0,536%.

В брошюре «Условные обозначения и методические указания по составлению атласа литолого-палеогеографических карт СССР» имеется небольшой раздел, посвященный параметрам нефтематеринских свойств пород. Все породы в этом разделе, составленном, вероятно, В. А. Успенским, подразделены на четыре класса по содержанию  $C_{орг}$  (см. табл. 1 в брошюре) (табл. 4).

Мы предлагаем другую классификацию (табл. 5).

Таблица 4

Классы пород (по содержанию  $C_{орг}$ )

Класс	Содержание $C_{орг}$ , %	Обозначение	Класс	Содержание $C_{орг}$ , %	Обозначение
I	0—0,5	A	III	1,5—3	C
II	0,5—1,5	B	IV	Более 3	D

Таблица 5

Более дробная классификация пород по содержанию в них  $C_{орг}$

Класс	Содержание $C_{орг}$ , %	Наименование по содержанию	Класс	Содержание $C_{орг}$ , %	Наименование по содержанию
I	Менее 0,05	Следы (ничтожное содержание)	V	1,35—4,0	Повышенное
II	0,05—0,149	Очень низкое	VI	4,01—12,0	Высокое
III	0,15—0,449	Низкое	VII	12,01—39,99	Очень высокое
IV	0,45—1,349	Среднее (околосубкларковое)*	VIII	40 и более	Горючие ископаемые

\* Субкларк OB для КСС 0,72—0,77%.

Этот ряд составлен на основе геометрической прогрессии со знаменателем 3.

Можно пользоваться менее дифференцированной шкалой (со знаменателем 4) и различать лишь пять классов (табл. 6).

Вторая закономерность формулируется так: *основная масса OB в осадочной оболочке Земли находится в рассеянном состоянии*. В этом отношении поведение  $C_{орг}$  подобно поведению многих химических

Упрощенная классификация пород по содержанию ОВ, %

Рассеянное ОВ (РОВ)		Концентрированное ОВ (КОВ)		
сильно рассеянное	умеренно рассеянное	слабо концентрированное	умеренно концентрированное	сильно концентрированное
Менее 0,61	0,62—2,5*	2,51—10	10,01—40	Более 40
основная масса пород		доманикиты, баженовиты и др.		угли
		углистые и горючие сланцы		

\* Субкларк ОВ для КСС 0,72—0,77%.

элементов земной коры, наибольшие массы которых находятся в рассеянном состоянии.

По данным Траска (Trask, 1932), содержание органического углерода в современных морских осадках лежит в пределах от 0,3 до 6—7%. Новые исследования подтвердили правильность вывода американского ученого. Можно, например, сослаться на Т. И. Горшкову, статья которой есть в данном сборнике. По ее сводке, осадки, содержащие  $S_{орг}$  менее 2%, резко преобладают. В Каспийском море они занимают более 85% общей площади бассейна, в Балтийском — более 75%, в Баренцевом — более 90%, в Охотском, Беринговом, Карском, Японском морях — более 95%. Только в Черном и Азовском морях на долю осадков с содержанием  $S_{орг}$  более 2% приходится 47—50% общей площади водоема.

В океанах почти повсеместно резко доминируют осадки, бедные  $S_{орг}$ . Только в исключительных случаях содержание  $S_{орг}$  повышается до 8,5%, например в осадках побережья юго-западной Африки. Максимальные концентрации  $S_{орг}$ , как установили в 1969 г. Е. М. Емельянов и Ю. М. Сенин, приурочены к участкам наиболее интенсивного подъема глубинных вод и массового развития диатомового планктона. Они отмечают, что это примерно в 10—20 раз больше, чем средние содержания  $S_{орг}$  в осадках других областей Атлантического океана, в том числе и в предустьевых осадках Ориноко (в этих осадках определено от 0,27 до 1,29%  $S_{орг}$ ). Накопление таких больших концентраций  $S_{орг}$  обусловлено очень высокой биологической продуктивностью вод данного участка океана и малыми глубинами шельфа.

В ископаемых осадках отмечается аналогичная картина. Показателен следующий ряд цифр, приведенный Траском и Патнодом и основанный на анализе 7000 образцов, отобранных из буровых скважин и естественных обнажений:

50%	содержали $S_{орг}$ от 0,6 до 1,99%
10%	—»— —»— меньше 0,39%
10%	—»— —»— больше 3,29%
1%	—»— —»— меньше 0,1%
1%	—»— —»— больше 6,4%.

Среднее же содержание органического углерода определилось в  $0,8 \div 1,1\%$ .

Первоначально общие геологические запасы бурых и каменных углей (и нефти) в КСС занижались. Так, В. А. Успенский даже в 1956 г. считал, что углей в КСС не более  $4,6 \cdot 10^{12}$  т (а нефти  $10^{10}$  т). Соотношение между общей массой  $C_{орг}$  в КСС и общими запасами углей и нефти (пересчитанными на  $C_{орг}$ ), по его данным, определялось как 100:0,161:0,00036. Иными словами, получалось, что углей в 620 раз, а нефти примерно в 280 000 раз меньше общей массы ОВ (в пересчете на  $C_{орг}$ ) в КСС. Эти данные, однако, очень устарели. Общие геологические запасы углей и нефти в действительности значительно больше<sup>1</sup>. Если учесть это, то указанное соотношение следует написать так: 100:0,3:0,026.

По-видимому, до сих пор еще недооценивается роль отложений с повышенным содержанием  $C_{орг}$ , но более низким, чем в углях (т. е. менее 40%). Примеры подобного типа отложений перечислены в табл. 7. В ней фигурируют как горючие сланцы, так и менее богатые керогеном баженовиты и доманикиты.

Таблица 7

Содержание  $C_{орг}$  и битумоида в битуминозных породах (горючих сланцах, баженовитах и доманикитах) Западной Европы по Биттерли (Bitterly, 1963)

Местонахождение	Порода	Возраст	Содержание, %		Вс. %
			$C_{орг}$	биту-моида	
Уксулт (Швеция)	Глинистые породы (Alum shale)	Верхний кембрий	17,5	0,04	0,23
Вествуд-Пит (Шотландия)	Лотские горючие сланцы (Lothian oil shale)	Нижний карбон	11,2	0,59	5,26
Пуэртольяно (Испания)	„Pizarra bituminosa“	Верхний карбон	32,5	0,99	3,05
Сюрмулен (Франция)	Богхед (Autunian boghead)	Нижняя пермь	23,7	0,88	3,71
Слохтерен-1 (Нидерланды)	Медистые сланцы	Цехштейн-1	8,7	0,31	3,56
Горы Сан-Джорджо (Швейцария)	Горючие сланцы Серпиано (Serriano)	Средний триас	29,4	1,26	4,28
Уотчет (Англия)	Битуминозные сланцы	Нижний лейас	4,8	0,33	6,87
Бетель (ФРГ)	Посидониевые сланцы	Верхний лейас	10,0	0,6	6,0
Киммеридж (Англия)	„Киммериджский уголь“	Верхняя юра	36,8	1,4	3,64
Бреджа (Швейцария)	Кремнистые рыбные глинистые породы	Средний мел	13,6	1,12	8,23
Мессель (ФРГ)	Битуминозные (горючие) сланцы („Olschiefer“)	Эоцен	33,6	4,18	1,53

Примечание. Экстракция производилась бензином („газолином“) и эфиром.

Если учесть (см. табл. 3), что на долю  $C_{орг}$  в керогене горючих сланцев приходится примерно  $6 \cdot 10^{12}$  т, то можно определить величину отношения  $РОВ:КОВ$  ( $КОВ$  — это углерод концентрированного ОВ — углей и горючих сланцев) в 260. Если же к  $КОВ$  отнести также еще ОВ ( $C_{орг}$ ), содержащееся в относительно богатых им «полугорючих сланцах» —

<sup>1</sup> Только для СССР запасы углей по данным на 1967 г. составляют  $8,7 \cdot 10^{12}$  т. Во всем мире их должно быть раза в 3—4 больше.

баженовитах и доманикитах (примерно одну треть общего количества в них  $C_{орг}$ ), — то величина отношения  $POB : KOB$  уменьшится до 85.

Третья закономерность характеризует зависимость содержания  $OB$  от гранулометрии минеральной части субаквальных осадков. В общем виде она может быть сформулирована так: *содержание  $OB$  коррелируется с содержанием в породе пелитовой некарбонатной фракции (зерна меньше 0,01 мм).*

В самом общем виде связь содержания  $C_{орг}$  с гранулометрией вмещающих его обломочных (терригенных) осадков пород была отмечена еще Кларком (Clarke, 1924). А. Д. Архангельский (1927) и особенно Траск (Trask, 1932; Trask, Patnode, 1942) существенно уточнили эту зависимость. По данным Траска о современных осадках, можно составить ряд таблиц для разных водоемов. В табл. 8 мы свели данные о содержании

Таблица 8

Связь между гранулометрией осадков и содержанием в них  $N_{орг}$  и  $C_{орг}$  в Калифорнийском заливе по Траску (Trask, 1932)

Тип осадка	Содержание $N_{орг}$ , % (в скобках $C_{орг}$ )		
	минимальное	среднее	максимальное
Пески	0,03 (0,25)	0,09 (0,76)	0,19 (1,6)
Алевриты (silts)	0,07 (0,59)	0,19 (1,6)	0,46 (3,9)
Глины (clays)	0,23 (1,93)	0,37 (3,1)	0,56 (4,7)

$N_{орг}$  в Калифорнийском заливе. От содержания  $N_{орг}$  можно перейти к содержанию  $C_{орг}$ , приняв среднюю величину отношений  $C/N$  равной 8,4 (Trask, 1932).

Можно привести множество примеров в подтверждение закономерности Траска (и назвать ряд «первооткрывателей» ее). Для современных осадков интересные данные сообщались П. Л. Безруковым (табл. 9).

Таблица 9

Содержание  $C_{орг}$  в осадках Охотского моря (в % на натуральный сухой осадок) по П. Л. Безрукову (1955, 1960)

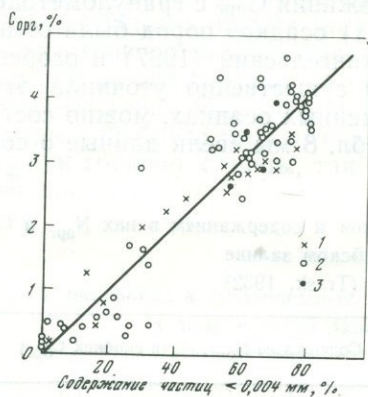
Тип осадка по гранулометрическому составу	Количество проб	Пределы колебаний	Среднее
Пески крупно- и среднезернистые	13	0,00—0,93	0,29
Пески мелкозернистые	23	0,08—0,75	0,36
Крупные алевриты	23	0,03—1,14	0,60
Мелкоалевритовые илы	14	0,04—1,78	1,10
Алеврит-пелитовые илы	45	0,02—2,14	1,37
Пелитовые илы	40	0,87—2,20	1,46

Для ископаемых осадков интересные сведения публиковались Н. П. Запываловым, изучавшим содержание  $C_{орг}$  в породах тюменской свиты (нижняя и средняя юра Западно-Сибирской низменности). В аргиллитах оно составляет 1,9%, в алевритах — 0,97%, а в песчаниках — 0,26% (отношение примерно 4 : 2 : 0,5). Соответственно для киялинской свиты

(нижний мел той же области): для глин — 0,22%, для алевролитов — 0,13% и для песчаников — 0,06% (отношение примерно 4 : 2 : 1).

Из новейших примеров можно привести данные об осадках Великих озер Северной Америки (фиг. 2).

Эта закономерность подтверждена на весьма обширном материале. Она не является абсолютным законом седиментации, так как известны случаи отклонения от нее, но как общая тенденция не должна вызывать



Фиг. 2. Зависимость содержания  $C_{\text{орг}}$  от обилия тонкой фракции ( $< 0,004 \text{ мм}$ ) в осадках Великих озер Северной Америки, по Кемпу (Кемп, 1971)

Осадки:

- 1 — оз. Эри;
- 2 — оз. Онтарио;
- 3 — оз. Гурон

сомнений (одно время их высказывал В. В. Вебер). Отклонения от закономерности Траска отмечались чаще всего для континентальных отложений. Иногда они объясняются примесью глинистого вещества в песчаниках и (или) алевролитах (например, в миоценовой окобыкайской свите на Сахалине).

Н. П. Запивалов подметил, что в Западной Сибири в континентальных осадках очень часто органического вещества значительно больше в песках или песчаниках, чем в глинах или аргиллитах (например, киялинская свита в Пудинской скважине). Иногда органическое вещество распределяется самым неравномерным образом между глинистыми и песчанистыми типами осадков. В континентальных и прибрежных осадках распределение органического материала, видимо, не всегда зависит от степени отсортированности и гранулометрического состава пород.

В морских осадках, наоборот, очень ярко проявляется тенденция приуроченности высоких значений  $C_{\text{орг}}$  к аргиллитам, а низких — к песчаникам и алевролитам (Запивалов, 1961а, б).

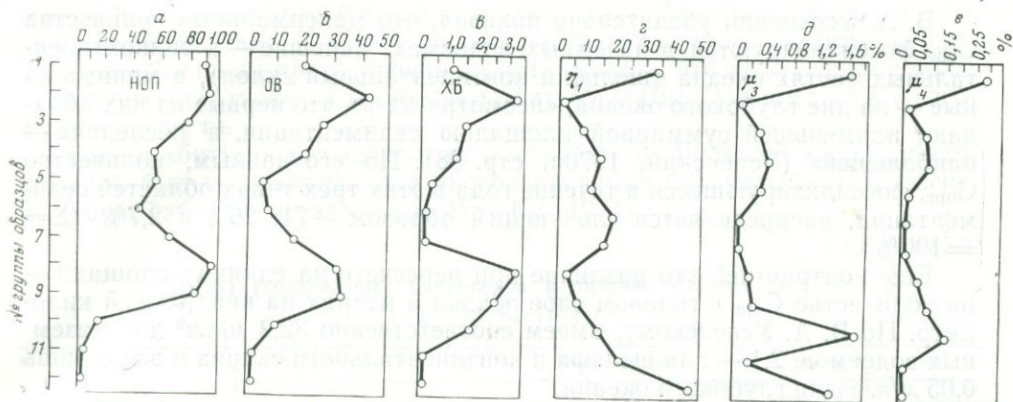
Зависимость содержания ОВ от размеров пелитовых частиц осадка хорошо иллюстрируется данными, приводимыми Хантом для свиты Винингшэл в Канаде. Алевролиты содержат 1,79% ОВ, глины с частицами в  $2-4 \mu$  — 2,08%, а с частицами меньше  $2 \mu$  — 6,5%.

Четвертая закономерность: *снижение содержания ОВ в осадках (породах) по мере возрастания их карбонатности*. Это обычно сразу выявляется при построении кривых содержания  $C_{\text{орг}}$  в зависимости от содержания в породе нерастворимого в HCl остатка (сокращенно НОП). Для примера приводим диаграмму (фиг. 3), построенную нами по данным В. А. Успенского и др.

На фиг. 4 зависимость содержания  $C_{\text{орг}}$  от содержания НОП хорошо видна при сравнении огивы и субогивы, построенных по данным Альбрехта и Мюллера для отложений ГДР.

Граф вычислил по данным Траска и Патнода, относящимся к 1942 г., содержание  $C_{\text{орг}}$  в карбонатных породах в 0,49% (медиальное значение, определенное по 491 образцу) против 0,75% для обломочных пород (2245 образцов).

По более поздним данным Ханта (Hunt, 1962), среднегеометрическое  $C_{\text{орг}}$  для карбонатных пород (397 образцов) составляет всего лишь 0,17%.



**Фиг. 3.** Зависимость содержания ОВ от количества нерастворимого в HCl остатка породы и другие зависимости

Построено по усредненным данным на основе материала, приведенного в работе В. А. Успенского и др. (1949)  
 а — нерастворимый остаток в 10%-ной HCl, %;

б — содержание  $C_{орг}$ , %;

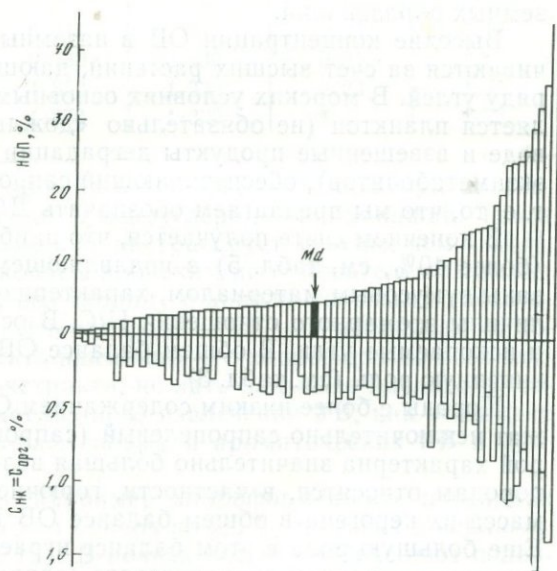
в — содержание «битума» (А), % от исходной породы;

г — содержание масла, % от «битума». Содержание углеводов, %:

д — от ОВ,  
 е — от пород

**Фиг. 4.** Зависимость содержания  $C_{орг}$  от содержания НОП

Построено в виде огивы (т. е. ранжированного ряда) для НОП и субогивы для  $C_{орг}$  (порядок используемых в ней данных для построения столбиков определяется порядком, установленным при построении огивы). Используются данные Альбрехта и Мюллера.



а среднее арифметическое — 0,29%. По Гейману (Gehman, 1962), среднегеометрическое для карбонатных пород (356 образцов) составляет 0,24%. Эти цифры, вероятно, несколько завышены, так как относятся главным образом к нефтеносным областям.

Объединяя третью и четвертую зависимости, можно сформулировать более общую закономерность (Вассоевич, 1958, стр. 69): «Среднее содержание  $C_{орг}$  в осадочных породах зависит, при прочих равных условиях, от количества в породах глинистых частиц. Оно падает по мере увеличения роли как песчано-алевритового материала, так и карбонатов». Эта закономерность для отложений крупных водоемов нарушается сравнительно редко.

В послевоенные годы существенно уточнилась зависимость между господствующим типом ОВ (качеством ОВ) и степенью его концентрации, содержанием в породе (количеством ОВ). Эта связь стохастическая. Она установлена на большом статистическом материале, показывающем, что по мере снижения концентрации ОВ в его составе падает роль гумусового (гумоидного) вещества и возрастает роль сапропелевого (сапроидного). Во многом это является следствием различия в доминирующем типе исходного ОВ и в коэффициенте его фоссилизации в разных фациальных обстановках.

В. А. Успенский убедительно показал, что максимальные количества  $C_{орг}$  fossilизируются в наземных водоемах, меньшие — в эпиконтинентальных частях океана (шельф и континентальный склон), а минимальные — на дне глубокого океана, «несмотря на то, что первые из них обладают наименьшей суммарной площадью седиментации, а последние — наибольшей» (Успенский, 1970а, стр. 38). По его данным, количество  $C_{орг}$ , fossilизирующееся в течение года в этих трех типах областей седиментации, распределяется следующим образом — 71; 26,3 и 2,7% ( $\Sigma = 100\%$ ).

Еще контрастней это различие при пересчете на единицу площади — на количество  $C_{орг}$  в годовом слое осадка в метрах на квадратный километр. По В. А. Успенскому, имеем соответственно 32,2 м/км<sup>2</sup> для наземных водоемов, 2,1 — для шельфа и континентального склона и всего лишь 0,05 м/км<sup>2</sup> для глубокого океана.

Конечно, следует учитывать дальнейшую судьбу отложившихся осадков: наименьшая возможность сохранения в ископаемом состоянии у наземных образований.

Высокие концентрации ОВ в наземных условиях, в болотах, обеспечиваются за счет высших растений, дающих начало торфу и гумусовому ряду углей. В морских условиях основным поставщиком ОВ в осадки является планктон (не обязательно «дождь» трупов, а и растворенные в воде и взвешенные продукты деградации организмов и их выделений — экзаметаболических), обеспечивающий сапропелевый (сапроидный) тип ОВ, т. е. то, что мы предлагаем обозначать ДСК<sub>ал</sub> (седикахиты, аликахиты).

В конечном счете получается, что наиболее высокие концентрации ОВ (более 40%, см. табл. 5) в подавляющем большинстве случаев образованы гумусовым материалом, характеризующимся низким значением величины атомарного отношения Н/С. В основном это современные торфа и ископаемые угли. В общем балансе ОВ в КСС они играют резко подчиненную роль (см. табл. 3).

Породы с более низким содержанием  $C_{орг}$  часто обогащены или содержат исключительно сапропелевый (сапроидный) тип органики, для которой характерна значительно большая величина отношений Н/С. К таким породам относятся, в частности, горючие сланцы (см. табл. 5). Общая масса их керогена в общем балансе ОВ КСС уже больше (см. табл. 3). Еще большую роль в этом балансе играет кероген баженовитов и доманикитов в основном сапропелевого (сапроидного) или смешанного типа. Максимальная доля общей массы  $C_{орг}$  в КСС падает на рассеянное в осадочных породах ОВ, в большинстве случаев оно сапропелевого или, реже, смешанного типа (СК<sub>ар-ал</sub>).

Теперь можно сформулировать эту интересную и важную пятую закономерность: *породы с наиболее высоким содержанием ОВ (в основном ископаемые угли) характеризуются чаще всего гумусовым его типом и составляют наименьшую долю в общем балансе ОВ в КСС. По мере снижения концентрации ОВ в его составе все чаще основную роль играет сапропелевая (сапроидная) органика, а доля ее общей (суммарной) массы увеличивается.* Иными словами в пело- и стратисфере господствуют дисперсные седиментационные кахигениты (седикахиты) с преобладанием алифатических и алициклических структур — ДСК<sub>ал</sub>. За ними следуют ДСК<sub>ар-ал</sub> и ДСК<sub>ал-ар</sub>. Минимум приходится на СК<sub>ар</sub>.

### **Закономерности, связанные с автохтонными битуминозными компонентами органического вещества пород**

Автохтонные битуминозные вещества, или синбитумоиды, всегда дисперсные, составляют *обязательный микрокомпонент* ОВ современных и ископаемых осадков. Это не касается ОВ пород, претерпевших сильное

выветривание или интенсивный катагенез, а тем более настоящий метакатагенез (метаморфизм). Синбитумоиды присутствуют почти во всех почвах. Не будет большим преувеличением, если сказать, что пело-, педо- и бо́льшая часть стратиферы проникнуты битумоидами. Это шестая закономерность.

Выход «битумоида» зависит от растворителя. Большой набор растворителей был использован для экстрагирования битумоидов из горючих сланцев. Табл. 10 составлена по Мак-Ки (1934).

Таблица 10

Выход (содержание) битумоидов в горючих сланцах (в %) по Мак-Ки (1934)

Горючий сланец	Растворитель				
	Четыреххлористый углерод $CCl_4$	Сероуглерод $CS_2$	Ацетон $CH_3-CO-CH_3$	Бензол $C_6H_6$	Хлороформ $CHCl_3$
Кентукки	0,037	0,015	—	0,06	0,14
Юта	0,740	0,760	0,530	0,91	1,05
Колорадо	2,040	1,850	1,330	2,23	2,41
Грин-Ривер	1,195	1,270	1,220	1,37	1,75

В данном случае обращает на себя внимание, что хлороформ обеспечил наибольший выход битумоида, а сероуглерод — наименьший. Траск пользовался  $CCl_4$ , который, возможно, экстрагирует меньше, чем  $CCl_3H$ .

Интересные данные опубликованы японским исследователем Шимада (Shimada, 1963). Мы приводим его таблицу с дополнительными расчетами (в отношении содержания углеводорода — УВ — в процентах от породы (табл. 11). Следует обратить внимание, что хлороформ во всех случаях дает наименьший выход экстракта, но зато наименее кислого. К сожалению,  $CCl_3H$  не обеспечивает полного извлечения УВ, как это видно из цифр содержания метаново-нафтеновых и ароматических УВ в процентах от породы.

Содержание синбитумоидов, например хлороформенного, в осадках и осадочных породах колеблется от следов до 0,5%, достигая в исключительных случаях 1—2% (табл. 12). В почвах обычно определяют содержание спиртобензольного экстракта, оно характеризуется примерно теми же цифрами.

В современных осадках содержание бензольной части спиртобензольного экстракта также сильно варьирует. Максимум отмечен А. И. Горской в карбонатном песке с побережья о-ва Куба ( $\mu_4=0,086\%$ ) и Свайном в образце из слабосоленого озера в штате Невада ( $\mu_4=0,085\%$ ).

Седьмая закономерность. *Содержание битумоида в почвах, осадках и породах зависит от типа ОВ, а также от состава минеральной части. Уже давно замечена зависимость содержания ХБ от карбонатности пород. Чем меньше в породе НОП, тем обычно больше в ней битумоидов (фиг. 5).* Эта закономерность очень интересная и важная, так как с ней связана дискуссионная проблема нефтепроизводящих свойств карбонатных пород.

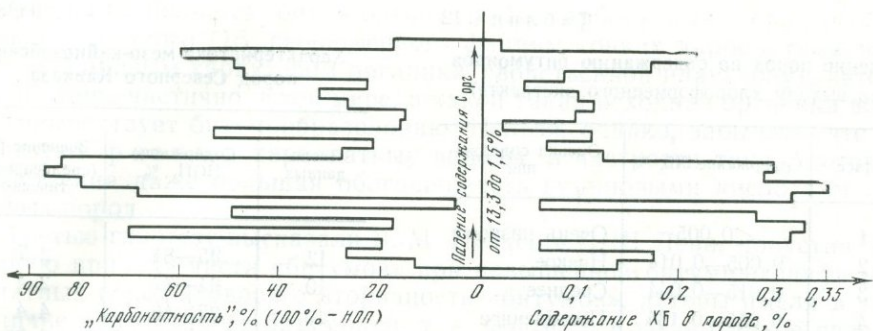
Седьмую и другие закономерности целесообразно рассматривать в связи с понятием о степени битуминозности ОВ, о битумоидном коэффициенте  $\beta$ . Можно применять (и действительно в литературе используется) несколько разновидностей битумоидного коэффициента. Самым точным и наиболее быстро вычисляемым является  $\beta_C^{бит}$ .

$$I. \beta_C^{бит} = \frac{\text{содержание битумоида в породе}}{\text{содержание } C_{орг} \text{ в породе}} \cdot 100\%.$$

Выход и углеводородный состав битумоидов различного аналитического типа  
из миоценовых аргиллитов Японии  
по данным Шимада (Shimada, 1963)

Номер пробы и тип породы	Растворитель	Содержание битумоида, % от породы	Хроматографический анализ битумоида, %					
			Pa—Na		Ar		As	R
			от экстракта	от породы	от экстракта	от породы		
1. Черные алевритовые аргиллиты	1	0,21	15,1	0,032	14,6	0,031	44,2	26,1
	2	0,23	16,4	0,038	15,7	0,036	43,8	24,1
	3	0,23	12,4	0,035	14,9	0,042	46,5	26,2
	4	0,13	29,3	0,038	25,9	0,034	40,6	4,2
	5	0,49	15,0	0,028	16,7	0,032	45,9	22,2
2. Черные кремнистые аргиллиты	1	0,04	18,7	0,007	16,1	0,036	23,0	37,2
	2	0,04	16,0	0,036	13,6	0,005	32,1	38,3
	3	0,05	13,6	0,007	15,5	0,008	29,0	41,9
	4	0,02	25,6	0,005	24,7	0,005	35,8	13,9
	5	0,03	10,5	0,003	17,2	0,005	36,0	36,3
3. Твердые аргиллиты	1	0,10	9,8	0,010	10,4	0,010	43,0	36,8
	2	0,10	8,1	0,008	8,3	0,003	43,6	40,0
	3	0,11	7,5	0,008	10,2	0,011	44,4	37,9
	4	0,04	16,8	0,007	19,2	0,003	48,8	15,2
	5	0,10	7,9	0,008	10,2	0,010	49,7	32,2
4. То же	1	0,06	10,3	0,006	8,2	0,005	41,2	40,3
	2	0,07	8,5	0,006	6,4	0,004	47,8	37,3
	3	0,09	6,7	0,006	9,8	0,009	45,3	38,2
	4	0,02	14,3	0,003	25,0	0,005	44,7	16,0
	5	0,05	6,2	0,003	9,4	0,005	52,1	32,3
5. Темно-коричневые аргиллиты	1	0,12	18,4	0,022	12,8	0,015	45,1	23,7
	2	0,10	16,4	0,016	19,7	0,020	49,4	14,5
	3	0,13	14,5	0,019	16,1	0,021	50,7	18,7
	4	0,05	20,1	0,010	29,5	0,015	44,6	5,8
	5	0,10	13,7	0,014	18,7	0,019	48,2	19,4
6. Темно-серые песчаные алевриты	1	0,07	12,7	0,009	10,3	0,007	44,1	32,9
	2	0,08	12,2	0,010	12,6	0,010	49,4	25,8
	3	0,10	5,8	0,006	12,0	0,012	47,8	34,4
	4	0,03	23,3	0,007	27,4	0,008	43,8	5,5
	5	0,06	5,9	0,004	10,2	0,006	51,8	32,1

Примечание. Pa—Na—*n*-гексановая фракция (парафино-нафтеновые УВ); Ar—бензольная фракция (ароматические УВ); As—пиридиновая, ацетоновая и этаноловая фракции (соединения с O, N и S); R—остаток на колонке (полярные соединения). Растворители: 1) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—70%, CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>3</sub>—30%; 2) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—70%, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH—30%; 3) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—70%, CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>3</sub>—15%; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH—15%; 4) CHCl<sub>3</sub>; 5) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>—50%, CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>3</sub>—15%, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH—15%, CHCl<sub>3</sub>—20%.



Фиг. 5. Зависимость содержания (выхода) хлороформенного битумоида от карбонатности пород (точнее — от содержания растворимых в HCl компонентов)

Построено по данным для 23 образцов керна из мезо-кайнозойских отложений Северного Кавказа, Коллекция Н. Б. Вассоевича, ВНИГРИ

Важно подчеркнуть, что числитель и знаменатель определяются аналитически.

II. Наиболее правильным с логической точки зрения надо считать вариант

$$\beta_C^{Сбит} = \frac{\text{содержание } C_{бит}}{\text{содержание } C_{орг}^{общ}}$$

$$\beta_C^{Сбит} = \beta_C^{бит} \cdot C_{бит},$$

где  $C_{бит}$  — содержание С в битумоиде (обычно в пределах 65—80%).

III. Нередко пользуются еще одной разновидностью  $\beta$ , обычно наименее точной из-за отсутствия данных об элементном составе ОВ:

$$\beta_{ОВ}^{бит} = \frac{\text{содержание битумоида}}{\text{содержание ОВ}} \cdot 100\%$$

$$\beta_C^{бит} = \beta_{ОВ}^{бит} \cdot C_{ОВ},$$

где  $C_{ОВ}$  — содержание углерода в ОВ.

$$\beta_C^{Сбит} = \beta_{ОВ}^{бит} \cdot \frac{C_{бит}}{C_{ОВ}}$$

Так как  $C_{бит} > C_{ОВ}$ , то  $C_{бит} : C_{ОВ} > 1$  и  $\beta_C^{Сбит} < \beta_{ОВ}^{бит}$ .

Существование обратной связи между содержанием НОП и  $\beta$  (или, что то же самое, прямой связи между карбонатностью породы и величиной  $\beta$ ) можно иллюстрировать табл. 13.

Существует по меньшей мере три гипотезы, объясняющие повышенную битуминозность ОВ карбонатных пород. Первую из них высказал В. А. Успенский. По его мнению, это явление объясняется более высокой степенью разрушения исходного органического вещества при образовании карбонатов; оно «...должно рассматриваться в первую очередь как отражение более интенсивного, в случае карбонатных пород, проявления процессов разрушения исходного материала, а не как отражение условий, благоприятствующих накоплению битуминозного вещества» (Успенский, Чернышева, 1951, стр. 98).

Деление пород по содержанию битумоидов  
(по выходу хлороформного экстракта)

Класс	Содержание ХБ, %	Оценка содержания
1	<0,005	Очень низкое
2	0,005—0,014	Низкое
3	0,015—0,044	Среднее
4	0,045—0,134	Повышенное
5	0,135—0,40	Высокое
6	>0,40	Очень высокое

Характеристика мезо-кайнозойских пород Северного Кавказа

Число данных	Содержание НОП, %	Значение $\beta_{\text{С}}^{\text{ХБ}}$ (среднеарифметическое)
12	95—84	2,7
10	84—77	2,4
10	77—46	4,4
7	44—23	6,35
5	21—2,5	8,52

С нашей точки зрения, авторы во многом правы. Мы усматриваем подтверждение их точки зрения в следующем парадоксе, установленном американскими геохимиками: при равном в общем содержании ОВ в свежих (юных) карбонатных и глинистых илах в ископаемых глинистых породах и в карбонатах это содержание существенно различно; в первых ОВ оказывается гораздо больше, чем во вторых. Происходит это, по всей видимости, за счет быстрого таяния органики в карбонатных илах. При разложении же ОВ происходит относительное накапливание в остающемся продукте компонентов, наиболее устойчивых против бактериального окисления. К таким компонентам и относятся битумоиды (ХБ).

Быть может, уместно сообщить здесь, что по данным почвоведов в подзолистой, торфяно-подзолистой и близкой к ним по типу почвах повышенное содержание активного (обменного) кальция уменьшает запасы органического вещества, т. е. способствует его разложению.

Любопытно, что дополнительное внесение мела в гуматную среду, как это установили микробиологи, ускоряет разложение гуматов культурами бактерий (Никитин, 1961).

Вторая гипотеза принадлежит Н. М. Страхову и К. Ф. Родионовой. Изложенное выше толкование представляется им неправильным по следующим соображениям: «Неверно прежде всего, что убывание органической массы в известняках есть следствие ее более интенсивного разрушения в этих осадках. На деле, как показывает анализ современного морского осадкообразования, малые количества органического вещества в известковых фациях суть следствие прежде всего уменьшенного его приноса сюда, ибо известковые осадки отвечают, обычно, более пелагическим частям бассейна с резко уменьшенной продуктивностью планктонной пленки в верхних слоях водной массы» (Страхов и др., 1955, стр. 55).

«Вместе с тем, простое разрушение органического материала в осадках и накопление битумов в остаточной массе сами по себе еще не могут создать повышенной восстановленности битума А, что на деле имеет место» (там же, 1955, стр. 55).

По мнению Н. М. Страхова и К. Ф. Родионовой, «связи битумообразования с типом пород не могут быть понятны без признания главными факторами состава исходной органики, а также воздействия на органическое вещество физико-химических условий, существовавших в осадке в стадию диагенеза» (там же, 1955, стр. 55).

Они отмечают, что по мере удаления от берега в составе захороняющегося в осадках ОВ все большее значение приобретает планктон, в составе которого большую роль играют жиры, являющиеся основными «битумообразователями». Поэтому уже изначальный состав органического вещества способствовал повышенному содержанию «битума» в пелагических осадках, к которым обычно относятся карбонатные породы.

Объясняя большую битуминозность ОВ карбонатных пород особенностью исходного ОВ, свойственного фациям тонких карбонатных илов (более жировым характером органики, свойственной планктону), авторы правы лишь частично, в той мере, в какой такая исходная органика вообще способствует битумообразованию. Нельзя, однако, забывать, что существуют разные карбонатные породы, в частности такие, которым свойственна даже большая обогащенность гуминовыми кислотами глинистых пород.

Третью гипотезу высказали В. М. Познер и С. Ш. Леви, допустив вторичную природу части «битумов» при повышенной битуминозности карбонатных пород (говоря о вторичности «битумов», авторы имели в виду наличие аллохтонного битумоида, т. е. нефти)<sup>1</sup>. Конечно, такое явление никак не исключено, но оно выходит за рамки закономерностей, рассматриваемых в данном разделе отчета.

Бэйкер (Baker, 1962) допускает три возможности. Во-первых, говорит он, ОВ, аккумуляировавшееся в осадках, могло быть с самого начала более битуминозным, чем то, которое захоронялось в терригенных илах. Во-вторых, карбонатные породы, лишённые коллекторских свойств, сохранили все свои УВ, в отличие от глин, из которых часть УВ ушла в результате эмиграции. Наконец, в-третьих, возможно, что повышенное содержание УВ в карбонатных породах является следствием присутствия в них примеси УВ из других источников (т. е. в сущности примеси нефти).

Так или иначе, но факт остается фактом — карбонатность породы, как правило, сопровождается повышенной битуминозностью ОВ, более высокими значениями  $\beta$ .

Повышенная величина коэффициента  $\beta$  отмечается в трех случаях: 1) в карбонатных (мергелистых) породах; 2) при присутствии примеси аллохтонного битумоида и 3) при низких содержаниях ОВ в осадках, породах и почвах.

Первый случай был рассмотрен выше, а сейчас мы остановимся на третьем случае, не столь уж редком.

Восьмая закономерность. Впервые В. А. Успенским и А. С. Чернышевой (1951, стр. 98) было замечено, что «содержание битумоида в процентах на общее количество органического вещества закономерно убывает по мере возрастания величины последнего». Это явление было правильно объяснено тем, что при более интенсивном разрушении ОВ осадок обогащается наиболее стойкими битуминозными компонентами.

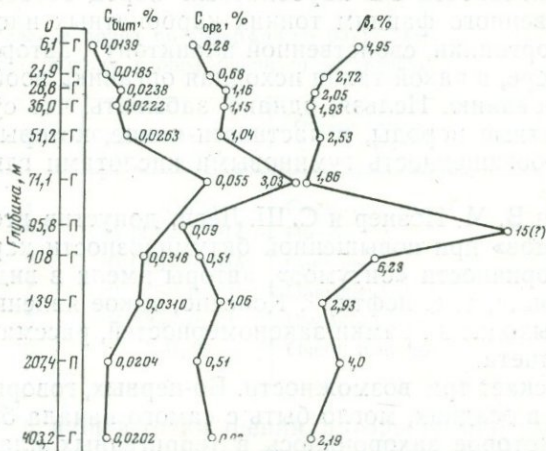
Эта закономерность, подтвержденная нами на более обширном материале и распространенная на современные осадки и почвы, была названа в честь выдающегося геохимика *закономерностью В. А. Успенского*. Мы установили, что проявляется она, как и следовало ожидать, особенно хорошо при низких содержаниях  $S_{орг}$  в породе.

Выявлять закономерность В. А. Успенского в наглядной форме можно графическим путем (фиг. 6—8). На диаграммах видно, что между содержанием ОВ и содержанием битумоида (А) существует прямая связь, а между ними и величиной  $\beta$  — обратная. Так, например, по данным В. А. Успенского (Успенский, Чернышова, 1951), мы смогли подсчитать следующие коэффициенты корреляции:

- 1)  $r = 0,7 \pm 0,14$  для связи ОВ — битумоид (А),
- 2)  $r = -0,85 \pm 0,08$  для связи  $\beta$  — битумоид (А),
- 3)  $r = -0,75 \pm 0,12$  для связи  $\beta$  — ОВ.

<sup>1</sup> Это явление, по мнению В. А. Успенского, наиболее естественно объяснить тем, что в карбонатных породах вследствие недостатка каталитически действующего глинистого вещества переход гуминовых кислот в нерастворимые гумины оказывается замедленным.

Автор считает, что в данном случае мы имеем дело с иным типом исходного ОВ.



Фиг. 6. Распределение  $C_{орг}$  и  $C_{бит}$  в молодых отложениях Мексиканского залива в районе дельты Миссисипи у Пеликан-Айленда

Крайняя правая кривая иллюстрирует изменение битумоидного коэффициента — отношения содержания  $C_{бит}$  к  $C_{орг}$ . Битумоид извлекался смесью бензола (70%), ацетона (15%) и метанола (15%). Кривые построены по данным Смита (Smith, 1956)

Г — глины, П — песок

Нетрудно усмотреть проявление закономерности В. А. Успенского в табл. 14.

На фиг. 7 (подтверждающей закономерность В. А. Успенского) показано соотношение кривых содержания  $C_{орг}$  и величины  $\beta$ . У кривой значения  $\beta$  знак изменен на обратный. Поэтому согласованность хода

Таблица 14

Характеристика чокракских глин Чечено-Ингушской АССР

Число данных	Содержание $C_{орг}$ , %	$\beta$ , %
13	$5,31 \pm 2,25$	0,76
8	$2,14 \pm 1,1$	1,09
9	$0,71 \pm 0,27$	2,47

обеих кривых говорит о существовании обратной связи. Четко выраженная закономерность В. А. Успенского хорошо видна и на фиг. 8.

В случае почв закономерность В. А. Успенского может быть объяснена лишь тем, что при прогрессирующем разложении ОВ в осадках и почвах в нем происходит относительное накопление компонентов, наиболее устойчивых по отношению к микробальному окислению. Такими компонентами являются воска, смолы, углеводороды и жирные кислоты, составляющие основу автохтонных битумоидов (фиг. 9).

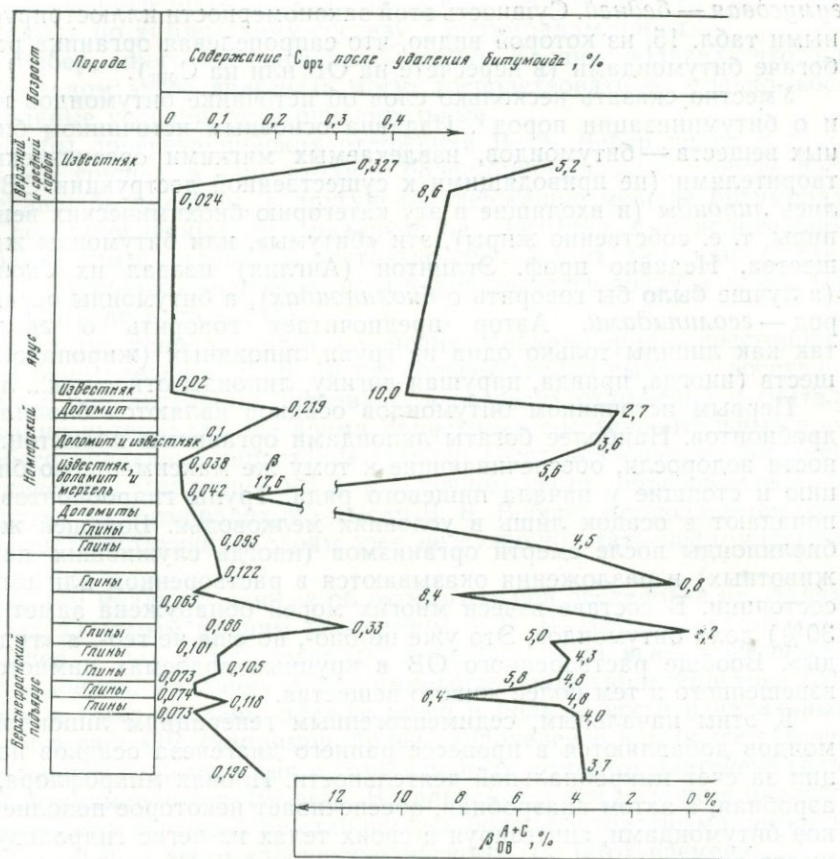
Относительное обогащение битумоидами fossilизирующегося в осадках и почвах ОВ при уменьшении абсолютного его содержания можно кратко именовать остаточно-фossilизационным обогащением.

Девятая закономерность. Уже давно установлено, что сапропелевая органика (при прочих равных условиях, в частности при одинаковой степени катагенетического изменения) богаче битумоидами, а

Таблица 15

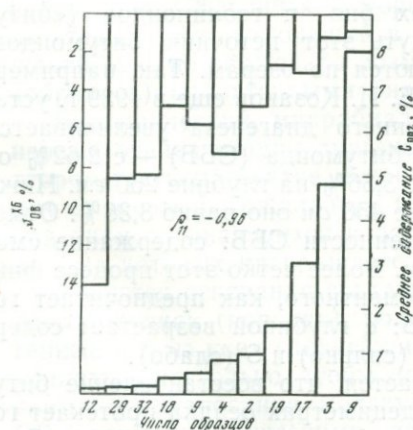
Различия в содержании битумоидов в гумусовом и сапропелевом ОВ углистых аргиллитов Баландинского района (к северу от Челябинского бассейна) по аналитическим данным битумной лаборатории ВНИГРИ

Тип ОВ (седиментационного кахигенита — седикахита)	Число образцов керн	Гуминовые кислоты, % от ОВ ( $\gamma$ )	% от породы			Битумсидный коэффициент $\beta$ , %
			НОП	ХБ	$C_{орг}$	
Гумусовый	3	51,1	80,22	0,104	13,69	0,55
Сапропелевый	3	9,1	83,95	0,557	26,51	1,58



Фиг. 7. Обратная связь между содержанием в породе  $S_{орг}$  и  $\beta$

Построено по результатам анализов керна из скважины Коноша (Архангельская область). Материалы ВНИГРИ



Типы почв	Среднее содержание, %
Сероземы	1,5
Болонды каштановой зоны	3
Повзвистые серой лесной зоны	3,5
Темно-каштановые	3
Серые слабоповзвистые лесостепной зоны	3
Красноземы	3
Черноземы выщелоченные	3
Черноземы обыкновенные	3
Черноземы мощные	2

Фиг. 8. Обратная зависимость между содержанием  $OB$  в палеозойских породах западной части Сибирской платформы и степенью его битуминозности

Построено по данным Т. К. Баженовой, С. А. Кащенко, Л. Г. Марковой

Фиг. 9. Возрастание доли битумондов (восков и смол) в составе «гумуса» (т. е. углеводистого  $OB$  почв) по мере уменьшения его содержания

Это — проявление закономерности В. А. Успенского, установленной для почв Н. Б. Вассоевичем. Диаграмма построена по данным И. В. Тюрина (1951) о среднем содержании гумуса и его компонентов в верхнем слое (0—20 см) главных групп почв СССР

гумусовая — бедней. Сущность этой закономерности иллюстрируется данными табл. 15, из которой видно, что сапропелевая органика раза в три богаче битумоидами (в пересчете на ОВ или на  $C_{орг}$ ).

Уместно сказать несколько слов об источнике битумоидов в осадках и о битуминизации пород<sup>1</sup>. Издавна основным источником битуминозных веществ — битумоидов, извлекаемых мягкими органическими растворителями (не приводящими к существенной деструкции ОВ), считались *липоиды* (и входящие в эту категорию биохимических веществ липиды, т. е. собственно жиры), эти «битумы», или битумоиды живого вещества. Недавно проф. Эглинтон (Англия) назвал их *биополидами* (а лучше было бы говорить о *биополидах*), а битумоиды осадков и пород — *геополидами*. Автор предпочитает говорить о *геополидах*, так как липиды только одна из групп липоидных (жироподобных) веществ (иногда, правда, нарушая логику, липоиды относят к... липидам).

Первым источником битумоидов осадков являются биополиды гидробионтов. Наиболее богаты липоидами организмы планктона, в частности водоросли, обеспечивающие к тому же максимальную биопroduкцию и стоящие у начала пищевого ряда. Трупы гидробионтов, однако, попадают в осадок лишь в условиях мелководья. Большей же частью биополиды после смерти организмов (иногда служивших пищей для животных) и разложения оказываются в растворенном или взвешенном состоянии. В составе взвеси многих морей обнаружена заметная (10—30%) доля битумоидов. Это уже не био-, но еще не гео-, а «гидрополиды». Вообще растворенного ОВ в крупных водоемах намного больше взвешенного и тем более живого вещества.

К этим начальным, седиментогенным генерациям липоидов — битумоидов добавляются в процессе раннего диагенеза осадков новые порции за счет микробиальной деятельности. Иловая микрофлора, сначала аэробная, а затем анаэробная, обеспечивает некоторое пополнение осадков битумоидами, синтезируя в своих телах из легко гидролизующихся веществ липоиды.

К сожалению, пока еще не систематизирован материал по битумоидообразованию в современных и полуископаемых илах. Вероятно, поэтому существуют диаметрально противоположные точки зрения на роль диагенетических факторов в битуминизации ОВ (РОВ). Одни явно переоценивают масштаб образования в осадках био- и геополидов («битумов»), другие вообще склонны отвергнуть этот источник битумоидов.

Интересные конкретные данные имеются по озерам. Так, например, для сапропелевых осадков оз. Коломна Е. И. Козаков еще в 1939 г. установил, что уже на подэтапе самого раннего диагенеза увеличивается содержание (выход) спиртобензольного битумоида (СББ) — с 2,62% от сухого веса осадков на глубине 50 см до 3,36% на глубине 250 см. Ниже содержание СББ не меняется: на глубине 450 см оно равно 3,36%. Отмечается некоторое повышение восстановленности СББ: содержание смолистых веществ с глубиной уменьшается. Более четко этот процесс фиксируется по данным элементарного (элементного, как предпочитает говорить автор этих строк) анализа СББ: с глубиной возрастает содержание С, Н и N и падает содержание  $O_2$  (сильно) и S (слабо).

В морской обстановке также отмечается, что восстановление битумоида в самых верхних сантиметрах и дециметрах осадка протекает гораздо быстрее, чем ниже по разрезу. Это фиксируется по данным Смита (1956) для 30-метровой колонки осадков из Гранд-Айля.

О. К. Бордовский отмечает в своих работах об осадках Берингова моря, что в процессе раннего диагенеза битумоиды подвергаются интен-

<sup>1</sup> В. А. Успенский, долгое время полагававший, как и В. В. Вебер, что битумообразование в основном, если не полностью, завершается на стадии диагенеза, избегал употребления термина «битуминизация».

сивному восстановлению и за короткий срок, измеряемый тысячами лет, приближаются по химическому составу к битумоидам пород.

В. В. Вебер, много лет изучавший осадки Каспия, полагал, что на всем длительном этапе диагенеза могут господствовать не только восстановительные условия, но и окислительные.

Все пробы древнекаспийских отложений В. В. Вебер делил в сущности на две группы: в одну входили более битуминозные, с более восстановленным битумоидом, в другую — содержащие меньше битумоида и менее восстановленные. Это различие он связывал с окислительно-восстановительным состоянием не только осадка в стадии седиментогенеза и самого раннего диагенеза, но и пород на более поздних этапах их жизни (вплоть до катагенеза).

Различая два направления в изменении осадков-пород — восстановительное и окислительное, В. В. Вебер соответственно выделил восстановительные и окислительные интервалы в разрезах отложений и считал, что на одних интервалах все время происходят восстановительные процессы, обеспечивающие нарастание степени восстановленности битумоидов, увеличение содержания УВ и в конечном счете, образование нефти; на других же интервалах, по мысли В. В. Вебера, продолжается окисление и соответствующим слоям уже не суждено стать нефтематеринскими.

Между тем никаких данных об окислительной обстановке на этапах, следующих за самым ранним диагенезом, у В. В. Вебера не было. Самое большое, о чем он мог говорить, это *о более или менее восстановительных условиях*. Различия в битуминологической характеристике разных осадков были обязаны прежде всего и больше всего изначальным различиям в типе ОВ (например, более сапропелевое или более гумусовое) и условиям седиментации и самых первых моментов диагенеза (длительностью примерно в  $n \cdot 10^3$  лет). В дальнейшем эти различия наследовались породами и отнюдь не становились более контрастными, по крайней мере в течение всего «древнекаспийского» (*s. lato*) времени.

Многое из того, что объяснялось В. В. Вебером изменением во времени и считалось следствием процесса диагенеза, на самом деле являлось результатом наследования начальных, фациальных различий. Кроме того, геологическая специфика района отбора проб осадков-пород для исследования в Каспийском море была такова, что никак не гарантировала стерильность отложений в отношении нефти из более древних отложений, т. е. не исключала возможность «заражения» тех или иных слоев (образцов) аллохтонными битумоидами.

Биохимический, микробиальный фактор, являвшийся ведущим на первых этапах стадии диагенеза, быстро, уже на первом, максимум на втором-третьем десятке метров, теряет свою силу, а затем вообще сходит со сцены. К сожалению, точных данных о нижней границе биосферы под дном опускающихся водоемов очень мало. Еще меньше их о глубинах, на которых прекращается действие ферментов — энзимов.

Имеются основания считать, что к концу диагенеза, особенно в пелитовых осадках (породах), роль биогенных факторов сходит на нет. Абиогенные же, из коих главнейшим является температура, еще не успевают усилиться настолько, чтобы могло создаться несоответствие между условиями существования молекулярных структур различных компонентов ОВ и термодинамическими параметрами среды. Замедленные темпы преобразования ОВ характерны не только для конца диагенеза, но и почти для всего раннего катагенеза. Градиент изменения пород и их компонентов, в том числе ОВ, в течение протокатагенеза невелик и обычно уступает раннедиагенетическому градиенту.

Быть может поэтому отдельные исследователи, в частности В. В. Вебер, пришли к выводу, что образование битумоидов (или, как он их

упорно и неточно именует, «битумов») в основном завершается на стадии диагенеза. Поскольку же нефть рождается в составе битумоида (первоначально в виде микронепти, по нашей терминологии), то естественно, что В. В. Вебер был сторонником раннего образования нефти. Его поддерживал В. А. Успенский, но критиковал В. А. Соколов.

В 1958 г. в статье «О времени образования нефтяных углеводородов» В. В. Вебер писал: «Можно оценить примерно и необходимую амплитуду погружения отложившихся осадков. В разрезе древнего Каспия явные черты восстановления битумов продолжают сказываться до глубины 200—400 м, в керне Пеликан-Айленда — до глубины около 100 м. Именно в эти отрезки геологического времени битумоиды достигают весьма высоких ступеней восстановления, и дальнейшее погружение осадков к существенным изменениям битумоидов уже не приводит. Одновременно протекает и в основном завершается превращение углеводородов» (Вебер, 1958, стр. 227; курсив мой. — Н. В.).

В действительности же в подавляющем большинстве случаев основная битуминизация ОВ происходит позже. Она начинает проявляться к концу протокатагенеза, усиливаясь с наступлением мезокатагенеза и достигая максимума, как уже отмечалось, на подэтапах, отвечающих углефикации каменных углей Донбасса (наш эталон), обозначаемый аббревиатурами — Д, Г и Ж. Обычно после Ж начинается спад. Параллельно с увеличением выхода битумоида (ХБ) и величины  $\beta$  растут и коэффициенты  $\mu_4$  и  $\mu_3$ , т. е. содержание УВ в процентах к породе и к ОВ в ней.

Именно на названных подэтапах катагенеза и развивается *главная фаза нефтеобразования*, когда одновременно с усиленным новообразованием УВ осуществляется их десорбция от материнского вещества и начальная миграция. Микронепть превращается в нефть, способную к перемещению в коллекторы, а на путях вторичной миграции — и к концентрации в ловушках.

В отдельных случаях, когда эмиграция микронепти затруднена, например из мощной толщи глинистых или мергелистых пород, максимальное содержание ХБ (и УВ) — автохтонных и *паравтохтонных* — отмечается на более поздних подэтапах катагенеза, например на Ж и даже К.

В других случаях, когда, наоборот, эмиграция облегчена, например при частом переслаивании материнских пород и коллекторов, снижение содержания ХБ, соответственно величины  $\beta$  и коэффициентов  $\mu_4$  и  $\mu_3$  наступает несколько раньше. Об этом автор, учитывая фактический материал и сходные идеи И. М. Губкина и В. А. Успенского, писал еще в 1955 г.: «При частом переслаивании глин и песков нефтематеринские отложения могут созревать и стать нефтеносными несколько раньше, чем в случае более редкого чередования. При отсутствии коллекторов в материнской толще могут потребоваться еще более жесткие условия...» (Вассоевич, 1955а, стр. 362—363).

Вообще автор с самого начала своих исследований в области происхождения нефти, начатых в 1950 г. во ВНИГРИ, был склонен «...рассматривать нефтематеринские отложения не только в литолого-геохимическом плане, но и в историко-геологическом и геотектоническом. Нефтематеринские отложения проходят в своем развитии ряд стадий» (Вассоевич, 1955в, стр. 361).

Дальнейшему развитию учения о стадийности нефтеобразования, основы которого заложил еще И. М. Губкин, во многом способствовали исследования геологов и геохимиков ВНИГРИ, работы Е. С. Ларской и Д. В. Жабрева (1964), Филиппи (Philippi, 1965), Луи и Тиссо (Louis, Tissot, 1967), А. Э. Конторовича и др. В итоге выкристаллизовалось представление о потенциально нефтематеринских (ПНМ) свитах и о

свитях, уже генерировавших нефть, или *нефтепроизводивших* (НПШ) <sup>1</sup> и о *главной фазе нефтеобразования*, когда ПНМ становятся НПШ.

Заканчивая на этом небольшой экскурс в историю, вернемся к вопросу о содержании синбитумоида в породе или в ОВ ( $\beta$ ). Оно, при прочих равных условиях, тем больше, чем: а) выше в осадках содержание ОВ; б) значительней доля сапропелевой органики; в) больше в породе пелитового карбонатного материала; г) ближе ОВ находится к тем подэтапам катагенеза, с которыми связана главная фаза нефтеобразования (Вассоевич, 1967); обычно это подэтапы, на которых витреновые угли в Донбассе достигают ступеней углефикации, соответствующих маркам Г и (или) Ж (о возможных отклонениях говорилось выше); д) меньше порода претерпела более сильный катагенез (подэтапы К и следующие); е) меньше испытала воздействие гипергенетических факторов (выветривание).

Изменение количества ХБ (ДСББ и других синбитумоидов) с ходом литогенеза органически сопряжено с изменением их состава.

О. А. Радченко и О. Я. Федорова (1949, стр. 113) сообщили, что «битумы карбонатных пород чаще обладают более или менее жидкой консистенцией, в то время как битумы сланцев и мергелей отличаются повышенной степенью полимеризации».

В 1955 г. более определенно, на более широкой фактической и аналитической основе К. Ф. Родионова и Н. М. Страхов установили «четыре кардинальных факта», второй из которых они сформулировали следующим образом: «... по мере уменьшения размера обломочных частиц породы и возрастания в ней массы карбонатов кальция (и магния) увеличивается степень восстановленности битумов. Это сказывается как в элементарном составе одноименных фракций битума (А) (возрастание Н и убыль О+S в маслах, смолах и асфальтенах от алевролитов к аргиллитам и мергелям), так и в количественных соотношениях между разноименными фракциями...» (Страхов и др., 1955, стр. 50).

Из приведенных выводов наших битуминологов вытекает десятая закономерность: *возрастание карбонатности пород сопровождается увеличением степени восстановленности битумоидов, повышением величины  $\omega_1$*  (закономерность О. А. Радченко и К. Ф. Родионовой).

Таблица 16

Характеристика мезо-кайнозойских пород Северного Кавказа  
(коллекция автора)

Число данных	Содержание НОП, %	$\omega_1 = \frac{C+H}{N+S+O}$	Число данных	Содержание НОП, %	$\omega_1 = \frac{C+H}{N+S+O}$
12	95—84	14,3	7	45—23	7,9
10	84—77	11,3	5	21—2,5	7,7
10	77—47	7,8			

Мы стремились открыть эту закономерность на кавказском материале. Однако закономерность не только не проявилась, но для пород с содержанием НОП более 46% вырисовалась обратная зависимость: в более карбонатных породах (НОП < 46%) величина  $\omega_1$ , несмотря на значительное снижение НОП, как это видно из табл. 16, остается стабильной. Впрочем, материал, лежащий в основе табл. 16, настолько разнороден, что делать в данном случае ответственный вывод никак нельзя.

<sup>1</sup> Этот термин очень понравился («чрезвычайно удачный») О. А. Радченко, ошибочно полагавшей, что он принадлежит С. Г. Неручеву.

В итоге изучения ОВ современных и ископаемых (четвертичных и плиоценовых) отложений Каспия В. В. Вебер пришел к выводу, что в ОВ глинистых и алевритовых осадков в восстановительной обстановке имеет место параллелизм в возрастании величины  $\beta$  и содержания  $C_\alpha$  (содержание углерода в составе битумоида), т. е. увеличение степени восстановленности битумоида.

Мы детально рассмотрели все имеющее отношение к этому выводу В. В. Вебера и убедились, что там, где отмечается четко выраженная сопряженность в увеличении  $\beta$  и  $C_\alpha$  (или  $\omega_1$ ), как это имеет место в приводимых В. В. Вебером примерах для продуктивной толщи, так это явление оказалось следствием увеличения содержания... примеси аллотонного битумоида, т. е. нефти.

Дисперсные битумоиды, широко распространенные в осадочных горных породах, живут одной жизнью с ними; они подвергаются выветриванию вместе с вмещающими их породами, когда последние оказываются в зоне гипергенеза, или катагенеза, когда породы вовлекаются в глубокие недра земли.

По мере увеличения глубины захоронения вмещающих битумоиды пород и, следовательно, нарастания температуры и геостатического давления состав битумоидов закономерно меняется (табл. 17). Отчетливо

Таблица 17

Изменение в результате катагенеза состава дисперсного битумоида  $A + C$  (хлороформенного экстракта) в мезо-кайнозойских породах Кавказа (по В. А. Успенскому)

Номер анализа	Соотношения спиртобензольного и хлороформенного экстрактов *	С	Элементарный состав				Число данных
			Н	N + S + O	C/H	$\frac{C}{N + S + O}$	
1	4,8:1	79,11	12,24	8,65	6,48	9,15	8
2	3,4:1	80,23	11,12	8,65	7,14	9,28	11
3	0,7:1	81,86	11,30	6,84	7,24	11,97	5
4	0,8:1	84,08	9,83	6,09	8,55	13,81	5

\* Спиртобензольная вытяжка производилась после извлечения хлороформенной. Такой битумоид Н. Б. Вассоевич обозначает ДСББ.

возрастают величины отношений  $C/H$  и особенно  $\frac{C}{N+S+O}$  за счет обеднения битумоидов азотом, серой и кислородом. Увеличивается относительное количество хлороформенной вытяжки за счет спиртобензольной (извлекаемой после хлороформенной). Это объясняется переходом кислых компонентов спиртобензольного экстракта частично в более нейтральные и более низкомолекулярные соединения, способные извлекаться хлороформом, а частично — в нерастворимые твердые вещества.

Аналогичные изменения при катагенезе претерпевают битумоиды углей. О. А. Радченко и А. Г. Савиных установили, что при «метаморфизме» углей убывание выхода битумоидов сопровождается повышением содержания в них масляных компонентов.

Одиннадцатая закономерность: *увеличение степени восстановленности битумоидов по мере усиления катагенеза* (при условии относительно незначительной эмиграции углеводородов из пород).

При нормальном развитии катагенеза, т. е. при продолжающемся опускании отложений, наступает такой период, когда резко усиливается битуминизация ОВ, во многом за счет полимерлипоидных компонентов («пиробитумов»); образуется много УВ, причем впервые за всю предыдущую историю ОВ *значительное количество низкомолекулярных УВ*, тех, которые составляют основу бензиновой и керосиновой фракций нефтей. Все это делает битумоиды более миграционноспособными, мигрантными.

Одновременно снижается сорбционная емкость материнских пород, обычно усиливается дегидратация глин и начинается эмиграция микро нефти, в составе которой преобладают, естественно, УВ. Все эти явления в своей совокупности составляют то, что получило наименование *главной фазы нефтеобразования*.

В зоне ее действия (*главная зона нефтеобразования*) обычно (но не всегда) наряду с появлением примазок миграционных битумоидов (по существу — это уже созревшая нефть), именуемых обычно паравтохтонными, отмечается изменение состава автохтонных, теперь уже *остаточных* битумоидов.

Естественно, что эмиграция микро нефти из синбитумоида обуславливает изменение состава остаточной его части. Остаточный битумоид должен отличаться от домиграционного и тем более от эмигрировавшего. В 1955 г. автор писал по этому поводу следующее: «Можно ожидать, что зрелые нефтематеринские отложения должны отличаться от юных и по характеру битуминозных веществ, рассеянных в материнских породах. В самом деле, глинистые породы, уже отдавшие часть своей микро нефти в коллекторы, должны содержать битуминозные вещества, несколько отличные от тех, которые характеризуют еще не дозревшие нефтематеринские глины, сохранившие в себе всю микро нефть. В первом случае мы будем иметь дело с остаточными типами битумоидов и микро нефти, во втором — с начальными. Несомненно также, что битуминозные вещества при дозревании нефтематеринских отложений не могут избежать воздействия фактора катагенеза и должны претерпеть какие-то превращения» (Вассоевич, 1955в, стр. 363).

Позже к той же мысли пришел и наш лидер в области генетической битуминологии — В. А. Успенский. Так, например, он писал, что при возможности удаления на определенных стадиях метаморфизма некоторой части нейтральных компонентов битумоида в коллектор в соотношении фракций группового состава должны происходить сдвиги в сторону относительного возрастания роли кислых компонентов. Эти сдвиги выражают тенденцию, обратную той, которая соответствует нормальным закономерностям метаморфического изменения органического вещества, в силу чего они должны оказывать замедляющее действие на ход основной закономерности.

Обоснованию реальности этого процесса и определению его примерного масштаба посвящен ряд работ С. Г. Неручева, начиная с его книги «Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти», вышедшей в свет в 1962 г. С. Г. Неручев стремился установить сдвиг в составе остаточных битумоидов, показать, что происходит их «покисление». В нескольких случаях ему это удалось показать, хотя и с некоторой натяжкой. В других случаях желаемое было принято за достигнутое. Вскоре идею С. Г. Неручева стал развивать А. Э. Конторович.

В 1962 г. автор данной статьи предложил назвать явление уменьшения величины  $\beta$  и «покисление» битумоида с определенных глубин закономерностью Успенского — Неручева<sup>1</sup>. Эта важная двенадцатая закономерность по нашему, далеко не полному счету может быть в настоящее время сформулирована следующим образом: *в зоне интенсивного проявления главной фазы нефтеобразования и в более глубокой зоне, где ГФН уже завершается, в тех случаях, когда эмиграция микро нефти (нефти) превышает ее новообразование, происходит снижение содержания остаточного, автохтонного битумоида (в процентах как на*

<sup>1</sup> Это зафиксировано в одном из разделов коллективного труда о работах по генезису нефти во ВНИГРИ (1963 г.). Позже А. Э. Конторович, не зная об этом, сообщил в одной из своих работ (1970, стр. 27), что Д. И. Дробот и он предложили назвать то же явление закономерностью С. Г. Неручева. Однако в силу отмеченного приоритета справедливо именовать ее закономерностью Успенского — Неручева.

породу, так и на ОВ) и повышение в его групповом составе содержания асфальтово-смолистых компонентов, а в элементарном — гетероэлементов («поокисление» битумоида).

С. Г. Неручев решил использовать изменение в составе битумоида (в основном он опирался на данные о хлороформном экстракте — ХБ) для определения по уравнениям материального баланса количества битумоида (микронефти), эмигрировавшего из органического вещества, т. е. коэффициент нефтеотдачи материнских пород. При этом он исходил из допущения, что до отдачи микронефти автохтонный битумоид нефтепроизводящих отложений имел примерно такой же состав, что и автохтонный битумоид отложений, не продуцировавших нефти, но находящихся примерно на той же стадии катагенеза, и что можно располагать данными о составе как такого рода автохтонного битумоида, так и эмигрировавшей микронефти. Такие расчеты, важные для определения прогнозных запасов нефти, проводились сначала С. Г. Неручевым, а затем и А. Э. Конторовичем. Следует, однако, отметить, что тогда еще далеко не все было ясно в отношении возможных масштабов новообразования ХБ и входящих в его состав УВ. Понятие о главной фазе нефтеобразования, когда содержание ХБ и УВ возрастает в несколько раз (иногда в несколько десятков раз!), еще не выкристаллизовалось; роль при этом небитумоидных компонентов ОВ была неясна и некоторыми видными битуминологами оспаривалась.

Поэтому задача казалась простой. В действительности, конечно, все обстоит сложнее и требует большей осторожности. В частности, не так легко найти породы с автохтонным битумоидом, хотя и находящимся «примерно на той же стадии катагенеза» [что и битумоид, продуцировавший микронефть (нефть)], но почему-то не генерировавшим ее. Только в особых случаях (например, при наличии битуминологических данных для разных частей разреза очень мощных пластов нефтематеринских глин, лишенных песчаных прослоев, можно, и то сугубо ориентировочно, пользоваться «материальным балансом», предложенным С. Г. Неручевым.

Впрочем, в настоящее время имеются другие более надежные методы определения и нефтематеринского потенциала пород и степени реализации ими этого потенциала.

### Закономерности, связанные с распространением углеводородов микронефти и микрогаза

Первые единичные находки УВ в современных осадках были сделаны в 30-х годах (Траск, К. Ф. Родионова) и в начале 40-х (Зобелл, Хазе). В настоящее же время благодаря исследованиям А. И. Горской, В. В. Вебера, О. К. Бордовского, Смита, Стивенса, Свайна, Ханта, Эмери, Шимада и др. получены данные о содержании и составе УВ в илах различных озер, морей и океанов. Общее число анализов УВ составляет  $n \cdot 10^3$ . Все это позволило установить ряд закономерностей, связывающих УВ (через битумоиды) с ОВ в целом, а через него — с фациально-литологическими типами осадков.

При прочих равных условиях, содержание УВ в осадке ( $\mu_4$ )<sup>1</sup> тем

<sup>1</sup> При характеристике УВ применяются четыре коэффициента —  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  и  $\mu_4$ , последовательно отвечающие содержанию УВ в масляной фракции битумоидов, в битумоиде, в ОВ и в осадке (или породе). Эти углеводородные коэффициенты были введены Н. Б. Вассоевичем. Информация об этом была опубликована в докладе Н. Б. Вассоевича и С. Г. Неручева на Международном геологическом конгрессе в Индии (1964 г.). Это осталось незамеченным К. Ф. Родионовой, которая позже ввела свой «углеводородный коэффициент» (единственный), отвечающий нашему  $\mu_3$ .

больше, чем больше в нем ОВ. Количество же ОВ в субаквальных отложениях находится в прямой зависимости от содержания в них тонких, особенно глинистых частиц ( $<0,01$  мм). В глинистых алевритах, например, содержание ОВ близко к его содержанию в алевритистых глинах.

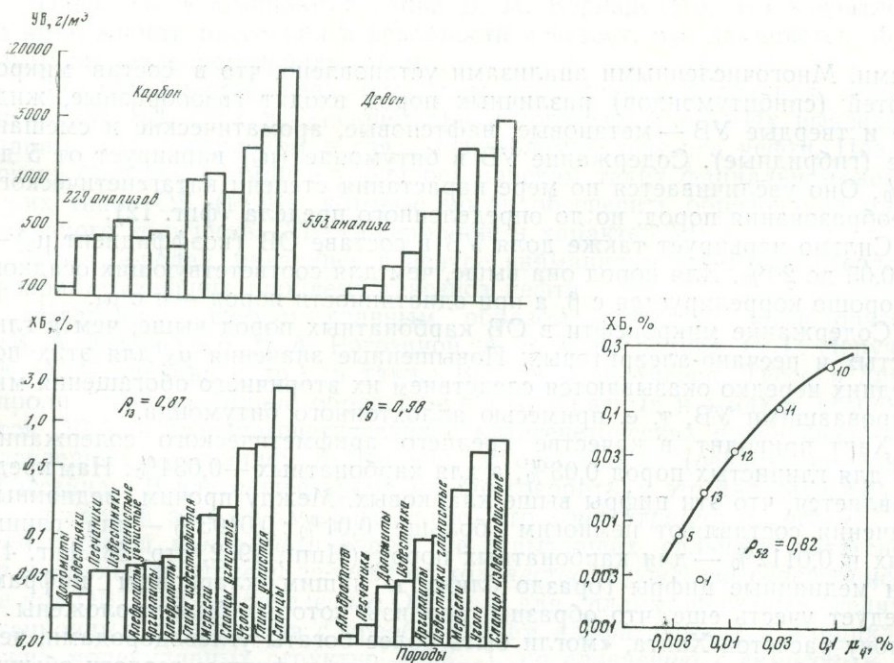
В однородных осадках содержание УВ микронепти пропорционально содержанию битумоида, а его тем больше, чем более сапропелевый и менее гумусовый характер имеет ОВ (фиг. 10, 11).

Доля микронепти в составе ОВ (о которой можно судить по коэффициенту  $\mu_3$ ), обычно хорошо коррелирующаяся с содержанием битумоида в ОВ (коэффициент  $\beta$ ), заметно варьирует. Коэффициент  $\mu_3$  для алевритовых и глинистых илов Каспийского моря колеблется от 0,15 до 2,6%, а Черного моря — от 0,18 до 0,75%; для таких же илов Мексиканского залива — от 0,2 до 2,4%; для сходных осадков оз. Севан — от 0,08 до 0,4%.

Еще сильнее варьирует содержание микронепти в осадках. Содержание входящих в ее состав УВ (коэффициент  $\mu_4$ ) может достигать 0,1% от веса сухого осадка. Обычно же оно не больше 0,03% (Каспийское, Черное, Охотское и другие моря).

В составе юных микронептей в связи с преобладанием среди морских и озерных осадков сапропелевой органики главную роль обычно играют метаново-нафтеновые УВ. Примесь гумусового ОВ обычно обуславливает увеличение содержания ароматических УВ.

Микронепть ископаемых осадков (пород) наследуется от юных осадков с теми или иными преобразованиями и пополняется новообразова-

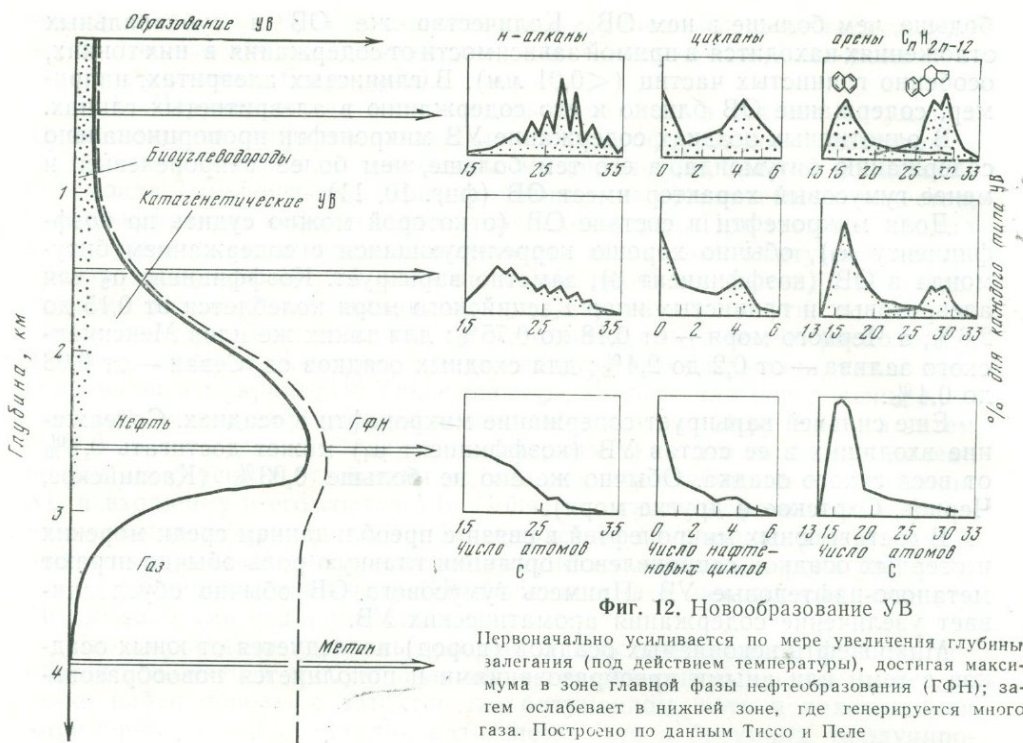


Фиг. 10. Диаграммы, иллюстрирующие сильную связь ( $\rho$  — коэффициент ранговой корреляции, по Спирмену) между содержанием в породах ХВ и УВ

Построено по данным К. Ф. Родионовой (1967) для Волго-Уральской нефтеносной области

Фиг. 11. Тесная связь между содержанием в породах ХВ и углеводородов ( $\mu_4$ )

Мезозойские и кайнозойские пелитовые (глинистые и карбонатные) породы, 52 образца. Северный Кавказ. Коллекция Н. Б. Вассоевича. Анализы выполнены во ВНИГРИ. Цифры на кривой — число данных



Фиг. 12. Новообразование УВ

Первоначально усиливается по мере увеличения глубины залегания (под действием температуры), достигая максимума в зоне главной фазы нефтеобразования (ГФН); затем ослабевает в нижней зоне, где генерируется много газа. Построено по данным Тиссо и Пеле

ниями. Многочисленными анализами установлено, что в состав микро-нефтей (синбитумоидов) различных пород входят газообразные, жидкие и твердые УВ — метановые, нафтеновые, ароматические и смешанные (гибридные). Содержание УВ в битумоиде ( $\mu_2$ ) варьирует от 5 до 55%. Оно увеличивается по мере нарастания степени катагенетического преобразования пород, но до определенного предела (фиг. 12).

Сильно варьирует также доля УВ в составе ОВ (коэффициент  $\mu_3$ ) — от 0,05 до 20%. Для пород она выше, чем для соответствующих осадков, и хорошо коррелируется с  $\beta$ , а при однотипности пород — и с  $\mu_4$ .

Содержание микро-нефти в ОВ карбонатных пород выше, чем в глинистых и песчано-алевритовых. Повышенные значения  $\mu_3$  для этих последних нередко оказываются следствием их вторичного обогащения мигрировавшими УВ, т. е. примесью аллохтонного битумоида.

Хант приводит в качестве среднего арифметического содержания УВ для глинистых пород 0,03%, а для карбонатных — 0,034%. Нам представляется, что эти цифры выше кларковых. Между прочим, медианные значения составляют немногим больше 0,01% : 0,0103% — для глинистых и 0,0112% — для карбонатных пород (Hunt, 1962, стр. 58, фиг. 4). Эти медианные цифры гораздо ближе к нашим кларковым цифрам. Следует учесть еще, что образцы, анализы которых были положены в основу расчетов Ханта, «могли быть более богаты углеводородами, чем в общем осадочные породы мира, потому что нефтяные геологи обычно работают в наиболее нефтеносных разрезах бассейнов и склонны отбирать для анализа наиболее темные образцы пород» (там же, 1962, стр. 63).

В некоторых толщах обычно расцениваемых как нефтематеринские, содержание микро-нефти достигает десятых долей процента. Так, в аргиллитах баженовской пачки ( $J_3-K_1vlg$ ) Западно-Сибирской низменности оно доходит до 0,7%, в мергелях доманика ( $D_3$ ) Волго-Уральской

области — до 0,65%, в глинистых породах свиты вудфорд ( $C_1$ ) в штате Оклахома — до 0,40% и т. д. Общее содержание микронепти в континентальном секторе стратисферы составляет не менее  $2 \cdot 10^{14}$  т. Общая масса нефти в том же секторе вряд ли превышает  $n \cdot 10^{12}$  т.

Изложенные факты свидетельствуют о существовании определенных закономерностей в распространении УВ в пело- и стратисфере и их связи с ОБ и его компонентами.

Важнейшей закономерностью, о которой можно сказать, что на ней уже более полувека базируется органическая, или, если быть точнее, *осадочно-миграционная теория происхождения нефти*, является широкое распространение, можно сказать повсеместность, УВ в современных и особенно в ископаемых осадках.

Эту тринадцатую закономерность можно сформулировать следующим образом: *в составе битуминозных компонентов ОБ почв, осадков и осадочных пород (за исключением сильно выветрелых или претерпевших интенсивный катагенез и тем более метаморфизованных) всегда имеются УВ, содержание и характер которых определяется, во-первых, фациально-генетическим типом ОБ (седикахитов —  $СК_{ал}$ ,  $СК_{ар}$  и т. д.), а во-вторых, степенью его катагенетической измененности*. Учитывая широкое распространение ОБ, можно без преувеличения сказать, что *пело-, пело- и стратисфера пронизаны УВ*, кларковое содержание которых (без газообразных) для осадочных пород определяется  $400 \text{ г/м}^3$ , а общая масса автохтонных (аутигенных) паравтохтонных и аллохтонных дисперсных жидких и твердых УВ в осадочной оболочке Земли (даже если исключить подземные воды) оказывается равной  $n \cdot 10^{14}$  т. Это на два порядка больше массы УВ, сконцентрированных в залежах.

Невольно вспоминаются слова В. И. Вернадского, что впечатление о ничтожности рассеяния в реальности исчезает; оно заменяется обратным: впечатлением грандиозности.

Закономерностей, связанных с распределением в осадках, породах и почвах УВ, с их изменением при литогенезе, много. Их выяснением занимались в основном в связи с проблемой генезиса нефти. Поэтому очень большое внимание уделялось поискам таких фациально-генетических типов ОБ (РОВ), которые могли обеспечить образование максимального количества УВ. Содержание и характер УВ в осадках, и особенно в породах, оказались в центре внимания геохимиков и геологов, разрабатывающих проблему генезиса нефти.

Благодаря успехам главным образом советских исследователей (В. А. Успенского, Е. А. Рогозиной, А. Э. Конторовича, С. Г. Неручева, К. А. Черникова и др.), а также Вельте, Мак-Айвера, Тиссо и других пролит свет на баланс образования газообразных и жидких компонентов ОБ при его диагенетических и катагенетических изменениях, обусловленных опусканием отложений в осадочных (осадочнопородных) бассейнах. В настоящее время можно говорить, и это является четырнадцатой закономерностью, что *концентрация и состав УВ в автохтонной микронепти пород (не испытавших сильного катагенеза) в наибольшей степени зависят от количества и качества содержащегося в них ОБ. Для сапропелевого ОБ (т. е. для планктоногенных седиментационных кахигенитов с преобладанием алифатических и алициклических молекулярных структур —  $СК_{ал}$ ), по сравнению с гумусовым примечательно, во-первых, значительно большее (на порядок) общее содержание (большой потенциал генерации) УВ; во-вторых, среди них резко преобладают алкановые и циклановые (и гибридные); в-третьих, меньше твердых «парафинов» (повышенное их содержание объясняется нередко обогащенностью гумусового ОБ восками, спорополненным, кутиколой и т. п.); в-четвертых, беднее и менее разнообразен спектр конденсированных полициклических аренов.*

Черт различия достаточно много, однако надо учитывать, что в природе чисто гумусовое РОВ (ДСК<sub>ар</sub>) встречается не так часто, как смешанное — ДСК<sub>ал-ар</sub> и особенно ДСК<sub>ар-ал</sub>.

Как ни отличаются друг от друга крайние типы микронейфтей, но эти различия слабей, чем различия в составе нефтей в залежах. Во многом это объясняется тем, что нефти нередко претерпевают существенные изменения под влиянием гипергенетических факторов.

Если ориентироваться, с одной стороны, на нефти, наиболее близкие к первичным, т. е. не испытывавшие совсем или испытывавшие только минимум вторичных изменений (такие нефти часто располагаются в верхней части зоны катагенеза), а с другой — на наиболее распространенный тип микронейфтей, то можно сформулировать еще одну важную для осадочно-миграционной теории образования нефти и ниспровергающую фантастические догадки неоргаников пятнадцатую закономерность: *между содержащимися в породах сингенетичными им микронейфтями и нефтями («макронейфтями») в залежах существуют определенные черты сходства, усиливающиеся по мере развития литогенеза — от раннего диогенеза до середины мезокатагенеза, до завершения главной фазы нефтеобразования (ГФН), т. е. до подэтапов, отвечающих углям марок Ж и К.*

Это сходство для десорбирующей микронейфтей переходит почти в тождество, так как нефть (макронейфть) рождается именно за счет созревшей и эмигрировавшей микронейфтей. Оставшаяся в материнской породе остаточная микронейфть после ухода эмигрировавшей, наоборот, приобретает черты отличия от нефти, скопившейся в залежах, усиливающиеся по мере увеличения доли эмигрировавшей нефти.

Ниже перечисляются элементы сходства, а за ними (в меньшей мере) некоторые черты различия между составом созревающей микронейфтей (из глинистых пород верхней зоны мезокатагенеза), с одной стороны, и составом нефти из залежи, не подвергшейся заметным вторичным гипергенетическим или катагенетическим изменениям, — с другой. Сравнение ведется с максимально возможным соблюдением принципа *ceteris paribus*.

1. Общими для микро- и макронейфтей являются все основные классы УВ в близких количественных соотношениях.

Эти соотношения УВ в нефтях и микронейфтях вполне закономерны, но и те и другие представляют собой термодинамически неравновесные смеси, открытые системы. Поэтому порочны все примитивные попытки определения температуры образования нефти по соотношению изомерных пар УВ (такие ошибки допустили С. И. Миронов, Г. Д. Гальперин, Ю. А. Колбановский, Г. Е. Бойко, Э. Б. Чекалюк и некоторые другие «неорганики»).

Очень сходны распределения по температурным фракциям (от 200°С и выше) трех условно выделяемых классов УВ: алканов (Ал), цикланов (Ц) и аренов (Ар). Нередко и в микро- и в макронейфтях алканов и цикланов больше аренов в 3—5 раз. Вообще же в отдельных случаях отмечаются значительные отклонения.

Элементы различия: в микронейфтей несколько больше УВ, легче сорбируемых материнской породой, в частности больше аренов и цикланов. В нефти отсутствуют непредельные углеводороды; они фиксируются порой в незначительном количестве в низкомолекулярной части микронейфтей.

2. Содержатся все *n*-алканы от С<sub>1</sub> до С<sub>40</sub> и выше в сходных соотношениях; их содержание по мере увеличения молекулярного веса начиная с С<sub>5</sub>—С<sub>10</sub> обычно равномерно снижается. Соотношение между нечетными и четными (НЧ/Ч) близко к единице и для нефтей обычно меньше 1,15. Величина отношения содержания *n*-гептана к *n*-гексану близка

к 1 (бывает  $< 1$ ), но в общем сохраняется во всех нефтях и многих микронефтях.

Элементы различия: в микронефти величина НЧ/С бывает больше, достигая 1,5—2, но снижается до 1,2—1,1 по мере ее созревания.

3. Легкие ( $C_5—C_7$ ) нормальные алканы и изоалканы однотипно распределены. Присутствуют все возможные изомеры как с одним, так и с двумя третичными атомами С. Среди изоалканов  $C_5—C_7$  молекул с одним третичным атомом С в несколько раз (4—12) больше, чем с двумя, и совсем мало, или даже вообще нет, с четвертичным атомом С.

4. Одни и те же изопреноидные УВ — от  $C_{10}$  до  $C_{25}$ , в том числе фитан ( $C_{20}$ ), пристан ( $C_{19}$ ), норпристан ( $C_{18}$ ); в меньшем количестве фарнезан ( $C_{15}$ ) и др.

Элементы различия: по мере созревания микронефти снижается содержание фитана, но пропорционально увеличивается доля изопреноидов  $C_{19}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{16}$  и др.

5. Большое сходство в составе цикланов с 1,2,3,4,5 и 6 циклами, установленное для фракций с температурой кипения от 325 до 470°С. Максимум приходится на четырехкольчатые УВ, особенно в наиболее высокотемпературной фракции. Скорее всего они являются производными стероидов (см. пункт 11). Уже давно установлены и в нефтях и в микронефтях одни и те же моноциклические цикланы от  $C_{12}H_{24}$  до  $C_{24}H_{48}$ , а также бициклические —  $C_{25}H_{48}$  и  $C_{26}H_{50}$ .

6. В составе легких цикланов ( $C_6—C_7$ ) выдерживается ряд закономерностей. Метилциклогексана обычно в 2—5 раз больше циклогексана. Циклопентаны представлены всеми возможными изомерами. Преобладают деметилциклопентаны; за ними следует метилциклопентан и уже потом циклопентан (его обычно в 3—7 раз меньше метилциклопентанов).

В микронефтях коэффициент циклогексаны/циклопентаны иногда больше, чем в нефтях.

7. Среди аренов резко преобладают моноциклические; затем в убывающем порядке идут би-, три-, тетра- и пентациклические. Много общих индивидуальных УВ — от бензола и его гомологов, нафталина и его гомологов до хризена, перилена и 1,12-бензперилена. Знаменательно резкое преобладание фенантронов над антраценами.

8. Среди низкомолекулярных аренов ( $C_6—C_7$ ) в нефтях всегда больше всего ксилолов (сумма трех изомеров); на втором месте толуол, на третьем — бензол, которого обычно в 3—9 раз меньше толуола. В микронефтях имеются все эти арены, по-видимому, в тех же соотношениях, но бензола и толуола относительно других УВ от  $C_5$  до  $C_7$  гораздо больше.

9. Близки по свойствам УВ, выделенные из циклано-алкановой фракции. В усредненной молекуле число атомов С 20—35; на циклановые кольца приходится 12—35%. Молекулярный вес 310—450. Отношение  $C_{ал}/C_{ц} = 2—7$ .

10. Сходны УВ гибридного строения, в частности с одним ароматическим и одним или двумя пятичленными и шестичленными циклами и относительно короткими боковыми цепями; идентифицированы тетралин и его производные, а также производные нафтацена, циклоалкилнафталина, циклоалкилфенантрена и ряда других, рассматриваемых особо.

11. Среди гибридных УВ выделяется своеобразием строения ряд найденных недавно соединений, явно унаследованных от стероидов (биологически важной и весьма широко распространенной во всех организмах группы), в основе молекулярной структуры которых лежит гидрированный скелет циклопентано-фенантрена. К числу таких биологически (биохимически) меченных структур, хемофоссилий, или биосем, относятся

найденные в нефтях и микронфтях углеводород Дильса (3-метил-1,2-циклопентанофенантрен) и др. В микронфтях найдены стераны  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  и  $C_{29}$ .

12. Встречены соединения с оригинальной молекулярной структурой, характерные для растений: метил- и бензфлуорены. В нефтях найдено уже семь флуоренов, в микронфтях пока меньше.

13. Сходство в соотношении выделенных из нефтей и юных микронфтей ряда УВ разных гомологических рядов без точного их опознания доказано методами молекулярной масс-спектрометрии для многих классов УВ, в частности для четырехциклических (совпадают максимумы на  $C_{29}$  и минимумы на  $C_{26}$ ) и для пяти циклических цикланов (совпадают главные максимумы на  $C_{29}$  и минимумы на  $C_{27}$ ).

14. Десятками исследований (в СССР, США и других странах) спектров поглощений (как в видимой, так и в инфракрасной и ультрафиолетовой областях) отнотипных фракций микро- и макронфтей доказано обычно значительное сходство их химической структуры.

15. Весьма примечательны тождественность знака оптической активности и аналогичный характер ее распределения по фракциям с различным молекулярным весом как для многих нефтей, так и для изученных пока некоторых микронфтей, у которых оптическая активность обычно выше. Нефтями она утрачивается при усилении «метаморфизма» (катагенеза). Наоборот, в зоне гипергенеза отмечается усиление оптической активности нефтей за счет бактериальных новообразований (метаболизм).

16. Взаимосвязь между соответствующими парами нефтей и микронфтей (битумоидов) в отношении содержания сернистых соединений и изотопного состава S. В этом отношении ценный вклад внесли Н. А. Еременко и Р. И. Панкиной. Н. А. Еременко вообще относится к числу пионеров в области сравнения состава микронфтей (битумоидов) и нефтей.

17. Общность состава зольных элементов нефтей и микронфтей (битумоидов) в определенных толщах. Например, в битумоиде («масле») олигоцен-эоценовых глинистых пород северных отрогов Карпат, как и в нефтях в тех же отложениях, общими являются Co, Sp, Sg и Mo. По другим элементам и их соотношениям Л. А. Гуляевой доказано генетическое родство вторичных битумоидов, возникших из нефти, и микронфти (первичного битумоида) в мезозойских отложениях одной из впадин Забайкалья (отсутствие V, близкие величины отношений Al/Fe и Ni/Zn).

С. А. Алексинной путем сравнения состава микроэлементов в нефтях и микронфтях различных районов СССР удалось выявить материнские породы для некоторых нефтей в палеозойских и мезозойских отложениях. Эти, как и многие другие факты, упорно игнорируются «неорганиками», терпящими фиаско на каждом шагу.

*Газовая фаза* РОВ, т. е. дисперсных седиментационных кахигенигов — ДСК, изучалась в меньшей степени, чем твердая и жидкая. Лет 15 назад газы, содержащиеся в глинистых породах, стали изучать во ВНИГРИ под руководством Е. А. Рогозиной. Главным объектом исследования первоначально были юрские и нижнемеловые аргиллиты из Западно-Сибирского нефтегазоносного мегабассейна.

Была установлена зависимость состава углеводородных газов от типа РОВ. Гумусовое ОВ, связанное с высшими растениями, в отличие от сапропелевого, т. е. планктоногенного, генерирует почти один метан и немного этана; сапропелевое же ОВ является источником также  $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$ .

Зависимость состава газовой фазы ОВ от его типа хорошо выявляется по изменению параметра, представляющего собой отношение содержания этана к суммарному содержанию остальных тяжелых углеводородных газов ( $C_3$ ,  $C_4$  и  $C_5$ ): 1) для класса собственно сапропелитов (сапритов, или СК<sub>ал</sub>) коэффициент Рогозиной (R) в среднем равен 0,21;

2) для класса гумито-сапропелитов, или  $СК_{ар-ал}$ ,  $R=0,47$ ; 3) для класса сапропелито-гумитов (сапрогумитов), или  $СК_{ал-ар}$ ,  $R=0,82$ ; 4) для класса гумолитов ( $СК_{ар}$ ), представленных углями Донбасса, это отношение, рассчитанное по данным Б. Н. Касенко и Г. Г. Янковской, оказалось равным 1,7.

Конечно, газовая фаза ОВ, как и все его компоненты, зависит не только от фашиально-генетического типа органики, но и от степени ее катагенетической измененности. *Эти две основные координаты, в системе которых всегда следует рассматривать все, что касается ОВ.*

Если не входить в подробности и рассматривать явление в несколько упрощенном виде, то можно так кратко сформулировать пятнадцатую закономерность, или, как ее можно назвать в честь первооткрывателя, закономерность Е. А. Рогозиной: *основным углеводородным компонентом газовой фазы ОВ пород является метан; его количество, как и наличие тех или иных гомологов метана зависят от типа ОВ. При прочих равных условиях ОВ гумусового типа генерирует главным образом метан, т. е. сухой газ; из гомологов метана примечателен этан. ОВ сапропелевого типа является источником значительного количества пропана, бутана и пентана, т. е. жирных газов.*

Уточнение условий газообразования имеет большое научное и практическое значение. Многое остается еще неясным. Можно напомнить, что по вопросу о генетической природе углеводородных газов (в основном  $СН_4$ ), образующих наиболее мощные, уникальные в прямом смысле этого слова скопления на севере Тюменской области, существует несколько взаимоисключающих точек зрения. Одни считают этот газ... биогенным; другие — абиогенным катагенетическим, образованным за счет деструкции «угольной органики» в отложениях, как вмещающих газовые залежи, так и непосредственно их подстилающих; третьи — результатом деструкции нефти, связанной с более древними породами, оказавшимися в зоне повышенной температуры.

Интересны недавно опубликованные данные А. Э. Конторовича (1970). Его выводы требуют, однако, проверки. Это касается, в частности, утверждения, что в случае сапропелевого ОВ ( $СК_{ал}$ ) максимум газообразования, судя по «газовому фактору» отжимаемых из глин вод, приходится на ранний катагенез (протокатагенез, подэтап, отвечающий углям марок  $B_2$  —  $B_3$ ), а минимум — на начало среднего (угли марки Д); для гумусового же ОВ ( $СК_{ар}$ ) картина получается обратной (зеркальной): максимум газового фактора падает как раз на подэтап Д, а минимум — на Г и Ж. И это удивительное различие усиливается, становится более контрастным при увеличении содержания ОВ в породе. Все эти выводы, к сожалению, не обоснованы достаточным фактическим материалом, а в приводимых таблицах отмечаются противоречия. Достаточно сказать, что в таблице «Химическая классификация РОВ (Конторович, 1970, стр. 13) не отмечено никаких сдвигов в содержании Н в элементарном составе ни керогена (в действительности — дебитуминированного керогена), ни битумоида от подэтапа Б до подэтапа Ж. На всех этих подэтапах катагенеза (Б, Д, Г и Ж) в керогене содержание Н составит 4,5—4,8% для сапрогумитов ( $СК_{ал-ар}$ ) и 7,2—8% для сапропелитов ( $СК_{ал}$ ), а в хлороформенном битумоиде соответственно — 8—10 и 9—11%, хотя величина  $\beta$  растет (за счет чего?) для  $СК_{ал-ар}$  с 1—2 до 7—9%, а для  $СК_{ал}$  — с 2—5 до 11—12%.

Как уже отмечалось, перечисленными закономерностями отнюдь не исчерпываются даже уже выявленные зависимости ОВ и его компонентов от условий отложения осадков, их типа, характера диагенеза и степени последующих катагенетических преобразований. Многое еще будет существенно уточнено, а многое вообще впервые открыто. Из нашего обзора выпало все касающееся изотопии углерода и серы, хотя то, что уже

установлено, представляет огромный интерес, так как позволяет решать важные в научном и практическом отношении задачи. Об этом с несомненностью свидетельствуют богатые фактическими материалами и выводами труды Э. М. Галимова, Н. А. Еременко, В. С. Лебедева, Р. Г. Паниной, Ф. В. Чухрова и др.

Органическая геохимия, а вместе с ней и сопряженный раздел литологии в настоящее время поднимаются на новую ступень в связи с расширяющимся познанием вещества на молекулярном уровне.

Совсем недавно родившаяся палеобиохимия и сопряженная с нею молекулярная палеонтология открыли в ОВ осадков самого различного возраста, вплоть до самых древних, весьма своеобразные молекулярные структуры, безусловно представляющие собой фрагменты биохимических компонентов живого вещества. Это настоящие *хемифоссилии* — вещественные, химические следы жизни. Многие из них сами по себе или благодаря определенным соотношениям (например, весьма информативна величина отношения нечетных *n*-алканов к четным) являются важным источником сведений и о времени появления жизни на Земле, и о подтипах и классах организмов, населявших тот или иной водоём, и т. п.

Так, благодаря нахождению в отложениях, насчитывающих более 3 млрд. лет, ряда углеводов, характерных для липоидов низших водорослей и для бактерий, в частности *n*-гептадекана —  $C_{17}H_{36}$  (в повышенном количестве), изопреноидов пристана —  $C_{19}$  и фитана —  $C_{20}$  (их источник естественно видеть в фитольном «хвосте» хлорофиллов и родственных им пигментов) и др., было установлено, что жизнь на нашей планете существовала уже 3,5—3,6 млрд. лет тому назад. Так как алкан *n*- $C_{17}$  является преобладающим компонентом в углеводородной фракции липидов (и липоидов) именно фотосинтезирующих микроорганизмов (но не характерен для нефотосинтезирующих бактерий), то очевидно, что уже в те далекие времена на нашей планете осуществлялся фотосинтез.

Интересно, что распределение *n*-алканов с различным числом атомов углерода в молекуле в водорослях и бактериях отличается от распределения тех же *n*-алканов в высших растениях, для которых характерны *n*-алканы ряда  $C_{23}$  —  $C_{35}$ . Поэтому преобладание в углеводородной фракции битумоидов, извлеченных из каких-либо осадочных пород, *n*-алканов  $C_{29}$  и  $C_{31}$  может указывать на высшие растения как на один из источников ОВ в этих породах.

Выяснилось также, что разветвленные УВ  $C_{18}$  характерны для синезеленых водорослей, но отсутствуют в составе липоидных компонентов зеленых водорослей и бактерий. Это позволило установить в ряде случаев, что ОВ в некоторых осадочных породах в какой-то мере связано с синезелеными водорослями.

И такого рода возможности уточнения характера организмов, исходных для углеродистого ОВ (керогена) в современных осадках и в осадках далекого прошлого, стали только-только выясняться. Не надо быть особенно большим оптимистом, чтобы ожидать от исторической биохимии, палеобиогеохимии вкупе в геохимией изотопов, литостадиальным анализом, палеогеотермикой и другими науками в ближайшие годы множества открытий большого научного и практического значения. Если же мы учтем огромные перспективы в отношении познания геологического прошлого, которые открывает перед нами изучение других химических элементов-органогенов — серы, азота, кислорода и водорода, то можно говорить о прямо-таки сказочных возможностях науки об ОВ в оболочках Земли, о кахигенитах в почвах, илах, осадочных породах и водах.

Но уже то, что достигнуто наукой, с успехом используется для практики, например для оценки перспективы новых земель и для подсчета скрытых в недрах прогнозных запасов нефти и т. п. В связи с этим нельзя не упомянуть о важных исследованиях коллектива ВНИГРИ (В. А. Ус-

пенский, В. Д. Наливкин, С. Г. Неручев, К. А. Черников и др.) и ученых Новосибирска (А. Э. Конторович, А. А. Трофимук, Ф. Г. Гулари, В. С. Вышемирский и др.). Обращают на себя внимание работы Французского института нефти (Тиссо и др.) по математическому моделированию УВ-образования в осадочных бассейнах.

Используя все эти достижения, можно было поднять развивавшееся И. О. Бродом плодотворное учение о нефтегазоносных бассейнах на новую, более высокую ступень и разработать наиболее эффективный для настоящего времени *историко-геолого-геохимический* метод оценки перспектив нефтегазоносности тех или иных территорий и акваторий. Сущность этого метода — выяснение истории нефтегазообразования как стадийного процесса, органически связанного с историей данного осадочного бассейна, в частности с геотермической. Осадочнопородные бассейны — порождение тектонических движений земной коры — основного фактора, управляющего, вместе с климатом, литогенезом. Нефть же — детище литогенеза.

### Литература<sup>1</sup>

- Акаев Б. А. Некоторые геохимические показатели нижнефораминиферовых отложений предгорного Дагестана.— Изв. высш. учебн. завед. Нефть и газ, 1964, № 6.
- Акрамходжаев А. М., Каримов А. К., Симоненко И. А., Саидходжаев Ш. Г. Нефтегазообразование и нефтегазоаккумуляция в Ферганской долине. Ташкент, «ФАН», 1966.
- Акрамходжаев А. М., Вассоевич Н. Б. Современное состояние проблемы нефтематеринских отложений терригенного типа.— В сб. «Состояние и задачи советской литологии», т. III. М., «Наука», 1970.
- Али-Заде А. А. О так называемых нефтематеринских свитах Азербайджана.— В сб. «Вопросы геологии, бурения и добычи нефти». Труды АЗНИИ, вып. X, 1960.
- Али-Заде А. А., Алиханов Э. Н., Шойхет П. А. Исследование условий преобразования органического вещества в современных осадках Южного Каспия (в аспекте происхождения нефти). М., «Недра», 1967.
- Аммосов И. И. Литология и нефтеносность.— В кн. «Петрография и парагенезис горючих ископаемых». М., «Наука», 1967.
- Аммосов И. И. Органическое вещество как показатель степени углефикации осадочных пород.— В кн. «Угленосные формации и угольные месторождения». М., «Наука», 1968.
- Аммосов И. И., Еремин И. В., Калмыков Г. С. Шкала антралификации.— В сб. «Проблемы геологии нефти». Труды ИГиРГИИ, вып. 2. М., «Недра», 1971.
- Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. Изд-во Харьковского ун-та, 1960.
- Архангельский А. Д. Условия образования нефти на Северном Кавказе. М.—Л., изд-во «Нефтяное хозяйство», 1927.
- Баженова Т. К. К методике диагностики генетических типов битумоидов.— Вестн. МГУ, серия 4, Геология, 1971, № 1.
- Баженова Т. К., Вожов В. И., Гулари Ф. Г., Иванов А. М., Кащенко С. А., Конторович А. Э., Левченко И. Г., Мельников В. Н., Фотиади Э. Э. Главные критерии перспективности нефтегазоносности запада Сибирской платформы.— В сб. «Проблемы нефтеносности Сибири». Новосибирск, «Наука», 1971.
- Баженова Т. К., Дробот Д. И., Золотов А. Н., Казаринов В. В., Кащенко С. А., Конторович А. Э., Маркова Л. Г., Розогина Е. А. Масштабы нефтегазообразования в палеозойских и мезозойских отложениях Сибирской платформы.— В кн. «Материалы по геохимии нефтегазоносных бассейнов Сибири». Труды СНИИГГИМС, вып. 95, 1970.
- Барташевич О. В. Геохимическая характеристика рассеянного органического вещества и битумов мезо-кайнозойских отложений центрального и северного районов Туркмении.— В сб. «Новые данные по геологии Туркменской ССР». М., Гостоптехиздат, 1963.
- Безруков П. Л. О распределении органического вещества в осадках Охотского моря.— Докл. АН СССР, 103, 1955, № 2.
- Безруков П. Л. Осадкообразование в северо-западной части Тихого океана.— В сб. «Морская геология». Междунар. геол. конгресс, XXI сессия. Докл. сов. геол. Проблема 10. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Бейкер Е. Г. Образование нефти путем скопления углеводородов осадков.— В кн. «Геохимический симпозиум при V Всемирном нефтяном конгрессе». М., Гостоптехиздат, 1960.

<sup>1</sup> В список включена основная литература по данной тематике.

- Белецкая С. Н.* Экспериментальное изучение механизма первичной миграции рассеянных битумоидов из осадочных пород в однофазном состоянии.— В сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.
- Белоусова В. Т.* К вопросу об изучении под микроскопом рассеянного в породах органического вещества.— Труды ВНИГРИ, новая серия, вып. 83, 1955, № 1.
- Блюмер Э.* Нефтяные месторождения. Основы геологии нефти. М.— Л., изд-во «Нефтяное хозяйство», 1929.
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П., Романкевич Е. А.* Органическое вещество взвесей и донных осадков морей и океанов.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Богоров В. Г.* О количестве вещества в живых организмах Мирового океана.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Бордовский О. К.* Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра», 1964.
- Брей Е. Е., Эванс Е. Д.* Распределение *n*-парафинов как ключ к распознаванию материнских отложений.— Симпозиум по химическим подходам к опознаванию материнских пород нефти. М., Гостоптехиздат, 1962.
- Брей Е. Е., Эванс Е. Д.* Углеводороды в нефтематеринских отложениях.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 1. М., «Недра», 1967.
- Бреннеман М. К., Смит П. В.* Химическое родство нефтей и органического вещества нефтематеринских пород.— В кн. «Распространение нефти». М., Гостоптехиздат, 1961.
- Брод И. О., Левинсон В. Г.* Происхождение нефти и нефтегазонакопление. М., Гостоптехиздат, 1955.
- Вассоевич Н. Б.* Основные стадии изменения осадка и породы (стадии литогенеза).— В кн. «Спутник полевого геолога-нефтяника», т. II. М., Гостоптехиздат, 1954.
- Вассоевич Н. Б.* О нефтематеринских отложениях Северо-Восточного Кавказа.— В сб. «Происхождение нефти». М., Гостоптехиздат, 1955а.
- Вассоевич Н. Б.* О происхождении нефти.— Труды ВНИГРИ, новая серия, вып. 83, 1955б, № 1.
- Вассоевич Н. Б.* Стадии развития нефтематеринских отложений терригенного типа.— В сб. «Происхождение нефти». М., Гостоптехиздат, 1955в.
- Вассоевич Н. Б.* Образование нефти в терригенных отложениях.— В сб. «Вопросы образования нефти». Труды ВНИГРИ, вып. 128, 1958.
- Вассоевич Н. Б.* Дисперсные битумы в осадочных горных породах.— В кн. «Геология нефти и газа», т. I. М., Гостоптехиздат, 1960а.
- Вассоевич Н. Б.* О некоторых ошибочных положениях неправильных вариантов органической теории происхождения нефти.— Труды ВНИГРИ, вып. 27, 1960б.
- Вассоевич Н. Б.* По поводу терминов «битумы», «битумогены» и «битумоиды».— Труды ВНИГРИ, вып. 163, 1960в, № 5.
- Вассоевич Н. Б.* О стадиях литогенеза нефтематеринских отложений терригенного типа.— В сб. «Вопросы литологии и минералогии осадочных пород». Баку, Изд-во АН АзССР, 1962.
- Вассоевич Н. Б.* Теория осадочно-миграционного происхождения нефти.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Вассоевич Н. Б.* Генетическая природа нефти в свете данных органической геохимии.— В сб. «Генезис нефти и газа». М., «Наука», 1968.
- Вассоевич Н. Б.* Вопросы происхождения нефти и газа.— В кн. «Геология и разведка нефтяных и газовых месторождений». М., «Недра», 1970.
- Вассоевич Н. Б.* Значение изучения органического вещества в современных и ископаемых осадках.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971а.
- Вассоевич Н. Б.* О некоторых терминах, связанных с изучением органического вещества осадков и осадочных горных пород.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971б.
- Вассоевич Н. Б.* Представления И. М. Губкина о стадийности нефтеобразования.— Изв. АН СССР, серия геол., 1971в, № 12.
- Вассоевич Н. Б., Высоцкий И. В., Гусева А. Н., Оленин В. Б.* Углеводороды в осадочной оболочке Земли.— Вестн. МГУ, серия геол., 1967, № 5.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Чернышев В. В.* Главная фаза нефтеобразования.— Вестн. МГУ, серия геол., 1969, № 6.
- Вассоевич Н. Б., Успенский В. А.* Геология нефти.— В кн. «Спутник полевого геолога-нефтяника», т. II. Л., Гостоптехиздат, 1954.
- Вебер В. В.* Проблема нефтеносности Донецкого бассейна. М., Гостоптехиздат, 1945.
- Вебер В. В.* Преобразование органического вещества.— В сб. «Накопление и преобразование органического вещества в современных морских осадках». М., Гостоптехиздат, 1956.
- Вебер В. В.* О времени образования нефтяных углеводородов.— Труды ВНИГРИ, вып. X, 1958.
- Вебер В. В.* К возможности образования нефти в осадках континентальных формаций.— Геология нефти и газа, 1962, № 2.
- Вельте Д. Х.* Генезис углеводородов в осадочных породах. Исследование термического

- разложения керогена и особенно образования *n*-алканов.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 2. М., «Недра», 1970.
- Вернадский В. И.* Очерки геохимии. ГОНТИ, 1927.
- Вернадский В. И.* Очерки геохимии. М., Горгеонефтеиздат, 1934.
- Виноградов А. П.* Органическое вещество в химии Земли.— В кн. «Геохимия органического вещества». М., «Наука», 1964.
- Вышемирский В. С.* Применение метода углеродного коэффициента при прогнозах нефтеносности.— Геология нефти и газа, 1958, № 6.
- Вышемирский В. С.* Геологические условия метаморфизма углей и нефтей. Изд-во Саратовского ун-та, 1963.
- Вышемирский В. С., Конторович А. Э., Трофимук А. А.* Миграция рассеянных битумоидов.— Труды Ин-та геол. и геофиз. СО АН СССР, вып. 143, 1971.
- Геология и нефтегазоносность Западно-Сибирской низменности — новой нефтяной базы СССР. Под ред. Н. Н. Ростовцева и А. А. Трофимука. Новосибирск. Изд-во СО АН СССР, 1963.
- Гинзбург А. И.* Петрографическая характеристика сапропелитов и сапрогумолитов.— Сов. геология, 1960, № 8.
- Гинзбург А. И.* Зависимость химического состава и физических свойств сапропелитов и сапрогумолитов от содержания микрокомпонентов группы альгинита.— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 5.
- Гинзбург А. И.* Органическое вещество петрографических типов горючих сланцев (на примере некоторых месторождений СССР).— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 4.
- Голицин М. В.* Метаморфизм и прогноз качества углей Большой Караганды.— Сов. геология, 1966, № 5.
- Голицин М. В., Козлова Л. Е., Кузнецова А. А.* Метаморфизм каустобиолитов Карагандинского бассейна. М., «Наука», 1970.
- Горская А. И.* Изучение органического вещества современных морских осадков.— В сб. «Накопление и преобразование органического вещества современных осадков». М., Гостоптехиздат, 1956.
- Горшкова Т. И.* Органическое вещество в осадках Норвежского моря и условия его накопления.— Труды ВНИРО, 46, 1962а.
- Горшкова Т. И.* Органическое вещество осадков Балтийского моря.— Труды ВНИРО, 46, 1962б.
- Горшкова Т. И.* Органическое вещество донных отложений Балтийского моря.— В сб. «Химические процессы в морях и океанах». М., «Наука», 1966.
- Гречухин В. В.* Закономерности регионального метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород.— Сов. геология, 1971, № 5.
- Губкин И. М.* Учение о нефти. ОНТИ, 1932.
- Губкин И. М.* Учение о нефти. Изд. 2. ОНТИ, 1937.
- Гуляева Л. А.* Геохимия отложений девона и карбона Куйбышевского Поволжья. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Гуляева Л. А., Завьялов В. А., Поделько Е. Я.* Геохимия доманиковых отложений Волго-Уральской области. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Гуляева Л. А., Поделько Е. Я.* Геохимия битуминозных пресноводных отложений Забайкалья (Боргойской и Ононской впадин). М., «Наука», 1967.
- Гурари Ф. Г., Конторович А. Э.* Методика оценки перспектив нефтегазоносности крупных территорий.— В кн. «Геология и нефтегазоносность юго-востока Западно-Сибирской плиты». Труды СНИИГГИМС, вып. 65, серия нефт. геол., 1967.
- Двали М. Ф.* Нефтематеринские свиты и принципы их диагностики.— Труды ВНИГРИ, вып. 211, 1963.
- Дегенс Э.* Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1967.
- Дегенс Э.* Диагенез и катагенез органического вещества.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 3. М., «Недра», 1971.
- Диагенез и катагенез осадочных образований. Под ред. Н. Б. Вассоевича. Серия «Науки о Земле». М., «Мир», 1971.
- Добрянский А. Ф.* Геохимия нефти. Л., Гостоптехиздат, 1948.
- Добрянский А. Ф.* Химия нефти. М., Гостоптехиздат, 1961.
- Дьяков Б. Ф.* К вопросу о нефтепроизводящей свите.— Труды ВНИГРИ, вып. 83, 1956, № 2.
- Жабрев Д. В.* Характерные геолого-геохимические особенности нефтепроизводных свит.— Труды ВНИГРИ, вып. 17, 1959.
- Жабрев Д. В.* Характеристика нефтепроизводящих свит по материалам исследований в Азербайджане, Дагестане и центральных областях Русской платформы.— В сб. «Проблемы происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей». М., Гостоптехиздат, 1960.
- Жабрев Д. В., Ларская Е. С.* Влияние термодинамических условий на преобразование рассеянного органического вещества в осадочных породах.— Геология нефти и газа, 1965, № 8.
- Запывалов Н. П.* Геолого-геохимическая характеристика мезозойских отложений и перспективы нефтегазоносности Обь-Иртышского междуречья. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1961а.

- Запивалов Н. П.* Органическое вещество и битумы в юрских и валанжинских породах Назинской площади.— Труды СНИИГГИМС, вып. 14, 1961б.
- Зеленов К. К.* О нижнекембрийских морских битуминозных породах северного склона Алданского массива.— Труды ГИН АН СССР, вып. 155, 1955.
- Иванцова В. В.* О составе и распределении низкокипящих углеводородов в мезозойских породах Западной Сибири.— Геология и геофизика, 1966, № 5.
- Иванцова В. В., Черников К. А.* Результаты изучения рассеянного органического вещества и битумов пород Западно-Сибирской плиты.— В кн. «Сравнительный анализ нефтегазоносности и тектоники Западно-Сибирской и Турано-Скифской плит». Труды ВНИГРИ, вып. 236, 1965.
- Казаринов В. В.* Геолого-геохимическая характеристика газонефтесодержащих толщ в мезозойских отложениях Вилуйской синеклизы.— Материалы конфер. молодых ученых Новосибирска, посвящен. 50-летию ВЛКСМ. Новосибирск, 1968.
- Калинко М. К.* Основные закономерности распределения нефти и газа в земной коре. М., «Недра», 1964.
- Карцев А. А.* Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969.
- Квенвольден К. А.* Молекулярное распределение нормальных жирных кислот и алканов в некоторых нижнемеловых осадочных породах.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 2. М., «Недра», 1970.
- Киссин И. Г., Пахомов С. И.* О миграции рассеянных органических веществ из осадочных пород в водные растворы при повышенных температурах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 9.
- Клер В. Р., Ненахова В. Ф.* Геологические запасы горючих сланцев в СССР.— Сов. геология, 1971, № 3.
- Кожевников А. В.* Горючие сланцы, генезис, распространение и химический состав, ч. I. Тарту, Изд-во «Научной литературы», 1947.
- Козлова Л. Е.* Характеристика рассеянного органического вещества палеозойских отложений.— В кн. «Нефтегазоносность Южно-Минусинской впадины. Новосибирск, «Наука», 1966.
- Конторович А. Э.* Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности в связи с их нефтегазоносностью. Автореф. канд. дисс. Новосибирск, 1964.
- Конторович А. Э.* Геохимические методы оценки перспектив нефтегазоносности крупных территорий (на примере мезозойских отложений Западно-Сибирской плиты). Автореф. докт. дисс., Новосибирск, 1968.
- Конторович А. Э.* Теоретические основы объемно-генетического метода оценки потенциальных ресурсов нефти и газа.— Труды СНИИГГИМС, вып. 95, 1970.
- Конторович А. Э., Розозина Е. А.* Масштабы образования углеводородных газов в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности.— Труды СНИИГГИМС, вып. 65, 1967.
- Конторович А. Э., Розозина Е. А., Фомичев А. С.* Перспективы нефтегазоносности мезозойских отложений Западно-Сибирской плиты (опыт объемно-генетической оценки).— Труды СНИИГГИМС, вып. 95, 1970.
- Конторович А. Э., Берман Е. Л., Богородская Л. И., Винокур Б. Г., Колганова М. М., Липницкая Л. Ф., Мельникова В. М., Стасова О. Ф., Фомичев А. С.* Геохимия юрских и нижнемеловых отложений Западно-Сибирской низменности.— Труды СНИИГГИМС, вып. 36, 1971.
- Конторович А. Э., Бабина Н. М. и др.* Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности.— Труды СНИИГГИМС, вып. 50, 1967.
- Конторович А. Э., Неручев С. Г.* Катагенез рассеянного органического вещества и нефтегазообразование.— В сб. «Проблемы нефтеносности Сибири». Новосибирск, «Наука», 1971.
- Копрова Н. А., Ведунова Н. К., Родионова К. Ф., Корчагина Ю. И.* К вопросу изучения рассеянных битумов с процессами нефтеобразований в терригенной толще нижнего карбона Камско-Кинельской впадины.— Труды Куйбышев. НИИ НП, вып. 21, 1963.
- Корчагина Ю. И., Родионова К. Ф., Четверикова О. П., Кондратьева М. Г.* Геохимическая характеристика органического вещества пород девонских отложений Саратовского Поволжья.— Труды ВНИГНИ, 12, 1964.
- Крылова Н. М.* Оптические свойства гумусовых углей и метод определения степени углефикации по показателям преломления.— Записки Всесоюз. минерал. об-ва, 83, 1954, № 1.
- Ларская Е. С.* О методике и результатах исследования органического вещества и условий его преобразования в верхнемеловых отложениях Восточного Предкавказья.— В сб. «Вопросы геохимии нефтегазоносных областей. ГосИНТИ, 1962.
- Ларская Е. С., Жабров Д. В.* О влиянии температуры и давления пластов на состав рассеянного органического вещества.— Докл. АН СССР, 157, 1964, № 4.
- Левенштейн М. Л.* Закономерности метаморфизма углей Донецкого бассейна.— Сов. геология, 1962, № 2.
- Леворсен А.* Геология нефти и газа. Под ред. Н. Б. Вассоевича. Серия «Науки о Земле». М., «Мир», 1970.

- Лисицын А. П. Распределение органического углерода в осадках Берингова моря.— Докл. АН СССР, 103, 1955, № 2.
- Лопатин Н. В. О роли геологического времени в процессах карбонизации каменных углей.— Вестн. МГУ, серия геол., 1969, № 1.
- Лопатин Н. В. Температура и геологическое время как фактор углефикации.— Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 3.
- Мак-Ки Ральф Х. Сланцы. М.—Л., Новосибирск. Гос. научно-техн. горно-геол.-нефт. изд-во, 1934.
- Манская С. М. Ископаемое органическое вещество и нефть.— Геохимия, 1970, № 3.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Мейншайн В. Дж. Углеводороды в осадках и нефти.— В сб. «Симпозиум по химическим подходам к опознаванию материнских пород нефти». М., Гостоптехиздат, 1962.
- Мейншайн У. Г. Происхождение нефти.— В сб. «Проблемы нефтяной геологии в освещении зарубежных ученых». Л., Гостоптехиздат, 1961.
- Мехтиев Ш. Ф., Алиев Ад. А. Органическое вещество меловых и третичных отложений Прикаспийско-Кубанской области. Баку. Изд-во АН АзССР, 1963.
- Москалев Н. П. К вопросу изучения рассеянной битуминозности.— Вестн. МГУ, серия геол., 1952, № 12.
- Наливкин В. Д., Евсеев Г. П., Кругликов Н. М., Лазарев В. С., Сверчков Г. П., Черников К. А. Роль различных факторов в формировании и размещении нефтяных и газовых месторождений на молодых платформах СССР.— Труды ВНИГРИ, вып. 259, 1967.
- Наливкин В. Д., Кругликов Н. М., Лазарев В. С., Сверчков Г. П., Черников К. А. О раздельном прогнозировании скоплений нефти и газа.— В сб. «Проблемы нефтеносности Сибири». Новосибирск, «Наука», 1971.
- Натапов Л. М. Отложения типа доманиковой формации на северо-востоке Сибирской платформы.— Сов. геология, 1962, № 11.
- Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. Л., «Недра», 1969.
- Неручев С. Г., Акаев Б. А. О влиянии геохимических фаций на степень битуминозности органического вещества пород.— Докл. АН СССР, 163, 1965, № 4.
- Неручев С. Г., Двали М. Ф., Кротова В. А., Успенский В. А., Богомолов А. И. Поисковые критерии прогноза нефтегазосности.— Труды ВНИГРИ, вып. 269, 1969.
- Неручев С. Г., Филатов С. С., Черников К. А. Распределение и состав органического вещества и его битумоидных компонентов в связи с геохимическими фациями.— Труды ВНИГРИ, вып. 279, 1969, № 10.
- Нестеров И. И. Критерии прогнозов нефтегазосности.— Труды ЗапСибНИГНИ, вып. 15, 1969.
- Нефтематеринские свиты Западного Предкавказья, основные закономерности их формирования и перспективы нефтегазосности.— Труды ВНИГНИ, вып. 55, 1966.
- Никитин Д. И. Условия, определяющие активность разложения гуминовой кислоты бактериями.— Труды ин-та микробиологии, вып. 11, 1961.
- Новые исследования в области генезиса нефти и газа.— В кн. «Материалы VI Международного нефтяного конгресса». Под ред. В. А. Соколова. М., ЦНИИТЭнефтегаз, 1963.
- Новые методы изучения рассеянного органического вещества.— Сборник статей НИИГА. Л., 1971.
- Органическое вещество современных и ископаемых осадков. Второй Всесоюзный семинар. Тезисы докл. М., изд. Президиума АН СССР, 1970.
- О современном состоянии теории происхождения нефти и задачах дальнейших исследований.— Доклады Оргкомитета АН СССР по организации дискуссии, посвященной проблеме происхождения нефти. М., Гостоптехиздат, 1958.
- Парпорова Г. М. О принципах углепетрографической классификации органического вещества пород.— В кн. «Вопросы геохимической характеристики нефтематеринских параметров органического вещества». ОНТИ ВИЭМС, 1968.
- Парпорова Г. М. Применение методов углепетрографии для исследования рассеянного органического вещества пород.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Парпорова Г. М., Черников К. А. Результаты углепетрографических исследований остаточного органического вещества мезозойских отложений Западно-Сибирской низменности и значение их для диагностики нефтематеринских свит.— Труды ВНИГРИ, вып. 279, 1969, № 10.
- Перепечина Е. А. К вопросу о связи между степенью метаморфизма углей и вмещающих пород в угольных месторождениях Урала.— Изв. АН СССР, серия геол., 1943, № 4 и 5.
- Протонье Г. Происхождение каменного угля и других каустобиолитов. ОНТИ, 1934.
- Радченко О. А. К вопросу о механизме нефтеобразования.— Докл. АН СССР, 182, 1968, № 1.
- Радченко О. А. Об особенностях химического преобразования ископаемого органического вещества различного генетического типа в процессе углефикации (в связи с проблемой генезиса нефти).— Химия твердого топлива, 1969, № 1.
- Радченко О. А., Федорова О. Я. Геохимические материалы к вопросу о нефтеносности Кизеловского района.— Труды ВНИГРИ, вып. 28, 1949, № 1.

- Робинсон В. Е., Диннин Г. У. О составе керогена горючих сланцев.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 2. М., «Недра», 1970.
- Робинсон У. Э., Камминз Дж. Дж., Диннин Дж. У. Изменение с глубиной содержания и состава алканов в горючих сланцах свиты Грин-Ривер.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 1. М., «Недра», 1967.
- Рогозина Е. А. О балансовой стороне процесса углефикации рассеянного органического вещества пород.— Труды ВНИГРИ, вып. 279, 1969, № 10.
- Рогозина Е. А., Черников К. А. О вероятных количествах углеводородных газов, генерированных органическим веществом юрско-неокомских отложений Западно-Сибирской низменности.— Труды ВНИГРИ, вып. 279, 1969, № 10.
- Родионова К. Ф. Органическое вещество и нефтематеринские породы девона Волго-Уральской нефтегазоносной области. М., «Недра», 1967.
- Родионова К. Ф., Корчагина Ю. И. К оценке нефтематеринских пород химическим методом Филиппи.— Сов. геология, 1964, № 1.
- Родионова К. Ф., Максимов С. П. Критерии диагностики нефтегазоматеринских пород.— Сов. геология, 1970, № 11.
- Родионова К. Ф., Максимов С. П., Шляхов А. Ф. и др. Изопреноидные углеводороды в органическом веществе осадочных пород.— Геология нефти и газа, 1971, № 8.
- Романкевич Е. А. Органическое вещество в осадках. Тихий океан. Осадкообразование в Тихом океане. М., «Наука», 1970.
- Ронов А. Б. Органический углерод в осадочных породах Русской платформы.— Геохимия, 1958, № 5.
- Ронов А. Б., Мигдисов А. А. Эволюция химического состава пород щитов и осадочного покрова Русской и Северо-Американской платформ.— Геохимия, 1970, № 4.
- Ронов А. Б., Гирич Ю. П., Мигдисов А. А., Казаков Г. А. Сравнительная геохимия геосинклинальных и платформенных осадочных толщ.— Геохимия, 1965, № 8.
- Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры. Геохимия, 1967, № 11.
- Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А. О распространности предположительно биогенного углерода в докембрии.— Докл. АН СССР, 183, 1968, № 1.
- Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А. Об «углеводородном дыхании» докембрийских графитсодержащих толщ.— Докл. АН СССР, 192, 1970, № 1.
- Сидоренко А. В., Сидоренко Св. А. Органическое вещество в докембрийских осадочно-метаморфических породах и некоторые геологические проблемы.— Сов. геология, 1971, № 5.
- Словарь по геологии нефти. Под ред. М. Ф. Мирчинка. Л., Гостоптехиздат, 1958.
- Слюсарь Б. С. Юрские отложения Северо-Западного Причерноморья. Кишинев, «Штиинца», 1971.
- Смит П. В. Исследования по проблеме происхождения нефти. Углеводороды в современных осадках. Пер. с англ. Л., Гостоптехиздат, 1956.
- Соколов В. А. Химические процессы нефтеобразования и первичная миграция.— В кн. «Проблемы происхождения нефти и газа и условия формирования их залежей». М., Гостоптехиздат, 1960.
- Страхов Н. М. О значении сероводородных бассейнов как областей отложения битуминозных и «нефтепроизводящих» свит.— Изв. АН СССР, серия геол., 1937, № 5.
- Страхов Н. М. Доманиковая фация Южного Урала.— Труды ИГН АН СССР, вып. 16, геол. серия № 6, 1939.
- Страхов Н. М. К познанию диагенеза.— В кн. «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3 и 4. Изд-во Львов. ун-та, 1956.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. т. 1—III. М., Изд-во АН СССР, 1960—1962.
- Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Гостоптехиздат, 1963.
- Страхов Н. М. Развитие литогенетических идей в России и СССР. М., «Наука», 1971.
- Страхов Н. М., Бродская Н. Г., Князева А. М., Разживина А. П., Ратеев М. А., Сапожков Д. Г., Шишкова Е. С. Образование осадков в современных водоемах. М., Изд-во АН СССР, 1954.
- Страхов Н. М., Родионова К. Ф. О связи рассеянных битумов с петрографическими типами осадочных пород.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 29, 1954, вып. 2.
- Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. С. К геохимии нефтеносных отложений (нижнефранские породы Второго Баку).— Труды ИГН АН СССР, вып. 155, геол. серия № 66, 1955.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С. Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 1.
- Тайхмюллер М. Метаморфизм ископаемых углей и поиски нефти.— В сб. «Проблемы нефтяной геологии в освещении зарубежных ученых». Под ред. Н. Б. Вассоевича. Л., Гостоптехиздат, 1961.
- Теодорович Г. И. Учение об осадочных породах. М., Гостоптехиздат, 1958.
- Теодорович Г. И. О формировании и диагностических признаках нефтепроизводящих свит.— В сб. «Общие принципы формирования битуминозных свит на примере Волго-Уральской провинции». М., «Наука», 1965.
- Теодорович Г. И. О минералого-геохимических критериях битумо- и нефтеобразования.— Труды ИГиРГИ, вып. 2, 1971.

- Теодорович Г. И., Багдасарова М. В.* К вопросу о переходе угленосных отложений в нефтегазопроизводящие.— Геология нефти и газа, 1967, № 8.
- Теодорович Г. И., Комюхов А. И.* Смешанно-слоистые минералы в осадочных породах как показатели глубины их катагенного преобразования.— Докл. АН СССР, 191, 1970, № 5.
- Тимофеев Г. И.* О распределении органического вещества в отложениях бат-байоса Дагестана.— Геохимия, 1958, № 6.
- Тимофеев Г. И., Умнова Н. В., Навроцкий О. К.* О возможных нефтепроизводящих отложениях юры и мела Северо-Западного Прикаспия с оценкой перспектив их нефтегазоносности.— Геология нефти и газа, 1968, № 5.
- Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И.* Вторичные преобразования органического вещества в различных фациальных условиях.— Литология и полезные ископаемые, 1966, № 5.
- Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И.* Постседиментационные изменения органического вещества в зависимости от литологических типов пород и фациальных условий их накопления.— В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1971.
- Траск П.* Материнское вещество нефти.— Труды XVII сессии Международного геологического конгресса, т. 4. Гос. науч.-техн. изд-во нефтяной и горно-топливной лит. 1940.
- Трофимук А. А.* Проблема диагностики нефтематеринских свит.— Геология и геофизика, 1963, № 4.
- Трофимук А. А., Вассоевич Н. Б., Конторович А. Э., Неручев С. Г.* Новые исследования в области диагностики нефтепроизводящих отложений и оценки прогнозных запасов нефти и газа объемно-генетическим методом.— В кн. «Геология и разведка нефтяных и газовых месторождений». Материалы VII Междунар. нефт. конгресса. М., «Недра», 1970.
- Трофимук А. А., Конторович А. Э.* Некоторые вопросы теории органического происхождения нефти и проблема диагностики нефтепроизводящих толщ.— Геология и геофизика, 1965, № 12.
- Тюрин И. В.* Некоторые результаты работы по сравнительному изучению состава гумуса в почвах СССР.— Труды Почв. ин-та АН СССР им. В. В. Докучаева, 38, 1951.
- Успенский В. А.* Баланс углерода в биосфере в связи с вопросами о распределении углерода в земной коре. Л., Гостоптехиздат, 1956а.
- Успенский В. А.* Выступление по докладом на Львовской дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти.— В сб. «Материалы дискуссии по проблеме происхождения и миграции нефти». Киев. Изд-во АН УССР, 1956б.
- Успенский В. А.* О превращении органического вещества в нефть.— В сб. «Проблемы сибирской нефти». Новосибирск. Изд-во АН СССР, 1963.
- Успенский В. А.* Пути эволюции научных направлений по основным геохимическим проблемам теории нефтепроизводящих свит.— Труды ВНИГРИ, вып. 259, 1967.
- Успенский В. А.* Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970а.
- Успенский В. А.* Опыт реконструкции элементарного состава органического вещества на разных этапах литогенеза.— Труды СНИИГГИМС, вып. 95, 1970б.
- Успенский В. А., Инденбом Ф. Б., Чернышова А. С. и Сенникова В. Н.* К разработке генетической классификации рассеянного органического вещества.— Труды ВНИГРИ, вып. 128, 1958.
- Успенский В. А., Радченко О. А., Глебовская Е. А. и др.* Основы генетической классификации битумов.— Труды ВНИГРИ, вып. 230, 1964.
- Успенский В. А., Чернышова А. С.* Вещественный состав органического материала из нижнесилурийских известняков в районе г. Чудово.— Труды ВНИГРИ, вып. 57, 1951.
- Успенский В. А., Чернышова А. С., Мандрыкина Ю. А.* О рассеянной форме нахождения углеводородов в различных осадочных породах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1949, № 5.
- Успенский В. А., Шишкова А. П., Антоновская Н. А.* Исследование серий битуминозных образований, связанных определенными генетическими отношениями.— Труды ВНИГРИ, нов. серия, вып. 28, 1949, № 1.
- Файзуллина Е. М.* Закономерности различий в структуре концентрированных и рассеянных форм органического вещества в зависимости от генетического типа и стадий метаморфизма. (По данным инфракрасной спектроскопии.) Автореф. канд. дисс. Л., 1970.
- Ферсман А. Е.* Геохимия, т. II. М., Химтеоретиздат, 1934.
- Филлипи Дж. Т.* О глубине, времени и механизме образования нефти.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 2. М., «Недра», 1970.
- Хант Дж. М.* Геохимические данные об органическом веществе осадочных отложений. Пер. с англ.— В кн. Научно-аналитические и тематические обзоры. М., ЦНИИТЭнефтегаз, 1963.
- Хант Дж. М.* Происхождение нефти в карбонатных породах.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 3. М., «Недра», 1971.
- Черников К. А., Запивалов Н. П.* Закономерности изменения восстановленности мезозойских и кайнозойских отложений восточной части Западно-Сибирской низменности.— Труды СНИИГГИМС, вып. 1, 1959.

- Черников К. А., Зелichenko И. А. Геохимические критерии диагностики типов битумоидов.— Труды ВНИГРИ, вып. 279, 1969, № 10.
- Черников К. А., Зелichenko И. А., Парнарова Г. М. Выделение нефтематеринских свит в разрезе мезозоя Западно-Сибирской плиты по данным геохимического изучения рассеянного органического вещества.— В кн. «Условия формирования и закономерности размещения месторождений нефти и газа». Л., «Недра», 1967.
- Шахс И. А. Особенности химической структуры синбитумондов ископаемого органического вещества разных генетических типов и направленность ее изменений в зоне катагенеза. (По данным инфракрасной спектрометрии.) Автореф. канд. дисс. Л., 1970.
- Шаронов Л. В. Формирование нефтяных и газовых месторождений северной части Волго-Уральского бассейна.— Труды Камского фил. ВНИГРИ, вып. 53, 1971.
- Юркевич И. А. Фашиально-геохимическая характеристика мезо-кайнозойских отложений Восточного Зауралья. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Якоб Х. Комплексные исследования процесса битуминизации в осадочных образованиях.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 2. М., «Недра», 1970.
- Baker D. R. Organic geochemistry of Cherokee group in Southeastern Kansas and Northeastern Oklahoma.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 46, 1962, № 9.
- Bitterly P. Aspects of the genesis of bituminous rock sequences.— Geol. en mijnbouw, 42, 1963, № 6.
- Bray E. E., Evans E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochim. et cosmochim. acta, 22, 1961, № 1.
- Bray E. E., Evans E. D. Hydrocarbons in non-reservoir rock source beds.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 49, 1965, № 3.
- Breger I. A. Diagenesis of metabolites and a discussion of the origin of petroleum hydrocarbons.— Geochim. et cosmochim. acta, 19, 1960.
- Clarke F. W. The data of geochemistry. 5th ed.— U. S. Geol. Survey, Bull., 1924.
- Cooper J. E., Bray E. E. A postulated role of fatty acids in petroleum formation.— Geochim. et cosmochim. acta, 27, 1963, № 11.
- Dunton M. L., Hunt J. M. Distribution of low molecular-weight hydrocarbons in recent and ancient sediments.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 46, 1962, № 12.
- Erdman J. G. Some chemical aspects of petroleum genesis as related to the problem of source bed recognition.— Geochim. et cosmochim. acta, 22, 1961, № 16.
- Forbes R. J. Studies in early petroleum history. Leiden, E. J. Brill, 1958.
- Forsman J. P., Hunt J. M. Insoluble organic matter (kerogene) in sedimentary rocks of marine origin.— In: «Habitat of oil». L. G. Weeks (Ed.). Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1958.
- Fox D. L. Biochemical fossils.— Science, 1944, 100, N 2589.
- Gehman H. M. Organic matter in limestones.— Geochim. et cosmochim. acta, 26, 1962.
- Hedberg H. D. Geologic aspects of origin of petroleum.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 48, 1964, № 11.
- Hoering T. C. The isolation of organic compounds from Precambrian rocks in organic geochemistry. Annual Rept Director Geophys. Lab., Carnegie Inst. Washington, Year Book, 1962, 61.
- Hunt J. M. Geochemical data on organic matter in sediments.— Proc. Internat. Sci Oil Conf., Budapest, 1962.
- Hunt J. M., Jamieson G. W. Oil and organic matter in source rocks of petroleum.— In: «Habitat of oil». Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 40, 1956, № 3.
- Kemp A. L. W. Organic carbon and nitrogen in the surface sediments of lakes Ontario, Erie and Huron.— J. Sediment. Petrol., 41, 1971, № 2.
- Koons Ch., Jamieson G., Ciereszko L. Normal alkane distribution in marine organisms; possible significance to petroleum origin.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 49, 1965, № 3.
- Krejci-Graf K. A. Origin of oil.— Geophys. Prospect, 11, 1963.
- Kvenvolden K. A. Normal paraffin hydrocarbons in sediments from San-Francisco Bay, California.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 46, 1962, № 9.
- Landes K. K. Eometamorphism, and oil and gas in time and space.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 51, 1967, № 6.
- Louis M. C. et Tissot B. P. Influence de la temperature et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles à kérogène.— Sympos. 1 7th Internat. Petrol. Congr. Mexico, 1967.
- McKinney J. W. The constitution of kerogen.— J. Amer. Chem. Soc., 46, 1934.
- Meinschein W. G. Significance of hydrocarbons in sediments and petroleum.— Geochim. et cosmochim. acta, 22, 1961, № 58.
- Philippi G. T. Identification of oil-source beds by chemical means.— 20th Internat. Geol. Congr., Mexico, 1957, Sec. 3.
- Philippi G. T. On the depth, time and mechanism of petroleum generation.— Geochim. et cosmochim. acta, 29, 1965, № 9.
- Robinson W. E., Cummins J. J., Dinneen G. U. Alteration of paraffinic compounds in Green River oil shale after deposition.— Abstrs Papers Geol. Soc. Amer. Meeting, Nov. 17—20. N. Y., G. S. A Spec. Paper 76, 1963.

- Shimada Ikuro.* Extractable organic constituents in sediments, with reference to the relation between composition of the chromatographic fractions in extracts and depositional environment.— *Sci. Repts Tohoku Univ.*, 1963, 8, № 3.
- Smith P. V., Jr.* Preliminary note on origin of oil.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 36, 1952, № 2.
- Smith P. V., Jr.* The occurrence of hydrocarbons in recent sediments from the Gulf of Mexico.— *Science*, 116, 1952, № 3017.
- Smith P. V.* Studies on the origin of petroleum occurrence of hydrocarbons in recent sediments.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 38, 1954, № 3.
- Stevens N. P., Bray E. E., Evans E. D.* Hydrocarbons in sediments of Gulf of Mexico.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 40, 1956, № 5.
- Tissot B.* Premières données sur les mécanismes et cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. *Revue Inst. France Petrol.*, 24, n. 4, Paris, 1969.
- Tissot B., Califet-Debyser Y., Deroo G., Oudin J. L.* Origin and evolution of hydrocarbons in the Lower Toarcian shales (Paris basin).— *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 55, 1971, n. 12.
- Tissot B., Pelet R.* Nouvelles données sur les mécanismes de genèse et de migration du pétrole. Simulation mathématique et application à la prospection. 8è Congrès Mondial du Pétrole. Preprints, PD1, Moscou, 1971.
- Tissot B., Oudin J. L., Pelet R.* Critères d'origine et d'évolution des pétroles. Application à l'étude géochimique des bassins sédimentaires. *Adv. in Org. Geochem.* (1971). Braunschweig, 1972.
- Trask P. D.* Origin and environment of source sediments of petroleum.— *Amer. Petrol. Inst. Quart.*, 1932.
- Trask P. D.* Proportion of organic matter converted into oil in Santa Fe Springs field, California.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 20, 1936.
- Trask P. D., Patnode H. W.* Source beds of petroleum.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, Tulsa, 1942.
- Wassojewitsch N. B., Kortschagina J. I., Lopatin N. W., Tschernyschew W. W., Tschernikow K. A.* Die Hauptphase der Erdölbildung.— *Z. angew. Geol.*, 15, 1969, H. 12.
- Welte D. H.* Über die Beziehungen zwischen Erdölen und Erdolmuttergesteinen.— *Erdöl und Kohle*, 17, 1964, № 6.
- Welte D. H.* Relationship between petroleum and source rock.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists*, 49, 1965, № 12.
- Williamson D. R.* Oil shales. Pt 3. The nature and origin of kerogens.— *Colorado School Mines. Mineral. Inds. Bull.*, 7, 1964, № 5.

Т. И. Горшкова

## УСЛОВИЯ НАКОПЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКАХ МОРЕЙ СССР

Органическое вещество (ОВ) современных осадков различных водоемов является одним из главных факторов, обуславливающих характер процессов диагенеза, газового режима придонного слоя вод, питания донной фауны, а также обогащения водной среды биогенными элементами. В связи с этим необходимо изучение количественного и качественного состава ОВ донных отложений, их механического состава, физико-химической обстановки и скорости осадкообразования; количества и химического состава ОВ, приносимого реками в растворенном и взвешенном состоянии, отдачи биогенных элементов в грунтовый раствор.

Предметом наших исследований являлись осадки некоторых морей СССР и соседних с ними бассейнов: Балтийское, Белое, Баренцево, Карское, море Лаптевых, Восточно-Сибирское, Чукотское, Берингово, Охот-

Таблица 1

Среднее содержание  $C_{орг}$  (в %) в верхнем слое осадков морей СССР и площади с различным содержанием  $C_{орг}$  (в % к общей площади моря)

Море	Среднее значение $C_{орг}$	Площади с содержанием $C_{орг}$					Автор
		<0,5	0,5—1	1—2	2—3	>3	
Черное	2,15	—	8,14	40,98	27,98	22,9	Глаголева (1961)
Азовское	1,73	—	25,08	28,46	46,74	—	Горшкова (1955)
Баренцево	1,28	7,12	34,33	50,69	7,86	—	Горшкова (1957б)
Белое	1,14	20,30	35,54	42,16	2,00	—	Горшкова (1957а)
Охотское	1,06	19,94	16,74	62,30	0,99	—	Безруков (1955)
Каспийское	1,02	1,78	34,05	35,20	11,22	1,75	Горшкова (1959)
Балтийское	1,05	56,70	12,28	7,83	11,75	10,34	Горшкова (1966)
Чукотское	0,98	4,55	52,66	42,39	—	—	То же
Берингово	0,84	31,80	33,14	34,13	0,98	—	Гершанович (1962)
Карское	0,83	12,08	59,93	27,94	—	—	Горшкова (1957в)
Восточно-Сибирское	0,79	17,52	69,96	12,52	—	—	То же
Японское	0,77	21,08	53,96	24,96	—	—	Гершанович (1956)
Аральское	0,65	6,86	70,55	22,59	—	—	Бродская (1952)
Норвежско-Гренландский бассейн	0,71	16,30	64,45	19,25	—	—	Горшкова (1962)
Залив Аляска	0,70	26,66	65,00	8,34	—	—	Гершанович (1965)
Арктический бассейн	0,61	35,33	49,65	15,02	—	—	Белов, Лапина (1961)

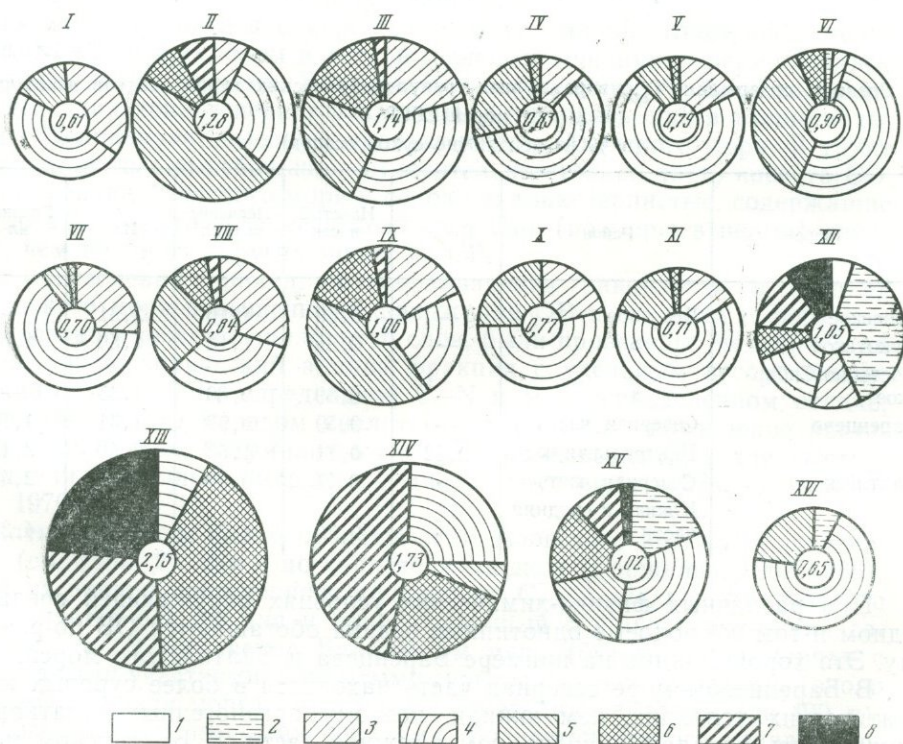
ское, Японское, Аральское, Каспийское, Азовское и Черное, а также Норвежско-Гренландский и Арктический бассейны и залив Аляска.

Содержание ОВ донных отложений определялось по органическому углероду ( $C_{орг}$ ) методом мокрого сжигания на приборе Кюпа. На основании литературных и наших данных вычислен средний процент  $C_{орг}$  для верхнего слоя осадков каждого водоема с учетом площадей, осадки которых содержат то или иное количество ОВ. Полученные данные приведены в табл. 1 и на фигуре.

Из табл. 1 видно, что среднее содержание  $C_{орг}$  в осадках морей СССР колеблется от 0,65% в Аральском море до 2,15% в Черном море; в глубоководных водоемах, таких, как Норвежско-Гренландский бассейн, залив Аляска и Арктический бассейн, оно составляет 0,61—0,71%. В осадках большинства морей содержание  $C_{орг}$  колеблется от 0,1 до 3%. Только в Черном, Каспийском и Балтийском морях оно достигает 6%.

Для выяснения причин, обуславливающих накопление ОВ в осадках различных водоемов, остановимся прежде всего на биологической продуктивности этих водоемов. В табл. 2 приведены ориентировочные данные по балансу ОВ в некоторых морях СССР, вычисленные В. Г. Дачко (1959) для Каспийского, Азовского и Черного морей и М. П. Максимовой (1961, 1971) для Белого и Балтийского.

Из всех пяти морей наиболее продуктивно Азовское, в котором продукция фитопланктона достигает  $904 \text{ т/км}^2$ , а общее годовое поступление ОВ равно  $915 \text{ т/км}^2$ .



Среднее содержание  $C_{орг}$  в верхнем слое осадков морей СССР и площади с различным содержанием  $C_{орг}$ , %

I—<0,15; 2—0,15—0,3; 3—0,3—0,5; 4—0,5—1; 5—1—1,5; 6—1,5—2; 7—2—3; 8—3—5; I—Полярный бассейн; моря: II—Баренцево, III—Белое, IV—Карское, V—Восточно-Сибирское, VI—Чукотское, VII—залив Аляска, VIII—Берингово, IX—Охотское, X—Японское, XI—Норвежско-Гренландский бассейн; XII—Балтийское, XIII—Черное, XIV—Азовское, XV—Каспийское, XVI—Аральское

Поступление ОВ в различных морях  
(в т на 1 км<sup>2</sup> в год)

Море	Общее поступление ОВ	Поступление ОВ за вычетом выноса в соседние моря	Продукция фитопланктона	Среднее содержание $S_{орг}$ в осадках, %
Азовское	941	915	904	1,73
Каспийское	475	475	472	1,02
Черное	269	261	242	2,15
Балтийское	288	269	259	1,05
Белое	356	77	190	1,14

Из табл. 2 видно, что наименьшей продуктивностью фитопланктона отличается Белое море. Поступление ОВ в Черное море меньше, чем в Азовское, Каспийское и Балтийское, а среднее содержание  $S_{орг}$  в черноморских осадках выше, чем в отложениях всех других морей. Чтобы выяснить причины такого явления, остановимся на некоторых других закономерностях.

В распределении ОВ в осадках всех водоемов проявляется прямая зависимость между его содержанием и количеством глинистых частиц (<0,01 мм), что хорошо видно из табл. 3.

Таблица 3

Среднее содержание  $S_{орг}$  в различных гранулометрических типах осадков некоторых морей СССР  
(в % на абсолютно сухой осадок)

Море	Район	Песок	Илистый песок	Песчанистый ил	Ил	Глинистый ил
Азовское	Все море	—	0,60	1,16	2,31	—
Чукотское	»	—	0,84	1,12	1,50	1,62
Восточно-Сибирское	»	—	0,69	0,80	1,35	—
Баренцево	Северная часть	—	0,59	0,97	1,31	1,78
»	Центральная часть	0,42	0,71	1,53	2,40	3,12
Балтийское	Северная часть	—	0,47	0,90	2,09	2,41
»	Южная и средняя части	—	0,70	1,27	3,57	4,31

При различных физико-химических условиях окружающей среды в одном и том же водоеме однотипные осадки обогащаются ОВ по-разному. Это хорошо видно на примере Баренцева и Балтийского морей.

В Баренцевом море северная часть находится в более суровых климатических условиях, чем южная, поэтому органических остатков в грунт здесь попадает меньше, чем в южной части. В Балтийском море осадки северной части в значительной степени образуются за счет размыва и перераспределения ледниковых осадков, обедненных ОВ.

Особое внимание в наших исследованиях было уделено осадкам Азовского и Балтийского морей, так как в осадках Азовского моря, самого продуктивного водоема, наибольшее содержание  $S_{орг}$  не выше, чем в отложениях большинства других морей, а в Балтийском море макси-

мальная концентрация  $C_{орг}$  значительно выше, чем в других морях, хотя Балтийское море является малопродуктивным водоемом.

При исследовании осадков Азовского моря были выполнены: механический анализ, определения  $C_{орг}$ , общего азота и фосфора, а также микроскопический анализ фракции с удельным весом меньше 2,3. Для определения качественного состава ОВ мы пользовались кислотным гидролизом, при котором ОВ расщепляется аналогично тому, как это происходит при деятельности ферментов. Помимо осадков анализировались взвеси рек Дона и Кубани и фитопланктон (синезеленые водоросли). Для того чтобы проследить переход биогенных элементов из грунта в воду, мы исследовали грунтовый раствор, а для выяснения скорости распада ОВ проводили экспериментальные исследования осадков Азовского моря, фитопланктона и взвесей р. Дон.

Максимальное содержание  $C_{орг}$  в осадках Азовского моря (2,96%) немногим выше, чем во взвесьях, приносимых реками (в р. Дон от 1,33 до 2,33%). Следовательно, поступление в осадки остатков фитопланктона невелико. Качественный анализ показал, что ОВ осадков Азовского моря и речных взвесей, осевших за 24 часа, плохо растворимо, и в остатке после гидролиза остается 42—46%  $C_{орг}$  от общего углерода в осадке, в то время как в нерастворимом остатке фитопланктона — около 12,8%.

Опыт по определению скорости распада фитопланктона показал, что максимум продуктов распада образуется через четыре дня. Распад ОВ осадков Азовского моря и взвеси Таганрогского залива стал заметным только через 20 дней после начала опыта.

Как известно, Азовское море отличается малой глубиной (менее 15 м), сильным прогревом в летний период и хорошим перемешиванием всей толщи воды ветрами. Благодаря этим условиям главная масса отмершего планктона успевает разложиться, находясь еще в толще воды, что и обуславливает высокую продуктивность Азовского моря. В грунт же попадает только небольшая, относительно стойкая часть косного ОВ. Так как осадки Азовского моря в основном тонкозернистые, содержащие от 1 до 3%  $C_{орг}$ , то среднее содержание  $C_{орг}$  (по морю в целом) здесь выше, чем во многих других морях СССР.

Для выяснения причин, обуславливающих накопление в осадках Балтийского моря повышенного содержания ОВ и его роли в формировании газового режима придонного слоя, были проведены: механический анализ; микроскопический анализ фракции с удельным весом меньше 2,3, обогащенной ОВ; определение С, N и P в неразделенном осадке; химический анализ методом кислотного гидролиза; определение растительных пигментов, битуминозных и гуминовых веществ, а для выяснения отдачи биогенных элементов — анализ грунтовых растворов (Горшкова, 1970).

Балтийское море резко отличается от Азовского как по продуктивности (см. табл. 2), так и по характеру осадков (Горшкова, 1962, 1966). Одной из причин повышенного накопления  $C_{орг}$  в осадках Балтийского моря является рельеф дна и тесно связанный с ним механический состав осадков. В собственно Балтийском море (без заливов) наряду с мелководными участками, покрытыми грубозернистыми осадками (около 70% всей площади моря), имеются глубоководные впадины (до 490 м), покрытые тонкодисперсными осадками. Вследствие такого неравномерного распределения глубин и разнообразия донных отложений ОВ, принесенное с берегов и образовавшееся в самом водоеме, не накапливается в прибрежных участках, а переносится в глубоководные впадины и здесь концентрируется. Помимо этого, недостаток кислорода в придонном слое впадин (Соскин, Черновская, 1961) обуславливает слабый распад ОВ в осадках.

В органической части осадков Балтийского моря главными составляющими являются аллохтонные растительный детрит, споры и пыльца, а также остатки синезеленых и диатомовых водорослей, а в ОВ Азовского моря — детрит животного происхождения.

Определение растительных пигментов — хлорофилла и каротиноидов в фитобентосе, фитопланктоне и в осадках — показало, что во всех видах водорослей содержание хлорофилла выше, чем каротиноидов, а в осадках преобладают каротиноиды, так как они более устойчивы, чем хлорофилл. Кроме того, каротиноиды в большем количестве находятся в северной части Балтийского моря, где имеются заросли агароносных водорослей, богатых каротиноидами. Как правило, повышенное содержание хлорофилла и каротиноидов приурочено к осадкам глубоководных областей с низким содержанием кислорода в придонных слоях воды. Таким образом, несмотря на незначительное количество пигментов, они ясно указывают на источники образования ОВ в осадках и на газовый режим придонного слоя (Горшкова, 1965).

Определение гуминовых веществ, за которые принималось ОВ, перешедшее в щелочную вытяжку, проведено в 75 образцах осадков Балтийского моря. Общее содержание гуминовых веществ находится в прямой зависимости от содержания их в осадках, а гуминовый коэффициент, т. е. процент гуминовых веществ от общего ОВ — от качественного состава ОВ. В осадках Балтийского моря гуминовый коэффициент колеблется от 13 до 77. Наибольшей величины он достигает в осадках южной части Балтийского моря — в Гданьской бухте, в районе Клайпеды и в юго-западной части моря, что, по всей вероятности, объясняется обогащением осадков продуктами размыва торфяников, выступающих на дне моря, а также приносом гуминовых веществ выпадающими реками. Среднее значение гуминового коэффициента осадков Балтийского моря (42,9) выше, чем осадков Куршского залива (31,02) и Берингова моря (26,0) (Бордовский, 1964), так как в Балтийском море ОВ в значительной степени имеет континентально-растительное происхождение, а в Куршском заливе и Беринговом море — планктонное.

Результаты кислотного анализа осадков Балтийского моря приведены в табл. 4.

Таблица 4  
Среднее содержание С, N и P в продуктах кислотного гидролиза осадков Азовского и Балтийского морей

(в % от общего содержания С, N и P осадков)

Компоненты химического состава гидролизатов	Азовское море			Балтийское море		
	5%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Остаток после гидролиза	5%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Остаток после гидролиза
С	34,0	21,0	45,0	26,0	13,0	61,0
N	35,3	30,7	34,0	32,0	17,0	51,0
P	46,0	9,0	45,0	62,0		38,0

Из табл. видно, что углерод и азот осадков Азовского моря легче переходит в первый и второй гидролизаты, чем С и N осадков Балтийского моря. Поэтому углерода и азота в остатке после гидролиза осадков Азовского моря меньше, чем в осадках Балтийского моря. Иное показывает содержание фосфора: осадки Балтийского моря отдают в первый и второй гидролизаты больше фосфора, чем осадки Азовского моря. Причина этого кроется в том, что ОВ осадков Азовского моря содержит больше белковых веществ, чем ОВ Балтийского моря, о чем свидетельствует также и отношение С/N, равное в среднем 6,1 для глинистых осадков Азовского моря и 7,13 для Балтийского.

Повышенное содержание фосфатов в легкогидролизуемой части осадков и в грунтовом растворе Балтийского моря объясняется восстановительными условиями придонного слоя, способствующими переходу фосфатов в растворимое состояние.

В Азовском море в придонной воде содержание фосфатного фосфора в среднем равно  $6,2 \text{ мг/м}^3$ , а в Балтийском —  $87 \text{ мг/м}^3$ .

Таким образом, повышенная концентрация  $C_{\text{орг}}$  в осадках впадин Балтийского моря объясняется не только рельефом дна, способствующим накоплению ОВ во впадинах, но также качественным составом ОВ осадков и газовым режимом придонного слоя.

Как видно из табл. 1, первое место по среднему содержанию углерода занимает Черное море. Главной причиной такого накопления ОВ является то, что большая площадь моря (до 70%) с глубинами до 2240 м покрыта тонкозернистыми осадками, обогащенными  $C_{\text{орг}}$  от 2 до 5%. Восстановительные условия всей толщи воды ниже 200 м способствуют медленному распаду отмершего планктона и захоронению его в донных отложениях.

Исследование ОВ осадков Каспийского моря проводилось нами в различных его частях (Горшкова, 1951, 1959). Каспийское море можно разбить на две части: 1) Северный Каспий, представляющий собой мелководный, хорошо аэрируемый, весьма продуктивный водоем, дно которого покрыто в основном грубозернистыми осадками; 2) Средний и Южный Каспий с глубинами 770 и 1000 м, с пониженным в летний период содержанием кислорода на больших глубинах. В связи с указанными условиями большая часть органического детрита вместе с тонкозернистыми частицами из Северного Каспия выносится в Средний и Южный и там осаждается. Поэтому в Северном Каспии среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  составляет 0,63%, а в Среднем и Южном — 1,16.

Для всего моря среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  в верхнем слое осадков составляет 1,02%.

Качественный состав ОВ осадков северной части Каспийского моря имеет большое сходство с качественным составом осадков Азовского моря как по петрографическому составу, так и по химическим показателям, изученным методом кислотного гидролиза (Горшкова, 1951).

В осадках Белого моря (Горшкова, 1957а) содержание  $C_{\text{орг}}$  колеблется от 0,09 до 2,92%, следовательно, максимальное содержание  $C_{\text{орг}}$  в нем такое же, как и в Азовском море, но среднее содержание все же в 1,5 раза меньше. По отношению  $C/N$  осадков центральной части Белого моря, равному 7, а в прибрежной части моря в осадках губ и во взвесах Северной Двины — от 9,3 до 10, видно, что в составе ОВ Белого моря имеются остатки бентоса и планктона, которые в результате низких температур разлагаются только частично в толще воды, а частично доходят до дна и там захороняются.

Баренцево море, как было отмечено, является ярким примером водоема с различными физико-химическими условиями в южной (до  $76^\circ \text{ с. ш.}$ ) и северной частях моря (Горшкова, 1957б). Южная часть Баренцева моря является продуктивным водоемом с богатой биомассой бентоса и пышным развитием планктона. В связи с этим зеленовато-серые илы центральной впадины и района полярного фронта содержат органического углерода около 3%. В северной части моря, отличающейся значительной ледовитостью, содержание ОВ в осадках почти в 2 раза меньше, чем в южной. Грубозернистые осадки в южной части моря, содержащие меньше 1%  $C_{\text{орг}}$ , занимают около 40% всей площади моря, поэтому среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  Баренцева моря равно 1,28%.

Среднее содержание  $C_{\text{орг}}$  верхнего слоя осадков Карского моря составляет 0,83%, так как это море отличается очень суровым климатом, большой ледовитостью, короткими периодами вегетации планктона и

очень слабо развитым бентосом, особенно на коричневых грунтах в глубоководной части моря (Горшкова, 1957в).

В морях, широко открытых в сторону Арктического бассейна — Восточно-Сибирском и Чукотском, содержание  $C_{орг}$  в осадках колеблется от десятых долей до 2%, составляя в среднем 0,79—0,98%, так как осадки наибольшей части площади морей содержат его от 0,5 до 1%. Вся толща воды в указанных морях хорошо аэрируется, в связи с чем здесь развивается разнообразная донная фауна, но большая ледовитость обуславливает короткий период вегетации фитопланктона.

В дальневосточных морях ОВ наиболее изучено в осадках Берингова моря (Бордовский, 1964; Гершанович, 1965; Лисицын, 1966). Среднее содержание  $C_{орг}$  составляет 0,84%, так как осадки его мелководий и глубоководных впадин, содержащие  $C_{орг}$  менее 0,5 и не более 1%, составляют 65% всей площади моря.

В Охотском море осадки материкового склона и шельфовых зон, содержащие от 1 до 2%  $C_{орг}$ , занимают 62,3% площади всего моря, поэтому среднее содержание  $C_{орг}$  составляет 1,06%.

В Японском море благодаря его большим глубинам и теплomu климату большая часть органического детрита успевает разложиться, поэтому осадки, содержащие от 0,5 до 1%  $C_{орг}$  занимают 53,96% площади моря, а от 1 до 2%  $C_{орг}$  — 24,96%. Среднее содержание  $C_{орг}$  (по морю в целом) составляет 0,77%.

Самое малое содержание ОВ найдено в осадках Аральского моря, где содержание  $C_{орг}$  колеблется от 0,07 до 2% (Бродская, 1952), составляя в среднем 0,65%. Причиной этого, видимо, является тот факт, что Аральское море расположено в засушливой зоне, поэтому выпадающие в него реки приносят мало биогенных элементов, что обуславливает слабое развитие фитопланктона по всему морю.

Исследование показало, что накопление ОВ в осадках есть функция многих величин, поэтому за основу нельзя принять какую-либо одну из них, даже такую, как продуктивность водоемов. Общими для всех водоемов факторами, определяющими количество и качественный состав ОВ в осадках, являются климатические условия и газовый режим придонного слоя, влияющие на развитие организмов в водоемах и на скорость распада ОВ в толще воды и в осадках.

## Л и т е р а т у р а

- Безруков П. Л. О распределении органического вещества в осадках Охотского моря.— Докл. АН СССР, 103, 1955, № 2.
- Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра», 1964.
- Бродская Н. Г. Донные отложения и процессы осадкообразования в Аральском море.— Труды ИГН АН СССР, вып. 15, геологическая серия № 5—7, 1952.
- Гершанович Д. Е. Кремнекислота, карбонат кальция и органический углерод в глубоководных отложениях Японского моря.— Труды Гос. океан. ин-та, вып. 31 (43), 1956.
- Гершанович Д. Е. Новые данные о современных отложениях Берингова моря.— Труды ВНИРО, 46, 1962.
- Гершанович Д. Е. Основные результаты морских геологических исследований в Беринговом море и заливе Аляска.— Океанол. исслед., 1965, № 13.
- Глаголева М. А. К геохимии осадков Черного моря.— В сб. «Современные осадки морей и океанов». М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Горшкова Т. И. Исследование детрита в воде и грунте северной части Каспийского моря.— В сб., посвящ. памяти акад. А. Д. Архангельского. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Горшкова Т. И. Органическое вещество осадков Азовского моря и Таганрогского залива.— Труды ВНИРО, 31, вып. 1, 1955.
- Горшкова Т. И. Органическое вещество и карбонаты осадков Белого моря.— Материалы по комплексному изучению Белого моря, вып. 1, 1957а.
- Горшкова Т. И. Органическое вещество и карбонаты осадков Баренцева моря.— Труды ПИНРО, 10, 1957б.

- Горшкова Т. И. Осадки Карского моря.— Труды ВГБО, 8, 1957в.
- Горшкова Т. И. Карбонаты и органическое вещество в осадках среднего и южного Каспия.— Труды ВНИРО, 38, 1959.
- Горшкова Т. И. Органическое вещество осадков Балтийского моря.— Труды ВНИРО, 46, 1962.
- Горшкова Т. И. Хлорофилл и каротиноиды в осадках Балтийского моря и Рижского залива.— Труды ВНИРО, 57, 1965.
- Горшкова Т. И. Органическое вещество донных отложений Балтийского моря.— В сб. «Химические процессы в морях и океанах». М., «Наука», 1966.
- Горшкова Т. И. Грунтовые растворы Балтийского моря и Рижского залива.— В сб. «Химические ресурсы морей и океанов». М., «Наука», 1970.
- Дацко В. Г. Органическое вещество в водах южных морей СССР. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Лисицын А. П. Процессы современного осадкообразования в Беринговом море. М., «Наука», 1966.
- Максимова М. П. Значение первичной продукции в балансе органического вещества в Белом море.— Труды совещ. по первичной продукции. Минск, 1961.
- Максимова М. П. Ориентировочный баланс органического вещества Балтийского моря.— Материалы XVI конфер. по изуч. внутр. водоемов Прибалтики. Петрозаводск, 1971.
- Соскин И. М., Черновская Е. Н. Общая характеристика изменений гидрологических и гидрохимических условий Балтийского моря за последнее десятилетие.— Океанология, 1961, 1, вып. 3.

*В. А. Успенский, С. Г. Неручев, О. А. Радченко, Е. А. Rogozina,  
Г. М. Парпарова, Т. Э. Баранова, Е. А. Глебовская, А. И. Горская,  
И. А. Зелдиченко, А. И. Шапиро, И. А. Шакс, Е. А. Файзуллина*

## **ФОРМИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ИСКОПАЕМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ИХ ЭВОЛЮЦИЯ НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ЭТАПАХ ЛИТОГЕНЕЗА**

Органическое вещество (ОВ) на всех этапах его истории выступает как мощный геохимический фактор, неизменно оказывающий влияние на формирование свойств пород, слагающих осадочную оболочку.

Условия питания осадков ОВ неразрывно связаны с их формационной спецификой и на разных стадиях седиментационного цикла в среднем претерпевают определенные и закономерные изменения. Начальным стадиям цикла в силу повышенного участия элементов континентального режима свойственно преобладание в ОВ гумусовой составляющей, особенно при господстве гумидного климата. По мере развития трансгрессии уменьшение в осадках доли грубого кластического материала обеспечивает определенную последовательность смены не только в литологических типах осадков, но и в условиях питания их ОВ. В распределении ОВ устанавливается значительная однородность концентрации и закономерность в соотношениях его по литологическим типам; в составе ОВ получают преобладание сапропелевые элементы. Снижение в континентальном сносе роли кластического материала повышает значение растворенных биогенов, стимулирующих активное развитие планктона, и в местах особенно замедленного поступления кластического материала длительное накопление дает начало высоким местным концентрациям сапропелевого ОВ типа горючих сланцев. В конечную фазу трансгрессии, когда осадки в типовом формационном спектре представлены чистыми известняками, а также в начале регрессивного этапа концентрации ОВ обычно понижены, как бы отражая истощенность ресурсов бассейна, а затем в нем начинается все более ощущаться приток аллохтонного гумусового материала, знаменующий уже начало нового седиментационного цикла.

При различной формационной структуре седиментационных циклов эти закономерности выражаются по-разному, но общие тенденции не могут не проследиваться с большей или меньшей определенностью даже в пределах малых внутренних ритмов.

На протяжении всей жизни захороненного в осадке ОВ по характеру факторов, оказывающих влияние на ход его преобразований, и по характеру самих преобразований может быть выделено три основных этапа.

Для первого этапа, включающего фазу седиментогенеза и фазу диагенеза, характерно то, что все изменения, протекающие в осадке, находятся под контролем биосферы и состоят в окислительном разрушении ОВ, которое вначале протекает в аэробных условиях и лишь на конечной стадии, обычно уже после захоронения, приобретает анаэробный характер, что существенно сказывается на материальных и энергетических особенностях процессов и на специфике взаимодействия ОВ с окружающей минеральной средой. Если процессы аэробного этапа,

протекающие за счет кислорода атмосферы, не оказывают ощутимого влияния на состав вмещающих ОВ осадков, то анаэробно-окислительные процессы, обеспечивающиеся за счет связанного кислорода минеральных компонентов осадка, приводят к более или менее значительным изменениям его состава и существенно изменяют его облик. Поскольку степень этих изменений эквивалентна расходу ОВ, возможен балансовый анализ окислительных разрушений ОВ в анаэробную фазу.

Опыты реконструкции количеств и состава ОВ по разным этапам литогенеза позволяют с достаточной степенью приближения подойти к оценке суммарных размеров окислительных потерь его и к оценке примерных соотношений между аэробной и анаэробной фазами окислительного разрушения. Подсчеты показывают, что даже в случае наиболее резко выраженных восстановительных фаций осадконакопления в балансе окислительных потерь ОВ на анаэробную фазу приходится в среднем не более 10—15%<sup>1</sup>, а в слабо восстановительных и окислительных фациях эта величина составляет лишь доли процента.

В силу биогенного механизма процессов этот этап в естественной истории ОВ очень сложен и многогранен в отличие от следующего за ним катагенетического этапа. Обилие различных по характеру и природе факторов, определяющих в совокупности фациальную обстановку преобразования осадка, оказывает разнонаправленные влияния на процессы преобразования ОВ. Можно отметить, например, роль сульфатов, присутствие или отсутствие которых в среде осадконакопления обеспечивает существенно различную направленность изменений ОВ и взаимодействующих с ним минеральных компонентов осадка в анаэробную фазу диагенеза. В лагунных обстановках формирующийся кероген характеризуется подчас чрезвычайно высоким осернением благодаря интенсивно протекающему восстановлению сульфатов за счет окисления ОВ. Активное участие биогенного фактора неизбежно обеспечивает некоторое пополнение массы ОВ за счет новообразования его в телах микроорганизмов, обитающих в осадке. Размеры этого пополнения, конечно, незначительны по сравнению с размерами потерь, но оно всегда имеет место на данном этапе геохимической эволюции осадка.

В фазу диагенеза завершается формирование всей специфики вещественного состава ОВ. Последующие преобразования в химизме ОВ при всей их количественной и качественной значительности лишь накладываются на эту первичную, сложившуюся на докатагенном этапе основу — его генетический тип. Вследствие неодинаковой стойкости разных компонентов ОВ к воздействиям биогенных окислительных процессов диагенетическое преобразование его носит резко селективный характер, приводя к накоплению более стойких, в первую очередь липидных компонентов.

Активность и масштабы анаэробных процессов в диагенетическую фазу тем больше, чем большую роль в составе ОВ играют слабо разложенные углеводно-белковые компоненты, являющиеся наиболее благоприятной средой для развития микрофлоры.

Анаэробный процесс по сравнению с аэробным имеет менее законченный характер и сопровождается накоплением полупродуктов окислительного разрушения.

Часть ОВ в осадке сохраняется в виде самостоятельных элементов неоднородности, отдельных тел, отвечающих более или менее отчетливо выраженным фрагментам растительных тканей; часть, переходящая в

<sup>1</sup> С дальнейшим уточнением системы подсчетов (явно в этом нуждающейся в части размеров катагенетических потерь липидного материала) приведенные величины должны еще несколько снизиться, но никак не возрасти.

иловый раствор и сорбирующаяся из него глинистыми частицами, естественно, лишена какой-либо структуры и индивидуальности в смысле состава, представляя собой смешанную систему, именуемую соответственно микстинитом (сорбомикстинитом).

Раздельное изучение детритных и сорбированных элементов ОВ вскрывает существенные и закономерные различия в их химизме, облегчающие понимание специфики рассеянных форм ОВ.

Соотношения сорбированных и детритных форм ОВ закономерно различны при разных его концентрациях: в среднем с понижением концентрации ОВ в нем возрастает доля сорбированных элементов и в породах с очень низким содержанием оно нацело представлено сорбированными формами.

В силу указанных причин размеры концентрации ОВ в осадке выступают как один из существенных параметров в классификационной характеристике генетических типов.

Вещественный состав и химическая структура концентрированных и рассеянных разностей ОВ, формировавшихся за счет однотипного исходного материала, в среднем характеризуются устойчивыми и специфичными чертами различия, как показывают, в частности, исследования с помощью инфракрасной спектроскопии. Сложившиеся в диагенетическую фазу типы ОВ, еще не испытавшего катагенетических воздействий, в какой-то мере нивелирующих их первичную специфику, вырисовываются здесь с наибольшей отчетливостью по всем параметрам их характеристики.

Основу классификационной схемы, обнимающей все сингенетические осадкам разности ОВ, составляют два антипода: гумусовое ОВ, формирующееся за счет остатков высших наземных растений, и сапропелевое ОВ, формирующееся за счет остатков низших водных организмов. Между этими двумя генетическими категориями невозможны переходные формы, но смешанные разности с самыми различными соотношениями распространены весьма широко.

В рамках чисто гумусовых разностей углепетрографами выделяется ряд дифференцирующихся также и по химическим данным форм, от фюзенитов до витринитов, различия между которыми определяются неодинаковыми условиями преобразования одних и тех же элементов растительных тканей.

Сочетание с этой собственно гумусовой основой обычных в гумусовом материале липоидных веществ (смоляных, кутикуловых, спорово-пыльцевых и др.) дополняет набор углепетрографических компонентов, формирующих в различных сочетаниях все разнообразие гумусовых разностей ОВ.

В силу специфики углепетрографических методов, опирающихся лишь на особенности морфологии и на некоторые оптические параметры, главная линия различия в структуре вещества сапропелевых разностей не всегда поддается диагностике<sup>1</sup> и выявление ее в общем случае требует привлечения химических средств исследования. Любой сапропелевый материал можно рассматривать как сочетание двух в структурном отношении резко различных элементов: с одной стороны, веществ липидной природы, с другой — продуктов преобразования углеводно-белкового материала (гумоидных веществ), весьма близких по химическим параметрам к гумусовому веществу, но которые не могут по чисто генетическим соображениям квалифицироваться как собственно гумусовое вещество, поскольку исходным материалом их являются не остатки высших

<sup>1</sup> По морфологическим признакам диагностируются лишь явные элементы неоднородности; диффузные же формы распределения, которые могут сказываться на величинах коэффициента преломления, пока в этом плане не изучены.

наземных растений, а остатки низших водных организмов (водорослей, зоопланктона, бактерий и др.). Вариации в соотношениях между гумоидными и липоидными компонентами в существенной степени определяют изменения в составе и свойствах сапропелевого ОВ при сохранении подчас вполне однозначной квалификации его как чисто сапропелевого образования.

Перечисленные основные категории элементов вещественного состава ОВ в разных их сочетаниях и с разными степенями утраты морфологической их специфики, от четко обособленных структур органического детрита до бесструктурных форм сорбмикстинита, обеспечивают все углепетрографически и химически диагностирующееся разнообразие типов ОВ.

В зоне диагенеза происходит формирование не только вещественного состава керогена, но и основных черт его группового состава, т. е. формирование системы разной степени поликонденсации, поддающейся расчленению при групповом анализе на растворимые и нерастворимые фракции. При формировании этой системы веществ в поведении гумусового и сапропелевого материала проявляются резко различные тенденции.

Особенности поведения сапропелевого материала определяются поведением липидных элементов, составляющих основную его специфику. Активность поликонденсационных превращений липидного материала несомненно зависит в большей или меньшей мере от режима окислительных преобразований осадка. В условиях резкого преобладания аэробного режима поликонденсационные превращения жестко сковывают всю массу липидного материала: в состоянии относительно низкомолекулярных извлекающихся органическими растворителями компонентов сохраняется лишь ничтожно малая доля керогена, а более 99% его представлено нерастворимой фракцией.

При повышенной роли анаэробного режима в виде битумоидной фракции сохраняется значительно большая часть вещества керогена (около нескольких процентов), по-видимому, именно это явление в свое время послужило источником досадного заблуждения, долго бытовавшего в представлениях геохимиков старой школы и полностью не изжитого поныне: повышенные концентрации битумоидов в осадках с анаэробным режимом диагенеза объяснялись восстановительными преобразованиями ОВ.

Как уже отмечалось, при современной структуре биосферы роль анаэробной фазы в общем объеме докатагенетических изменений ОВ весьма ограничена даже при самых благоприятных соотношениях. Можно не сомневаться в том, что в древние (раннепротерозойские?) периоды развития жизни, когда атмосфера была бедна кислородом и главной сферой существования кислородного режима была скорее водная, чем воздушная среда, соотношения объемов окислительных изменений ОВ, связанных с аэробным и анаэробным режимом, должны были существенно отличаться от современных и, соответственно, в составе керогена молодых докатагенетических осадков битумоид должен был играть не третьестепенную, а главную роль.

Аналогичные превращения претерпевают и липидные компоненты гумусового материала, обязательно присутствующие в его составе. Кроме того, для гумусового материала обычно в большей степени, чем для сапропелевого, специфична примесь лейптинитовых компонентов, сложенных изначально полимерлипидными формами (спорополленины, кутины, суберины и др.).

Что касается собственно гумусовых элементов, представленных в докатагенетическую фазу эволюции ОВ, в значительной доле растворимыми в водной щелочи гуминовыми кислотами, то их история рисуется, на наш взгляд, в существенно иных чертах. По-видимому, в основной своей

массе они сохраняются в тех молекулярных объемах, которые были свойственны гуминовым кислотам, лишь теряя в катагенетическую фазу растворимость в водных щелочах с образованием так называемых гуминов. Переход их в высокополимерные системы, надо полагать, совершается уже в разгаре фазы катагенеза, в период углефикационного скачка.

В групповом составе керогена выделяемые при его фракционировании битумоидные компоненты как в сапропелевом, так и в гумусовом ОВ обязаны своим происхождением липидной составляющей. Естественно рассматривать их, по крайней мере в части асфальтово-смолистого комплекса, как низшую степень поликонденсации того же материала, который в виде более глубоко полимеризованных систем слагает основную массу керогена в сапропелевом веществе и лейптинитовую часть керогена в гумусовом веществе. Соответственно более циклической, как правило, природе липоидных компонентов гумусового материала этот асфальтово-смолистый комплекс в нем характеризуется высоким содержанием асфальтенов и веществ типа асфальтогеновых кислот, в то время как в сапропелевом материале главное место принадлежит кислым смолистым фракциям.

В дальнейшем, с ходом катагенетической эволюции эти соотношения претерпевают закономерные изменения, неодинаково выражающиеся в разных типах ОВ и на разных этапах катагенеза.

В диагенетическую фазу вследствие пребывания части ОВ в состоянии истинного или коллоидного раствора проявляются с большей или меньшей степенью активности процессы перераспределения ОВ, подобные весьма обычным в этих условиях процессам перераспределения минеральных компонентов осадка. В результате этих перемещений возникают вторичные концентрации ОВ в виде жильных или гнездовых скоплений, например по диагенетическим трещинам карбонатных конкреций. Соответственно условиям процесса ОВ этих вторичных концентраций носит преимущественно кислый характер и состоит из липидных и гумусовых компонентов ОВ. Возможно, что путем специальных исследований удалось бы показать идентичность его микстинитовым (сорбированным) формам ОВ в соответствующих материнских породах.

Эти первые подвижки ОВ, при которых оно еще сохраняет основные черты сингенетичного осадка материнского субстрата, образуют особый генетический ряд битумопроявлений, принципиально отличный от тех, которые возникают на более поздних этапах литогенеза. К процессам образования подвижных компонентов микронелфи, протекающим уже в катагенетическую фазу и имеющим существенно иное выражение и иной механизм, это явление, разумеется, не имеет никакого отношения, тем не менее вторичные концентрации ОВ, принадлежащие к этому типу, порой могут быть источником ошибочных суждений.

Переход от рассмотренного первого этапа естественной истории ОВ ко второму ее этапу, соответствующий переходу от зоны диагенеза к зоне катагенеза, знаменует принципиально важный скачок за пределы границ биосферы. Не только термические условия, но и ряд других причин, связанных с изменениями характера уплотняющихся и обезвоживающихся осадков на определенных интервалах погружения, делает невозможным дальнейшее существование даже тех скудных остатков бактериальной жизни, которые еще теплились в низах зоны диагенеза. При этом пелитовые осадки вступают в зону абиогенного режима преобразований, надо думать, до достижения соответствующих температурных барьеров, в то время как в смежных с ними коллекторах еще долго могут ощущаться следы деятельности биогенных факторов диагенеза. Вполне естественно, что в разных конкретных условиях формирования и структуры осадков граница раздела может иметь существенно различ-

ное положение<sup>1</sup>. Но во всех условиях переход этой границы означает коренной перелом в характере процессов преобразования: ОВ из сферы многообразных превращений поступает во власть единого геохимического фактора — прогрессирующего возрастания теплового эффекта. Правда, следует отметить, что в реальной обстановке погружающихся осадков этот принципиальный резкий перелом едва ли может иметь четко выраженный характер, вследствие какое-то время сохраняющегося влияния факторов биосферы в виде более или менее активной работы ферментных систем.

Постепенное погружение сопровождается очень медленным повышением температуры, и ОВ, эволюционируя на каждом данном этапе как бы при постоянной температуре, не ощущает деструктивного действия термического скачка. И здесь значительно ярче, чем в условиях любого лабораторного моделирования, на сцену выступают особенности структуры материала, определяющие особенности его поведения.

Гумусовому материалу изначально присущ углеродный скелет полициклических ароматических соединений, который может без существенного материального ущерба переживать перестройку в сплошную решетку графита.

Липидная часть сапропелевого материала формируется за счет поликонденсации преимущественно алифатических структур, в первую очередь непредельных жирных кислот, и в меньшей степени за счет иного типа липидов вплоть до полициклических стероидов. В эту чисто липидную ткань так или иначе вплетаются большие или меньшие количества чуждых элементов гумоидного типа, которые не могут не принимать участия в сложных реакциях поликонденсации.

Возникающим за счет столь разнообразного материала структурам неизбежно должно быть присуще неоднородное и рыхлое строение в части размеров отдельных циклов, наличия в них гетероэлементов, отягощенности гетерополициклических структур алифатическими звеньями разной степени крупности.

Метаморфическая перестройка такого рода систем в гексагональную чисто углеродную сетку графита несомненно должна сопровождаться потерей колоссальных масс вещества в виде более или менее крупных осколков.

Можно привлечь очень грубую, но весьма показательную аналогию — определение коксового числа: если гумусовое ОВ ранних стадий катагенеза теряет при коксовании в виде летучих продуктов около 50% своей массы, то сапропелевое ОВ при невысоком содержании в нем гумоидных элементов подчас на 95% и более переходит в летучие продукты. Соотношения между летучими продуктами и остаточной частью керогена в случае гумусового и сапропелевого ОВ при подобном ходе процесса «метаморфизма» должны различаться более чем на порядок. Исследование различий в характере природных систем достаточно убедительно показывает справедливость этой аналогии в принципе.

Общая направленность катагенетической эволюции разных типов ОВ одина, но качественные и количественные параметры процесса существенно отличаются в зависимости от различий в структуре вещества. Закономерности катагенетической эволюции гумусового ОВ при прослеживании их на петрографически однотипных структурах витреных углей весьма регулярны и давно уже стали восприниматься как своего рода

<sup>1</sup> Полную аналогию этого явления представляют условия смены катагенетического режима режимом гипергенетическим в фазу восходящих движений земной коры. Там уже не отступающие, а наступающие факторы биосферы по проницаемым зонам коллекторов врезаются на многие сотни метров глубже, чем в смежных пелитовых породах, в которых еще длительное время продолжает сохраняться специфика условий катагенетического режима.

эталонная шкала по стадиям катагенного изменения вмещающих осадков. Четко выдержанная последовательность изменений в элементном составе, в величинах выхода летучих веществ, в поведении коэффициентов преломления и других параметров характеристики позволяют выражать в виде плавной кривой ход катагенетических изменений гумусового ОВ от самых низших до самых высших стадий «метаморфизма».

Аналогичная характеристика стадий «метаморфизма» сапропелевого материала встречает значительные трудности вследствие особенностей поведения его под действием факторов катагенеза.

На буроугольных и начальных каменноугольных стадиях в поведении сапропелевого ОВ не замечается принципиальных отличий от поведения гумусового материала.

На подступах к среднекаменноугольной, а частью на среднекаменноугольной стадии ОВ, по-видимому, любого генетического типа, переживает своеобразные изменения, которые в случае гумусовых углей регистрируются по изменениям ряда свойств (в частности, по появлению способности спекаться), которые получили в этом случае название углефикационного скачка.

Аналогичному скачку в преобразовании сапропелевого материала, выражающемуся несравненно более ярко, в недавнее время было присвоено название главной фазы нефтеобразования. В эту фазу в нем, очевидно, происходит отщепление основной массы летучих продуктов «метаморфизма», причем значительную роль в составе этих летучих продуктов играют газообразные и жидкие углеводороды. Состав керогена вследствие остаточного возрастания доли в нем гумоидных элементов теряет типичный для сапропелевых разностей облик, приближаясь к таковому гумусовых разностей ОВ.

Изучение особенностей поведения на этой стадии сапропелевых разностей керогена путем анализа соотношений между данными элементного анализа и величинами коэффициента преломления позволяет допускать возможность некоторого отставания в убыли гетероэлементов вследствие преобладающего отщепления углеводородных структур: типичные для более ранних стадий особенности элементного состава ОВ в какой-то мере сохраняются и на более поздних стадиях катагенеза. Впрочем, специфика этого явления еще недостаточно изучена и требует дополнительных исследований.

С повышением доли гумоидного материала в остаточном керогене он постепенно смещается по составу в сторону области гумусовых образований и, по-видимому, в конце концов выходит на гумусовую линию изменения. Динамика дальнейших изменений этого деградировавшего сапропелевого ОВ, надо думать, не должна существенно отличаться от таковой гумусового материала.

Процессы катагенетического изменения ОВ ведут к значительной убыли его массы. В случае гумусового материала ход этой катагенетической убыли массы ОВ может быть с достаточной степенью приближения охарактеризован посредством балансового анализа. В применении к сапропелевому ОВ балансовый анализ возможен лишь в рамках ранних и, может быть, также конечных стадий, а для главной фазы нефтеобразования недостаточная уясненность специфики процесса не позволяет пока уложить этот процесс в четкую балансовую схему.

Катагенетические потери ОВ состоят в отщеплении ряда определенных по характеру низкомолекулярных продуктов: углекислоты, воды, сероводорода, аммиака (может быть, частично элементарного азота), метана, его гомологов и других углеводородов. Исследования показывают, что состав летучих продуктов метаморфизма ОВ, по крайней мере в части углеводородной составляющей, резко и весьма значительно различен для гумусовых и сапропелевых разностей. Это различие с несом-

ненностью свидетельствует о существенно различном характере процессов деструкции ОВ.

Угледородная часть летучих продуктов «метаморфизма» собственно гумусового ОВ представлена чистым метаном; постоянно регистрирующееся присутствие в ней некоторых количеств этана возможно связано с неизбежным нахождением в гумусовых образованиях каких-то количеств липидных компонентов<sup>1</sup>, однако нельзя исключать и возможность собственно гумусовой его природы. Отсутствие абсолютно чистых разностей гумусового ОВ не позволяет пока решать этот вопрос с полной определенностью.

Но с определенностью можно утверждать, что катагенетические преобразования липидных компонентов должны вносить в состав углеводородных продуктов «метаморфизма» некоторые специфические черты, выраженные тем более четко, чем большую роль играют липиды в составе гумусового материала. Вполне резонно также допускать какое-то участие липидных компонентов и в катагенетическом пополнении углеводородами битумоидной фракции гумусовых образований, но нет никаких оснований ожидать этого от собственно гумусовой их составляющей.

Угледородная часть летучих продуктов метаморфизма сапропелевого материала резко отлична от таковой гумусового ОВ. В ней очень существенную роль играет широкая гамма газообразных гомологов метана, низкокипящих жидких углеводородов, а также и более тяжелых углеводородов, относящихся уже к битумоидной фракции.

Соответственно сказанному фракционный спектр углеводородов гумусового ОВ резко отличается от такового сапропелевых разностей ОВ: в случае сапропелевого ОВ он непрерывен, начиная от метана и кончая наиболее высокомолекулярными углеводородами битумоида; в случае же гумусового ОВ фракционный спектр углеводородных составляющих резко двухвершинен: занимающая левый край его вершина представлена только метаном, занимающая правый край спектра вершина представлена битумоидными компонентами. Промежуточная часть спектра либо отсутствует, либо выражена очень слабо. Нет надобности пояснять, что собственно гумусовой составляющей обязана только крайняя левая часть спектра — острый, как игла, пик метана, а все остальное отражает лишь степень обогащенности гумусового материала липидными компонентами.

В совокупности рассмотренный комплекс углеводородных компонентов ОВ составляет ту материальную базу, за счет которой происходит формирование состава микронефти. Поэтому при обсуждении параметров процесса первичной миграции необходимо в первую очередь располагать данными как по качественной, так и по количественной характеристике этих углеводородных компонентов.

В вопросе исследования состава микронефти необходимо в первую очередь четко разграничивать две стороны задачи: исследования микронефти начальных этапов первичной миграции, когда она только оторвалась от материнской породы, и исследование микронефти конечного этапа аккумуляции, когда она, проделав весь путь, переступает порог аккумуляющей углеводородные флюиды емкости. Микронефть начальных этапов миграции, несомненно, должна содержать какие-то количества компонентов, не способных к преодолению лежащих на ее пути сорбционных барьеров — некоторую избыточную часть захваченных из синби-

<sup>1</sup> Неизбежность нахождения в гумусовом ОВ липидных компонентов, не всегда, может быть, подающихся обнаружению углететрографическими методами (вследствие диффузного их распределения), очевидна уже из того, что любой разности гумусового ОВ свойственно присутствие больших или меньших количеств битуминозных веществ, явно связанных с этим источником.

тумоида ароматических углеводородов и некоторую избыточную часть асфальтово-смолистых веществ. Конечная, предельно рафинированная система должна отвечать по составу аккумулирующемуся в ловушке углеводородному флюиду, и примерные представления об ее особенностях могут быть выведены из характеристики нефтей в залежах, не испытывавших гипергенных воздействий. Разница в составе начальной и конечной систем микронепти находит вполне конкретное воплощение в реальном природном явлении — в существовании специфической категории битумопроявлений, обязанных своим происхождением путевым потерям процессов первичной миграции и аккумуляции. Об этой категории битумопроявлений, пока совершенно не изученной, может быть сказано лишь то, что она в отличие от обычных типов битумопроявлений, связанных с процессами разрушений нефтяных залежей, должна характеризоваться повышенной близостью по составу к синбитумоидам и что суммарные массы битумов при всей мизерности частных случаев проявления должны быть большими, чем массы их в любых других категориях битумопроявлений. Кроме того, для нее должна быть особенно специфичной диффузная сорбированная форма распределения, поддающаяся обнаружению лишь с помощью аналитической техники, хотя и нельзя исключать возможность нахождения порой также и явных форм, типа жильных или гнездовых микроскоплений.

Указанные особенности битумопроявлений этой категории в сочетании с неизбежностью наложения их на сингенетичный фон, а также вполне реальная возможность перехода части вещества в нерастворимые керитовые формы — все это делает задачу изучения битумопроявлений рассматриваемой категории чрезвычайно трудной. Тем не менее, актуальность этой задачи не подлежит сомнению, если учесть, что без точного знания их состава и без точного количественного учета их масс данные битумопроявления не поддаются балансовому анализу ни в плане вопросов геохимии микронепти, ни в плане вопросов оценки масштабов регионально-диффузных подвижек битуминозных веществ.

Эта категория миграционных форм нахождения ОВ, как и упоминавшаяся ранее категория, связанная с диагенетическими перемещениями, принадлежит к разряду нетипичных битумопроявлений, продолжающих сохранять преемственную связь с сингенетичным осадку ОВ и из-за трудностей диагностики очень слабо изученных.

Наиболее типичную и ярко выраженную категорию миграционных форм ОВ составляют генетически более поздние образования, включающие собственно углеводородные залежи и продукты их разрушения, материальной основой которых является уже полностью отчлененная от сингенетичных форм субстанция. Это, с одной стороны, битумы нефтяных и газовых залежей, начиная от момента аккумуляции и кончая разными фазами гипергенного их разрушения, вплоть до вскрытия эрозией битумонасыщенных пластов коллектора, с другой — продукты естественной разгрузки залежи по нарушениям кровли в виде поверхностных выходов или закирований, и жильные или гнездовые скопления битумов на путях миграции. Этим категориям битумопроявлений свойственны наиболее яркие, типичные и наиболее крупные индивидуальные скопления миграционных форм ОВ, хотя по суммарным масштабам эта категория битумопроявлений и не может считаться наиболее значительной. В смысле соотношений с определенными фазами эволюции сингенетичных форм ОВ эта категория миграционных разностей связана с главной фазой нефтеобразования, а многообразие форм ее зависит от условий дальнейших преобразований. В нее входит широкая гамма нафтидов от газов и легких нефтей до асфальтитов, оксикеритов, гуминокеритов, и в ней принципиально возможно присутствие высокометаморфизованных битумов типа высших керитов и антраксолитов.

Чисто внешним аналогом этой категории миграционных форм ОВ являются возгонные образования, возникающие за счет термического разложения ОВ в условиях контактового метаморфизма. Специфичная для последней группы резко деструктивная природа исходного битума делает возможным, в отличие от продуктов регионального метаморфизма, участие в качестве материнского вещества также и чисто гумусового материала, к числу производных которого относится, по-видимому, крайне своеобразная группа нафтоидов, именуемых кергизитидами.

Рассмотренные категории миграционных форм, не исключая и стоящих особняком нафтоидов, связаны с теми этапами катагенетической эволюции ОВ, когда в нем еще сохранилась возможность генерировать подвижные продукты при достаточно активных термических воздействиях. Последующая история сингенетичного ОВ после главной фазы нефтеобразования, по-видимому, не богата событиями и вместе с тем очень длительна, если мерить время одинаковыми темпами нарастания теплового эффекта. Известно, что одна лишь антрацитовая стадия метаморфизма, отвечающая лишь весьма небольшому градиенту изменения в составе ОВ, по длительности, измеряемой градиентом погружения, значительно превосходит все предшествующие ей стадии преобразования ОВ. Едва ли будет ошибкой полагать, что с возрастанием степени метаморфизма ОВ, по крайней мере после главной фазы нефтеобразования, когда превращения всех видов ОВ протекают примерно по схеме гумусовых производных, эквивалентные изменения в элементарном составе ОВ требуют тем больше времени, чем к более высоким стадиям метаморфизма относится наблюдение. Отчасти это может быть связано с особенностями состава отщепляющихся летучих продуктов, в которых все более существенную роль приобретают углеводороды, отчасти с возрастанием упорядоченности структуры ОВ.

Основным углеводородным продуктом метаморфического преобразования ОВ на этой стадии катагенетической эволюции должен быть, по-видимому, метан, независимо от исходного типа ОВ.

В групповом составе керогена на этой стадии наблюдается снижение битумоидных компонентов, особенно резко выраженное в чисто гумусовых образованиях, а также изменение состава битумоидов, сводящееся к возрастанию роли углеводородов и к закономерным сдвигам соотношений асфальтово-смолистых веществ.

При достаточно больших погружениях медленное нарастание количеств углерода и убывание количеств водорода постепенно проводит ОВ через средние и высшие каменноугольные стадии и через все градации антрацитовой стадии метаморфизма вплоть до начала графитизации. Лишь в зонах наиболее глубокого погружения осадков, преимущественно в геосинклинальных системах, где породы теряют нормальный осадочный облик и где ОВ преобразуется в графит, полностью завершается цикл преобразований второго этапа, состоящий в постепенном расщеплении ОВ на летучие и остаточные продукты.

И здесь преобразования ОВ вступают в новый, третий этап, возможный лишь в условиях глубоких погружений и состоящий в особом характере взаимодействиях ОВ с окружающей средой.

В области низких температур взаимодействие ОВ с минеральными элементами среды, приводящее к восстановлению окисных соединений, к изменению подвижности рудных элементов и к развитию процессов оруденения, оказывается энергетически возможным только при участии живого вещества, т. е. в пределах биосферы, до погружения переживающих диагенез осадков в зону катагенеза или после вступления испытывающих восходящее движение осадков зоны катагенеза в сферу действия гипергенетических факторов.

В области глубоких погружений, где температурные условия достигают степеней, допускающих частичное переплавление осадочного материала, становится возможным непосредственное взаимодействие  $S_{org}$  с некоторыми окислами по типу металлургических процессов, приводящее к восстановлению окисных соединений в закисное за счет перехода углерода в подвижные кислородсодержащие продукты ( $CO_2$ ,  $CO$ ). Неизбежное вмешательство в этих условиях магматических процессов ведет к образованию подвижных систем, в которых трудно провести границу между эндогенными и осадочными элементами. В каналах гидротерм, которые принято рассматривать как проявления чисто магматического генезиса, наложение процессов заключительной фазы метаморфизма ОВ несомненно должно играть очень существенную роль, изменяя условия подвижности рудных элементов и воздействуя на условия образования их скоплений по путям следования гидротерм. ОВ как таковое исчезает, часть миграционных продуктов его преобразования, отвечающих более ранним стадиям метаморфизма, включается в процессы эволюции гидротерм, оставляя какие-то ощутимые следы своего присутствия. Этими следами являются не только слабые диффузные нахождения битуминозных веществ в минералах гидротерм, но и мелкие скопления твердых битумов типа антраксолитов внутри гидротермальных жил. Возможность возникновения в этих условиях непердельных структур способствует формированию преимущественно высокополимерных систем типа керитов — антраксолитов, характерных для такого рода обстановок.

Подавляющее большинство битумопроявлений, находимых в связи с гидротермами и именующихся обычно нафтоидами, по-видимому, на самом деле должно быть отнесено именно к этой категории. К этой категории несомненно относится широкое разнообразие экзотических битумопроявлений, обнаруженных за последние годы благодаря тщательным поискам сторонников идей неорганического происхождения нефти. В какой мере эти образования можно считать унаследованными осколками первичных структур ОВ и в какой мере они являются новообразованием, синтезированным из продуктов полной деградации этого же биогенного материала под действием глубинного тепла — смогут установить только дальнейшие исследования.

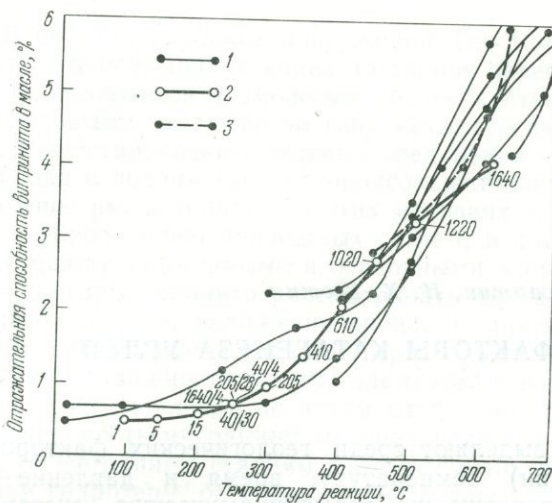
## ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ КАТАГЕНЕЗА УГЛЕЙ

Почти все исследователи выделяют среди геологических факторов катагенеза углей (углефикации) температуру, время и давление — основные параметры, характеризующие термодинамическую систему стратисферы. Подобный подход к анализу этого сложного явления обусловлен глубоким проникновением химии и физики в сущность процессов углефикации, которые в первом приближении объяснимы понятиями гомогенных химических реакций первого порядка, в частности мономолекулярными реакциями полимеризации ароматических сеток углерода, проходящих с ничтожно малыми скоростями. Из уравнений кинетики химических реакций следует, что состояние углефикации определяется как функция температуры и времени пребывания угля при этой температуре. Определения энергии активации углефикационного процесса (Karweil, 1969; Hanbaba, Jüntgen, 1969) позволили установить, что начиная от пластовых температур 50—60° С с повышением температуры на 10° С скорость химических реакций углефикации возрастает примерно вдвое (Лопатин, 1971).

С термодинамических позиций ясно также, что давление тормозит течение химических реакций углефикации, препятствуя эмиграции реакционноспособных веществ (главным образом газов) из угольного пласта. Однако оно оказывает существенное влияние на ход эволюции физической структуры угля.

Литература, связанная с анализом высказанных положений, очень обширна. Мы выделим лишь некоторые из последних исследований (Вассоевич и др., 1969; Касаточкин, 1969; Левенштейн, 1969; Лопатин, 1969а, б, 1971; Bostick, 1971; Hanbaba, Jüntgen, 1969; Karweil, 1956, 1969; Teichmüller M. und R., 1966; Tissot, 1969). Классическим источником в области анализа геологических факторов катагенеза углей является работа немецких углепетрографов Тайхмюллеров (Teichmüller M. und R., 1966). Прикладные аспекты такого анализа для количественной оценки литогенетической измененности осадочных пород и состояния нафтидогенеза первым развил Н. Б. Вассоевич.

Давление и катагенез угля. Во второй половине XIX в. после установления правила Хильта возникло предположение о том, что пластовое давление ответственно за ход углефикации. Позднее в дислоцированных угольных бассейнах были встречены угли высоких этапов катагенеза, и это склонило Уайта к мысли, что тектоническое давление ускоряет углефикацию. И только глубокие исследования в области структурной химии углей, моделирования процессов углефикации и изучение геологических аспектов последней во многих угольных и нефтегазоносных бассейнах, осуществленные в середине XX столетия, убедительно показали незначительную роль давления в процессах катагенеза углей (Касаточкин, 1969; Левенштейн, 1969; Bostick, 1971; Kar-



Фиг. 1. Течение углефикации в процессах моделирования при различных давлениях (Bostick, 1971)

- 1 — эксперименты по коксованию при давлении 1 атм;
- 2 — высокое давление в специальной капсуле, содержащей смесь глины, бурого угля и воды; число показывает давление в атм; длительность эксперимента 30 дней;
- 3 — высокое давление в капсуле с порошком антрацита

weil, 1956; Jüntgen, Karweil, 1966; M. und R. Teichmüller, 1966; Hanbaba, Jüntgen, 1969).

Из классической термодинамики известно, что объемная реакция при химических процессах и, вместе с тем, также при углефикации определяется в первую очередь температурой и временем, а статическое давление препятствует развитию реакций углефикации, так как тормозит удаление газообразных продуктов реакции (Jüntgen, Karweil, 1966). Большое впечатление производят результаты экспериментов по моделированию углефикации, осуществленные немецкими учеными Хуком и Паттейски (Huck, Patteisky, 1964). Исследователи брали каменный уголь с 33% выхода летучих компонентов и при комнатной температуре подвергали его давлению 8000 атм. Выполненный после этого химический анализ не зафиксировал никаких изменений в веществе угля. Затем тот же каменный уголь был подвергнут термолузу при температуре 350° С и атмосферном давлении, в результате выход летучих уменьшился до 18%. Обращает на себя внимание один из важных фактов, добытых учеными в этом эксперименте: *чем меньше давление, тем быстрее при данной температуре нарастает углефикация.*

Один из авторов настоящего сообщения, американский ученый Бостик, обобщил серию классических экспериментов по лабораторному повторению углефикации. На фиг. 1 сведены результаты экспериментов по изучению изменений в веществе угля в процессе коксования (давление  $P=1$  атм) и при искусственном повторении углефикации в специальных капсулах, где  $P$  достигало 1640 атм. Близость кривых зависимости средних значений отражательной способности витринита (показатель изменений в веществе угля) от температуры реакции в несравнимом диапазоне давлений 1—1640 атм ярко демонстрирует то положение, что влиянием давления на течение процессов углефикации можно пренебречь.

Подтверждает изложенное и анализ геологических причин углефикации. Так, Тайхмюллеры (Teichmüller M. und R., 1966) отметили, что отложения карбона субвариссийского передового прогиба характеризуются слабоизмененными углями, хотя складчатость в этом районе ФРГ проявилась весьма интенсивно. Исследовав около 800 угольных проб рурского пласта Зоненшайн, они показали, что углефикация менее всего продвинулась там, где тектоническое давление было наиболее сильным. Сходные геологические условия углефикации описаны ими и для Аппалачского угольного бассейна.

В связи с этим представляет интерес замечание немецких углехимиков (Jüntgen, Karweil, 1966): если направление и сила горного давления меняются, как это происходит в случае тектонических перемещений, то в результате облегчения отвода образующихся продуктов реакций, а также вследствие устранения причин, обуславливающих торможение, реакции углефикации могут ускоряться. Однако с этим механизмом приходится считаться лишь в исключительных случаях, может быть, только в зонах тектонической брекчии.

Еще более убедительны геологические объяснения второстепенной роли давления для процессов углефикации в платформенных осадочно-породных бассейнах. Геологическая история миоценовых углей Голф Коста и карбоновых углей Нижнеэльбской области отличалась непрерывным погружением; ныне они залегают в зоне примерно равных давлений — угли Голф Коста на глубине 5440 м, угли Нижнеэльбской области — 5100 м, однако их стадии углефикации разительно отличаются: первые представляют собой длиннопламенные угли с выходом горючих ( $V^r$ ) 37%, вторые — отощенно-спекающиеся с  $V^r = 16\%$  (M. und R. Teichmüller, 1966).

Давление, замедляя химические реакции углефикации, вместе с тем вызывает изменения физической структуры угля. С его увеличением возрастают оптическая анизотропия, удельный вес, обнаруживается сжатие пор и трещин, уменьшается пористость, происходит перегруппировка мицелл (Тайхмюллер М. и Р., 1971).

Температура и геологическое время — решающие факторы катагенеза углей. Общеизвестно, что температура является определяющим фактором процессов катагенеза ОВ, связанных с углефикацией и нефтеобразованием. Ее доминирующее влияние особенно убедительно обнаруживается в случае контактового «метаморфизма» углей, при прогреве ОВ теплом интрузивного тела и в экспериментах по лабораторному повторению углефикации. При региональном катагенезе ОВ увеличению степени карбонизации соответствует рост значений пластовых температур, что подтверждается прямой связью между ходом изовол и изотерм в профилях по глубоким скважинам (M. und R. Teichmüller, 1966; Лопатин, 1969а). Показательны также соотношения между геотермическим градиентом и углефикацией. Так, в Волгоградском Поволжье коксовые угольные включения среднедевонского возраста встречены на различных глубинах: в районе с достаточно высоким геотермическим градиентом ( $4^\circ \text{C}/100 \text{ м}$ ) на 3300 м, там же, где градиент невелик ( $2^\circ \text{C}/100 \text{ м}$ ), — на 5200 м (Лопатин, 1969б).

Как известно, распределение геотермического градиента в стратиферфере определяется не только интенсивностью теплового потока из глубинных зон Земли, но и наряду с другими факторами — теплопроводностью пород. В итоге должен наблюдаться, при прочих равных условиях, эффект некоторого отставания углефикации в песчаниках по сравнению с глинами. Именно так объясняют аритмию в катагенезе углей из глубоких скважин Саара западногерманские исследователи Тайхмюллеры (Teichmüller M. und R., 1966).

Хотя отмеченные факты и не представляют всеобщего интереса, они весьма показательны для иллюстрации воздействия температуры на углефикацию. Эта удивительно тесная связь позволила утвердить за углями право именоваться *максимальным геологическим термометром*.

Начало современного анализа роли времени в геологических процессах было положено работами В. И. Вернадского, хотя в некоторых аспектах его предвосхитили исследователи из великой плеяды естествоиспытателей XVIII века. В. И. Вернадский (1932) не ограничился заявлением, что геологические науки все без исключения рассматривают изучаемые ими явления в разрезе времени, но дал классический анализ



Фиг. 2. Компенсирование геологического времени температурой при углефикации (Bostick, 1971)

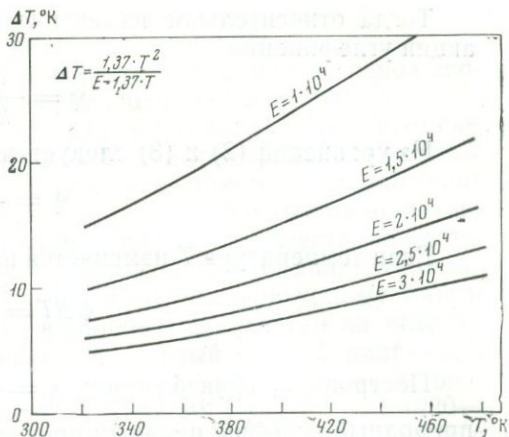
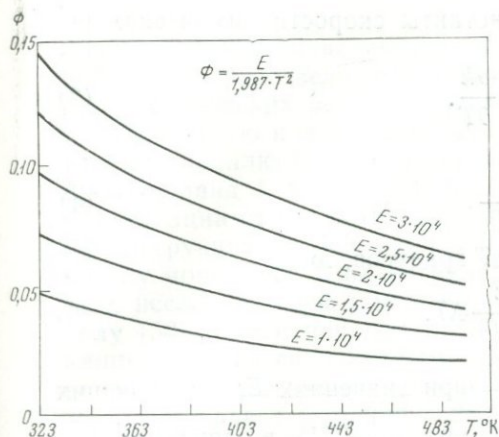
геохимической истории многих элементов. Он развил главным образом первый аспект проблемы — *абсолютный геологический возраст*, определяющий эволюцию живого вещества, элементов земной коры и процессов литогенеза. В последние годы новую попытку внести ясность в анализ роли геологического времени предпринял Н. Б. Вассоевич, который дал конкретное определение двух других проявлений этого фактора: *относительный возраст*, или *этапность* явлений и *длительность* процессов, где время выступает как множитель при активном, созидающем или разрушающем факторе.

В настоящей работе авторы пытались развить главным образом третий аспект учета времени и поставить в связь друг с другом температуру, время и степень углефикации.

В процессах катагенеза органического вещества *длительность* должна быть принята во внимание лишь в том случае, если прогревание было значительным, воздействие же температур до 50° С даже в течение многих миллионов лет не может привести к образованию каменных углей или к началу главной фазы нефтеобразования (M. Teichmüller, 1971; Вассоевич и др., 1969; Karweil, 1969; Лопатин, 1969a, 1971). К примеру, нижнекарбоновые угли Подмосковского бассейна за 300 млн. лет карбонизации не подверглись воздействию пластовых температур выше 25° С и потому не перешли стадии бурых углей. Влиянием времени можно пренебречь и рассматривая факторы углефикации нижнемеловых бурых углей Бентайма (ФРГ), максимальная глубина погружения которых не превысила 800 м.

Иное дело, когда речь идет об альтернативном положении и температуры превышают 50° С. Карбоновые угли Нижнеэльбского прогиба и миоценовые угли Луизианы находятся сейчас в геотермически равной позиции (140—150° С), но первые прогревались в 17 раз дольше, благодаря чему достигли отощенно-спекающегося этапа углефикации, а вторые лишь длиннопламенного (M. und R. Teichmüller, 1966).

Единственной возможностью определить значимость геологического времени и температуры для процессов катагенеза ОВ является их совместная оценка: *воздействие температуры должно определяться с обязательным учетом времени, а влияние времени — с учетом температуры*. Это положение полностью согласуется с имеющимися данными. Бостик, изучавший состояние углефикации во многих осадочно-породных бассейнах, показал, что недостаток геологического времени должен ком-



Фиг. 3. Относительное изменение константы скорости химических реакций углефикации  $\psi$  в зависимости от температуры

Фиг. 4. Зависимость увеличения скорости химических реакций углефикации от изменения температуры  $\Delta T$

$\Delta T$  — изменение температуры, приводящее к увеличению скорости реакции в 2 раза

пенсироваться все большими значениями температур (фиг. 2). Так, для наступления антрацитового этапа катагенеза углей в случае продолжительной углефикации (угли верхнего карбона Оклахомы) было достаточно 270 млн. лет воздействия температур, близких к  $100^\circ\text{C}$ ; немногим большие температуры, но действовавшие в течение более продолжительного времени, привели к тому же итогу верхнекарбоновые угли Мюнстерланда. Однако для юрских углей (возраст 160 млн. лет) юго-западного Техаса уже понадобились температуры  $175^\circ\text{C}$ , а для Салтонской геотермальной площади (поздний плиоцен — ранний плейстоцен) даже  $290\text{--}300^\circ\text{C}$ . Лабораторная реакция по моделированию углефикации (длительность 1 месяц) привела к образованию антрацитов только при  $500^\circ\text{C}$ .

В упрощенном виде совместный учет влияния температуры и геологического времени на результаты углефикации был проведен нами ранее (Лопатин, 1971) и в основе исходил из сведений об энергии активации углефикационного процесса, температурном коэффициенте скорости реакций в различных температурных зонах и о геотермической истории пласта угля. Позднее выяснилась необходимость дальнейшей экстраполяции тенденций, наметившихся в этом анализе, а в ряде случаев и уточнения некоторых положений.

Рассмотрим, как меняется константа скорости химических реакций углефикации с изменением температуры. В соответствии с уравнением Аррениуса

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

где  $k$  — константа скорости реакций,  $\text{сек}^{-1}$ ;  $E$  — энергия активации,  $\text{кал/моль}$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура,  $^\circ\text{K}$ ;  $k_0$  — величина, постоянная для данной реакции.

Из формулы (1) после дифференцирования по  $T$  следует

$$\frac{\partial k}{\partial T} = \left( k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \right) \cdot \frac{E}{RT^2} \text{ или } \frac{\partial k}{\partial T} = k \frac{E}{RT^2}. \quad (2)$$

Тогда относительное изменение константы скорости химических реакций углефикации

$$\psi = \frac{1}{k} \cdot \frac{\partial k}{\partial T} \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) следует, что

$$\psi = \frac{E}{RT^2} \quad (4)$$

Если температура  $T$  изменяется на  $\Delta T$  градусов, то

$$\psi \Delta T = \frac{E}{RT^2} \Delta T \quad (5)$$

Построим график функции  $\psi = \frac{E}{RT^2}$  при значениях  $E$ , отражающих природный углефикационный процесс (Лопатин, 1971), в зависимости от температуры (фиг. 3). Пример: пусть  $T=373^\circ \text{K}$ ;  $E=1 \times 10^4 \text{ кал/моль}$ ;  $\Delta T=1^\circ \text{K}$ , тогда  $\psi=0,0365$ . При  $\Delta T=10^\circ \text{K}$   $\psi=0,365$ . Очевидно, что при одном и том же  $\Delta T$  и постоянном  $E$  относительное изменение константы скорости реакций углефикации уменьшается с увеличением температуры.

Принятое нами ранее допущение об ускорении реакций углефикации вдвое при увеличении температуры на  $10^\circ \text{C}$  (начиная с  $50^\circ \text{C}$ ) хорошо соответствует природному явлению, но его можно уточнить. Вероятно, задача должна быть поставлена следующим образом: при каком изменении температуры ( $\Delta T$ ) скорость реакций углефикации возрастает вдвое?

Из формулы (1) для температуры  $T+\Delta T$  следует, что

$$k_{T+\Delta T} = k_0 e^{-\frac{E}{R(T+\Delta T)}} \quad (6)$$

Деление уравнения (6) на (1) дает

$$\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T} = e^{\frac{E \cdot \Delta T}{RT(T+\Delta T)}} \quad (7)$$

Величина  $\frac{k_{T+\Delta T}}{k_T}$  равна 2 в том случае, если показатель степени  $e$  в формуле (7) составляет 0,69 (так как  $e^{0,69}=2$ ). Это означает, что

$$\frac{E \cdot \Delta T}{RT(T+\Delta T)} = 0,69 \quad (8)$$

Решение уравнения (8) относительно  $\Delta T$  дает

$$\Delta T = \frac{0,69RT^2}{E - 0,69RT} \quad (9)$$

Подставляя значение  $R$ , получим

$$\Delta T = \frac{1,37T^2}{E - 1,37T} \quad (10)$$

По формуле (10) рассчитаны кривые фиг. 4. Если учесть, что величина  $0,69RT$  много меньше  $E$ , то при равных  $T$  величина  $\Delta T$  обратно пропорциональна величине  $E$ , а при равных  $E$  величина  $\Delta T$  прямо пропорциональна  $T$ .

Изложенное свидетельствует, что в процессах катагенеза углей применение правила Вант-Гоффа носит грубо приближенный характер,

и если бы уже сейчас мы располагали сведениями о вполне определенной, достоверной величине энергии активации, то увеличение вдвое скорости химических реакций следовало проводить согласно фиг. 4.

Совместную количественную оценку влияния температуры и времени удобно проиллюстрировать на примере шестикилометровой скважины Мюнстерланд I, вскрывшей более 100 угольных пластов с диапазоном углефикации от этапа газовых углей до сильно измененных антрацитов. Реконструкция глубин залегания угольных пластов осуществлялась по методу мощностей, а палеотемператур — по материалам западногерманских исследователей (Лопатин, 1971). Первому температурному интервалу (50—60° С), начиная с которого влияние *длительности* на углефикацию становится заметным, присваивается самый низкий ранг — 2<sup>-5</sup>, следующему интервалу (60—70° С) в соответствии с расчетами (Лопатин, 1971) вдвое больший — 2<sup>-4</sup>, третьему (70—80° С) — 2<sup>-3</sup>, ..., (220—230° С) — 2<sup>12</sup>. Затем определяется длительность пребывания пластов в каждой 10-градусной температурной зоне, а отсюда температурно-временной показатель  $\Sigma\tau$ , отражающий количество тепла, полученного углем за его геотермическую историю. Безусловно, здесь в понятие «количество тепла» мы, как и его автор Н. Б. Вассоевич, не вкладываем содержание, которое закрепилось за ним в классической физике, а развивая эту мысль, предлагаем учитывать два следующих понятия: *элементарный импульс тепла* — безразмерную величину ( $\tau$ ), представляющую собой произведение температурного коэффициента скорости реакций углефикации в 10-градусной геотермической зоне на промежуток (в млн. лет) геологического времени, в течение которого уголь находился в данной зоне; *суммарный импульс тепла* (СИТ) — сумму элементарных импульсов тепла ( $\Sigma\tau$ ), полученных угольным пластом за геологическую историю. Например, суммарный импульс тепла тощих углей пласта Зарнсбанк складывается из следующих элементарных импульсов тепла (фиг. 5) <sup>1</sup>:

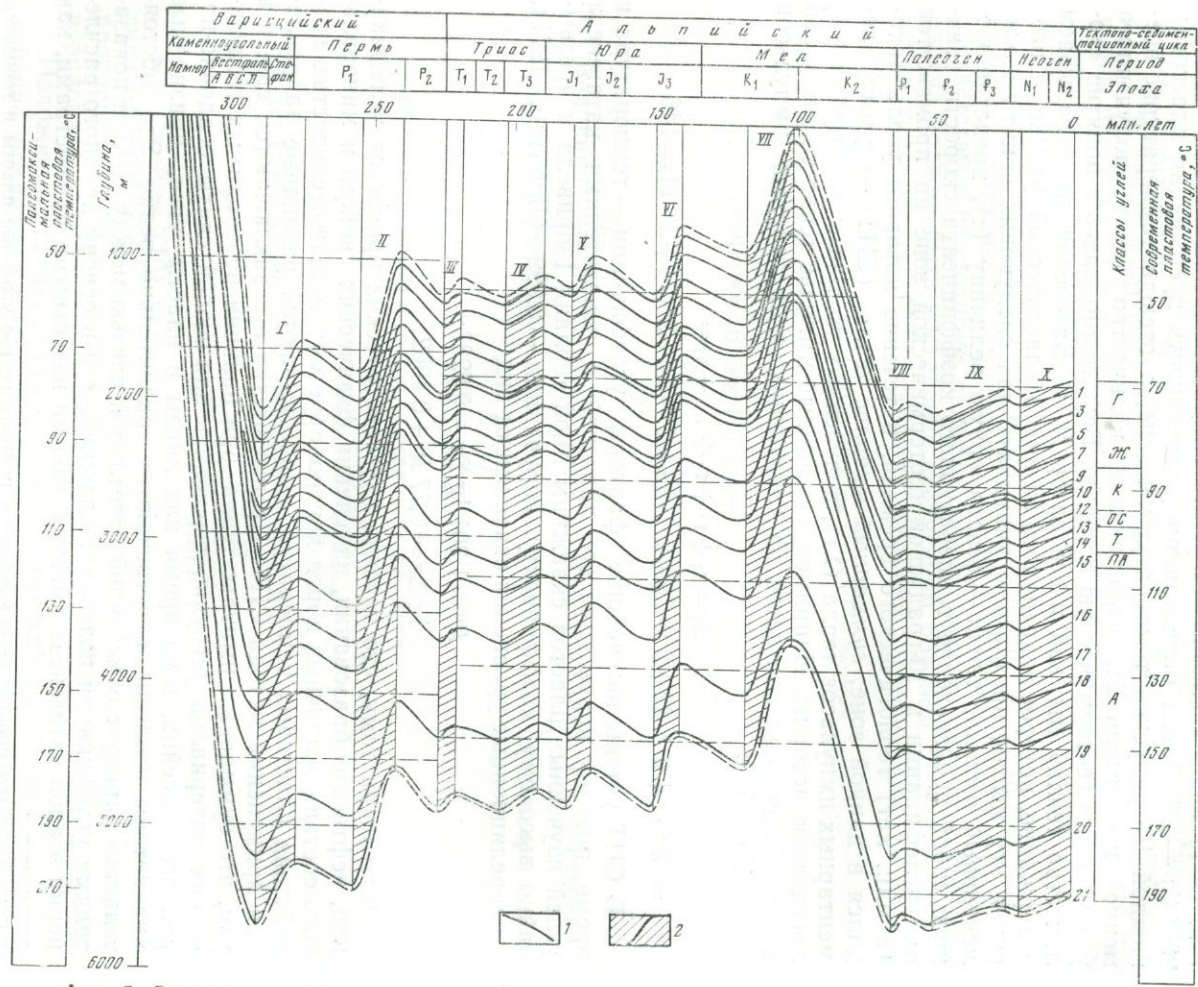
$$\begin{aligned} \Sigma\tau &= \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots + \tau_7 = \\ &= 2^{-5} \cdot 7 + 2^{-4} \cdot 22 + 2^{-3} \cdot 76 + 2^{-2} \cdot 59 + 2^{-1} \cdot 51 + 2^0 \cdot 74 + 2^1 \cdot 11 = 146 \end{aligned}$$

В СИТ учтены важнейшие факторы углефикации — температура и время, поэтому корреляция его значений с показателями катагенеза углей изученных пластов скважины Мюнстерланд I привела к чрезвычайно высокому коэффициенту корреляции — 0,999 (Лопатин, 1971), а корреляционные уравнения связи имеют вид

$$\begin{aligned} R^0 &= 1,301 \lg \Sigma\tau - 0,5282; \\ \lg \Sigma\tau &= 0,77 R^0 + 0,4062. \end{aligned}$$

Благодаря тому, что течение катагенетических процессов углефикации, нефтегазообразования, изменения физических свойств и минерального состава осадочных пород контролируется продолжительностью воздействия пластовых температур, вырисовываются различные направления применения метода СИТ. Преимущества его заключаются еще и в том, что суммарный импульс тепла при наличии необходимых геологических материалов нетрудно вычислить для любой свиты осадочно-породного бассейна, в то время как линзы и пласты угля, признанные индикаторы катагенеза, встречаются сравнительно редко. Это обстоятельство наряду с отмеченной отчетливой связью между СИТ и показателями углефикации позволяет положить его в основу дробного расчленения этапов катагенеза вместе с такими известными параметрами, как

<sup>1</sup> Фиг. 5 для публикации генерализована, поэтому не все угольные пласты и геозотермы оказались нанесенными.

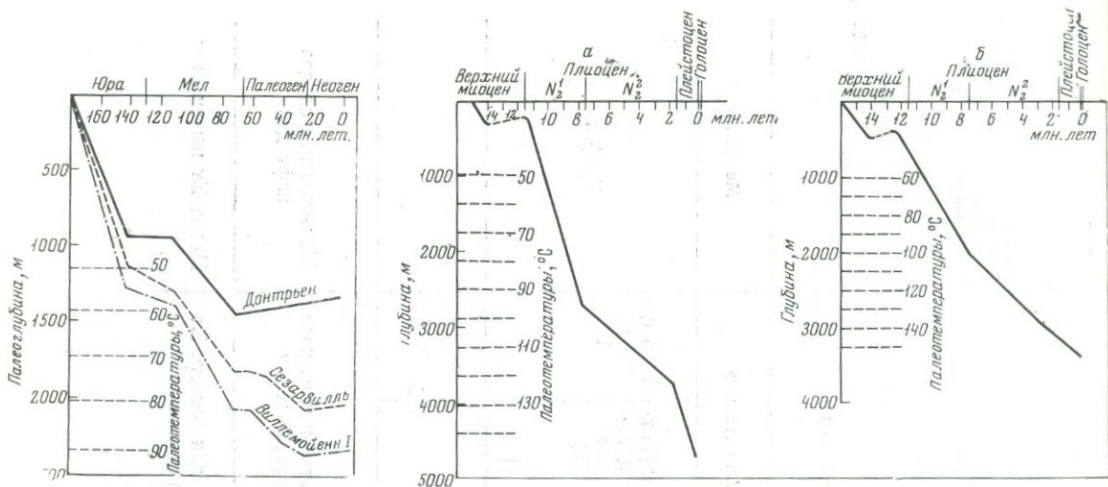


Фиг. 5. Эволюция глубин залегания углей Мюнстера за геологическую историю (Лопатин, 1971);

- 1 — этапы опускания;  
 2 — этапы поднятия.  
 Кризисы — геозотермы.
- Наиболее характерные группы пластов, вскрытые скважиной Мюнстерланд I:
- 1 — Лаура-Виктория;
  - 2 — Катарина;
  - 3 — Матильде;
  - 4 — Карл;
  - 5 — Вильгельм;
  - 6 — Президент-Хелене;
  - 7 — Ангелика;
  - 8 — Зоненшайн;
  - 9 — Жирондель-8;
  - 10 — Жирондель-2;
  - 11 — Финефрау;
  - 12 — Крефтеншир-2;
  - 13 — Зарнсбанк;
  - 14 — Хауптфлэц-2;
  - 15 — Хауптфлэц-1;
  - 16 — Хинбеке;
  - 17 — Зенгсбанк;
  - 18 — 21 — маломощные пласты и линзочки угля.
- Перерывы в осадконакоплении и основные орогенетические фазы, по Штилле:
- I — предсреднесакмарский (астурийская),
  - II — предверхнепермский (саальскаг),
  - III — нижнетриасовый,
  - IV — верхнетриасовый,
  - V — предсреднеюрский,
  - VI — верхнеюрский (киммерийская),
  - VII — предверхнемеловой (австрийская),
  - VIII — нижнепалеогеновый,
  - IX — преднеогеновый (ларамийская и пирейская),
  - X — предплейстоценовый (штрийская и аттическая)

Фазы нефтидогенеза и суммарный импульс тепла на разных стадиях литогенеза  
по Н. Б. Вассоевичу и Н. В. Лопатину

Показатели	Диagenез	Протокатагенез	Мезокатагенез					Апокатагенез			Метагенез	
			Каменный уголь					Тошние А	Полуантрацитовые ПА	Антрацитовые А		
Степень углефикации	Торф	Бурий уголь Б	Длинно- пламен- ные Д	Газо- вые Г	Жир- ные Ж	Коксовые К	Отощенно- спекающиеся ОС					
Отражательная способность витринита, $R^\circ$ (в %)		0,25	0,53	0,85	1,20	1,57	1,90	2,00	2,50	2,60	3,0	
Фазы нефтидогенеза	Раннего газообразования (главным образом метан)		Главная фаза нефтеобразования (одновременно продолжается газообразование)			Газоконденсатная		Позднокатагенетического метанообразования			Исчезновение следов нафтидов	
$\Sigma\tau$ (по Н. В. Лопатину)	Метод $\Sigma\tau$ неприменим		6—9	10—22	23—47	48—90		Данных для расчета $\Sigma\tau$ еще недостаточно			Метод $\Sigma\tau$ неприменим	



Фиг. 6. Исходный график для расчета суммарного импульса тепла (СИТ) пласта «черные бумажные сланцы» по трем площадям Парижского бассейна; восстановление палеоглубин и палеотемператур по Тиссо (Tissot, 1969)

Фиг. 7. Исходные графики для расчета СИТ нефтематеринского верхнемiocенового пласта осадочнопородных бассейнов Вентура (а) и Лос-Анджелес (б) (Лопатин, 1971)

отражательная способность витринита и выход летучих компонентов угля.

Важно отметить, что суммарный импульс тепла надежно свидетельствует о продвижении главной фазы нефтеобразования (ГФН) в осадочных породах. Впервые о возможном влиянии геологического времени на созревание микронепти писал Н. Б. Вассоевич в 1954 г. Только 10—15 лет спустя этот взгляд получил дальнейшее развитие в работах американского геохимика Филиппи и французских исследователей Луи и Тиссо. Начало ГФН, которое Н. Б. Вассоевич (1967) связывает с наступлением этапа длиннопламенных углей, определяется значениями  $\Sigma\tau$  6—7, а максимум нафтидогенеза, отвечающий этапу газовых углей, характеризуется значениями  $\Sigma\tau$ , близкими к 20 (см. таблицу). О завершении ГФН свидетельствуют значения  $\Sigma\tau$ , равные примерно 50—60.

Для того чтобы утвердить в качестве гипотезы связь ГФН и СИТ, рассмотрим несколько примеров. На фиг. 6 демонстрируется восстановление в исторической последовательности глубин захоронения и палеотемператур для основной нефтематеринской свиты Парижского бассейна «черные бумажные сланцы» (нижний тоар), выполненное Тиссо (Tissot, 1969). Расчеты суммарного импульса тепла показывают, что в Донтръене эта свита еще не достигла ГФН, в Сезарвилле ( $\Sigma\tau=12$ ) находится в начале ее, а в Виллемойени I отмечается наиболее благоприятная обстановка для процессов нефтеобразования — зона газовых углей с  $\Sigma\tau=22$ . Отсутствие угольных включений лишает нас возможности более убедительно подкрепить расчеты  $\Sigma\tau$ , но характер распределения нефтегазоносности в Парижском бассейне подтверждает это ориентировочное расчленение ГФН (Tissot, 1969; Вассоевич, Геодекян и др., 1972).

Влияние температуры и времени на образование нефти в недрах калифорнийских осадочных бассейнов изучалось Филиппи (Philippi, 1965). Ему удалось показать, что нефть образовалась здесь в глубоководных осадочных породах. Так, в бассейне Лос-Анджелес, где геотермический градиент составляет  $3,91^\circ\text{C}/100\text{ м}$ , нефтеобразование достигает максимума на глубинах около 3000—3300 м

(температуры 140—150° С). Расчет по методу СИТ (фиг. 7) дает близкие результаты — конец газового этапа катагенеза.

В бассейне Вентура современный геотермический градиент равен 2,66° С/100 м. Филиппи утверждает, что нефтеобразование в верхнемиоценовой «глинистой толще» достигает зрелости в области температур, немного превышающих 143° С (глубины несколько больше 4570 м). Значения  $\Sigma\tau$  (см. фиг. 7) позволяют предположить, что завершение газового этапа катагенеза ОВ приходится на глубины 4650—4700 м (температуры 145—150° С), что хорошо соотносится с данными Филиппи.

Расчленение шкалы катагенеза по методу СИТ было выполнено также для верхнепротерозойских и нижнепалеозойских отложений Среднерусского осадочного бассейна (Вассоевич, Высоцкий и др., 1972). Показательно, что в этих породах (возраст 600—700 млн. лет) ГФН развивалась в мягких геотермических условиях при температурах главным образом 60—70° С. В тоарских глинах наиболее прогнутой части Парижского бассейна процесс нефтеобразования проходил в более короткое время и, стало быть, в более жестких геотермических условиях — 90—100° С. В миоценовых глинах калифорнийских осадочных бассейнов ГФН началась примерно 5 млн. лет назад, достигнув ныне этапа газовых углей, и еще не завершилась, хотя значения пластовых температур превысили 140° С. Эти примеры свидетельствуют о том, что СИТ может быть использован при прослеживании продвижения ГФН в недрах. Вместе с тем они подтверждают тот факт, что в процессах катагенеза ОВ температура компенсирует время.

Совершенно очевидно, что существуют ограничения метода СИТ, которые говорят о пределах его применения. Реконструкция глубин залегания методом мощностей возможна только в условиях компенсированного прогибания земной коры осадконакоплением (Белоусов, 1962). Удобнее всего применять этот метод для осадчнопородных бассейнов, выполненных мезозойскими и кайнозойскими отложениями и устойчиво прогибавшихся в течение всей геологической истории, тогда, когда нет значительных перерывов в осадконакоплении, а современный геотермический градиент обычно близок к палеомаксимальным значениям.

Суммарные импульсы тепла, указанные в таблице, нуждаются в уточнении. Материалы скважины Мюнстерланд I, относящиеся к предгорной части передового прогиба и принятые за основу при составлении этой таблицы, должны быть дополнены сведениями о соотношении углефикации и СИТ по разрезу глубоких скважин платформенных осадчнопородных бассейнов. Попытка воспользоваться представленным вариантом таблицы для расчета  $\Sigma\tau$  платформенных нефтегазоносных бассейнов дает удовлетворительные результаты только в геотермическом диапазоне 50—150° С.

В дальнейшем, очевидно, следует принять определенное значение энергии активации углефикационного процесса (вероятно, близкое к  $1 \cdot 10^4$  кал/моль), что позволит избежать некоторых упрощений и точно установить температурный коэффициент скорости реакций углефикации в выделенных геотермических зонах.

Итак, температура и время определяющим образом влияют на ход катагенетических процессов изменения угля и рассеянного в осадочных породах ОВ. Пониманию общей картины углефикации и нефтеобразования в известной мере способствует предложенный метод совместного учета этих факторов.

Авторы признательны профессору Н. Б. Вассоевичу за ценные советы и П. Л. Антонову за помощь в расчетах по кинетике химических реакций.

## Литература

- Белоусов В. В. Основные вопросы геотектоники. М., Госгеолтехиздат, 1962.
- Вассоевич Н. Б. Спутник полевого геолога-нефтяника. Л., Гостоптехиздат, 1954.
- Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти.—Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Чернышев В. В. Главная фаза нефтеобразования.—Вестн. МГУ, серия геол., 1969, № 6.
- Вассоевич Н. Б., Высоцкий И. В., Егоров В. А., Корчагина Ю. И., Кривошеева З. А., Соколов Б. А. Геолого-геохимическое обоснование перспектив нефтегазоносности Московской синеклизы. М., Изд-во ВНИИОЭНГ, 1972.
- Вассоевич Н. Б., Геодекия А. А., Зорькин Л. М., Лопатин Н. В., Серегин А. М., Соколов Б. А., Стадник Е. В., Чернышев В. В. Нефтегазоносные осадочные бассейны.—Международн. геол. конгресс, XXIV сессия. Докл. сов. геол. М., «Наука», 1972.
- Вернадский В. И. Проблема времени в современной науке.—Изв. АН СССР, отд. матем. и естеств. наук, 1932, № 4.
- Касаточкин В. И. Проблема молекулярного строения и структурная химия природных углей.—Химия твердого топлива, 1969, № 4.
- Левенштейн М. Л. Основные проблемы регионального метаморфизма углей.—В сб. «Геология угольных месторождений», 1. М., «Наука», 1969.
- Лопатин Н. В. О роли времени в процессах карбонизации каменных углей.—Вестн. МГУ, серия геол., 1969а, № 1.
- Лопатин Н. В. О главной фазе нефтеобразования.—Изв. АН СССР, серия геол., 1969б, № 5.
- Лопатин Н. В. Температура и геологическое время как факторы углефикации.—Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 3.
- Тайхмюллер М. и Р. Катагенез угля (углефикация).—В сб. «Диagenез и катагенез осадочных образований». М., «Мир», 1971.
- Bostick N. H. Thermal alteration of clastic organic particles as an indicator of contact and burial metamorphism in sedimentary rocks.—Geoscience and Man, 1971, 3.
- Hanbaba P., Jüntgen H. Zur Übertragbarkeit von Laboratorium-Untersuchungen auf geochemische Prozesse der Gasbildung aus Steinkohle und über den Einfluss von Sauerstoff auf die Gasbildung.—In «Advances in Organic Geochemistry», Oxford, 1969.
- Huck G., Patteisky K. Inkohlungsreaktionen unter Druck.—Fortschr. Geol. Rheinland und Westfalen, 1964, № 12.
- Jüntgen H., Karweil J. Gasbildung und Gasspeicherung in Steinkohlenflözen.—Erdöl und Kohle — Erdgas-Petrochem., 1966, N 19.
- Karweil J. Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der physikalischen Chemie.—Z. Dtsch. geol. Ges., Bd. 107, 1956.
- Karweil J. Aktuelle Probleme der Geochemie der Kohle.—In «Advances in Organic Geochemistry». Oxford, 1969.
- Philippi G. T. On the depths, time and mechanism of petroleum generation.—Geochim. et cosmochim. acta, 29, 1965, № 9.
- Teichmüller M. Anwendung kohlepetrographischer Methoden bei der Erdöl- und Erdgasprospektion.—Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochem., 1971, № 2.
- Teichmüller M., Teichmüller R. Geological causes of coalification.—In «Coal Science», Washington, 1966.
- Tissot B. P. Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments: Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur.—Rev. Inst. franç. pétrole, 24, 1969, N 4.

Я. М. Аммосова, Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова

## ПОЧВЕННЫЕ ЛИПОИДЫ

В современных почвах на огромных территориях суши непрерывно осуществляется процесс гумификации органических остатков, ведущий к образованию и накоплению новых косных форм органических соединений углерода, устойчивых вне организма в термодинамических условиях осадочной толщи земной коры.

Важнейшим продуктом гумификации в почве являются гумусовые кислоты, роль которых в геохимических процессах и связь их со структурными особенностями углей и других форм органического вещества (ОВ) литосферы являлась предметом многих исследований (Манская, Дроздова, 1964). Значительно менее известны роль и состав почвенных липоидов в современных процессах гумификации и в дальнейших превращениях почвенного ОВ при диагенезе.

Оценивая значение липоидов в биогеохимических системах, необходимо принять во внимание следующие положения: содержание этой группы веществ в почвенном гумусе колеблется от 2 до 14% (Тюрин, 1937; Драгунов, Высоцкая, 1953; Кононова, 1963), а по некоторым данным в условиях заторфованных почв, тундры, горных почв — 20—24%, а иногда более (Аммосова, Семенова, 1972). По химическому строению липоиды резко отличаются от других групп гумусовых веществ, имея в своем составе значительную долю алифатических структур. Последнее приводит к ряду специфических химических свойств. Особый интерес вызывает эта группа в связи с ее своеобразной «меченостью» (Васюевич, 1968, 1971) благодаря наличию такого рода скелетных форм, как парафины (жиры, воска), стероиды, терпены, каротиноиды, хлорофилл и другие порфириновые пигменты. Эти соединения сравнительно легко обнаруживаются по совершенно специфическим электронным или молекулярным спектрам, что дает возможность проследить пути и механизмы трансформации этих веществ в ходе гумификации и диагенеза.

В литературе липоидную фракцию ОВ обозначают, как правило, «битумы» или «воска-смолы». Иногда, избегая каких-либо терминов, говорят о фракции ОВ, извлекаемых спиртобензольной смесью. Поскольку в биохимии группа веществ, извлекаемых органическими растворителями, объединяется общим термином «липиды» и термин этот получил широкое распространение, мы считаем, что он является более удачным и в дальнейшем используем его для обозначения спиртобензольных экстрактов (СБЭ) из почв. В составе липоидов (Л) различают ряд групп: жиры, воска, фосфолипиды, стероиды, каротиноиды, хлорофилл и другие порфирины, спирторастворимые белки и т. п., все эти группы присутствуют в ОВ почв. Липоиды попадают в почву с растительными остатками, кроме того, не исключена возможность синтеза липоидов непосредственно в почве различными микроорганизмами, например парафиноокисляющими дрожжами, фотосинтезирующими бактериями и др.

Нами исследовались липоидные фракции главнейших генетических типов почв. Извлечение производилось из воздушносухой навески почв, в которых предварительно отбирались корешки, а также из подстилок свежего опада и листьев растений. Растворителем служила спиртобензолная смесь (1 : 1), экстракцию осуществляли в аппаратах Сокслетта и Греффе (Родионова, 1969). Экстракция в аппарате Сокслетта протекает долго и не обеспечивает полного выхода воско-смол. Интенсификация процесса экстракции с помощью аппарата Греффе — Зайченко значительно повышает извлекаемое из почвы количество воско-смол (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная экстракция в аппаратах Греффе — Зайченко и Сокслетта

Номер образца	Почва, угодие	Горизонт	Глубина отбора образца, см	Аппарат			
				Сокслетта		Греффе — Зайченко	
				Содержание СБЭ, % к почве	Содержание углерода СБЭ, % к общему содержанию С <sub>орг</sub>	Содержание СБЭ, % к почве	Содержание углерода СБЭ, % к общему содержанию С <sub>орг</sub>
1	Южный чернозем. Пашня. Крым	A <sub>пах</sub>	0—23	0,09	4,35	0,28	14,04
2	Чернозем шоколадный. Пашня. Румыния	A <sub>пах</sub>	0—20	0,10	6,71	0,12	12,32
3	Горно-луговая почва. Таволгово-райграсовый луг. Крым	A <sub>1</sub>	6—20	0,45	6,61	0,76	11,06
4	Горно-лесной бурозем. Залежь. Крым	A <sub>1</sub>	1—18	0,07	6,24	0,21	19,53
5	Корковый солончак. Выгон. Крым	B <sub>1</sub>	2—15	0,26	7,32	0,40	11,22

Весьма существенное увеличение содержания воско-смол при экстракции их в аппарате Греффе может значительно изменить наши представления о роли этой фракции в биохимии почв. Еще предстоит выяснить, за счет какой из фракций образуется наблюдаемая разница. Можно пока предположить, что неопределявшаяся ранее часть воско-смол входила в негидролизуемый остаток и составляла часть так называемого гумина, хотя не исключено их присутствие в гуминовых (гиматомелановых) кислотах.

В изученных почвах (табл. 2) содержание липоидов колеблется от 0,02 до 0,5 в % к почве и от 2,69 до 80 в % к С<sub>орг</sub>. В большинстве верхних гумусовых горизонтов многих автоморфных почв доля липоидов находится в пределах 2—10% от общего углерода (по экстракции в аппарате Сокслетта). Больше содержание липоидов бывает приурочено к почвам повышенного увлажнения (гидроморфным), торфянистым, тундровым и горным. Часто наблюдается относительное накопление в более глубоких горизонтах. В некоторых почвах абсолютное содержание липоидной фракции остается постоянным по всей глубине почвенного профиля. Отсюда относительное накопление липоидов в горизонтах В и С.

Физические и химические характеристики липоидов и связь их с экологическими условиями более подробно рассматриваются на примере отдельных почв.

## Выход и состав спиртобензольных экстрактов (битумоид — СББ)

Объект выделения экстракта	Гори- зонт	Глубина, см	СББ	$\frac{СББ}{С_{общ}}$	Воска, %	Смолы, %
Листья чая, разрез 127а	—	—	22,78	—	29,12	70,78
Листья папоротника, разрез 120	—	—	7,65	—	80,21	19,79
Лесная подстилка, разрез 106	A <sub>0</sub>	—	4,36	—	33,06	66,94
Чайная подстилка, разрез 127а	A <sub>0</sub>	—	2,92	—	42,44	57,56
То же, разрез 120а	A <sub>0</sub>	—	4,90	—	31,99	68,01
Краснозем легкоглинистый, пылеватый, разрез 106	A <sub>1</sub>	10—14	0,39	8,5	61,11	38,89
	AB	14—26	0,09	11,3	66,92	33,08
	B <sub>1</sub>	26—52	0,14	36,8	67,50	32,50
	B <sub>2</sub>	52—76	0,11	38,0	60,24	39,76
	C <sub>1</sub>	76—140	0,09	53,0	58,46	41,54
	C <sub>2</sub>	140—190	0,14	77,7	55,26	44,74
Краснозем легкосуглинистый, пылеватый, разрез 127а	A <sub>пах</sub>	0—10	0,14	4,1	65,00	35,00
Желтозем легкосуглинистый, песчано-пылеватоглееватый, разрез 120	A <sub>1</sub>	10—15	0,18	9,5	36,73	63,27
	AB	15—36	0,19	36,1	32,59	67,41
	B <sub>1</sub>	36—57	0,02	5,7	29,69	70,31
	B <sub>2</sub>	57—115	0,23	76,7	28,26	71,74
	B	115—150	0,12	80,0	29,51	70,49
	BC	150—200	0,04	66,6	30,34	69,66
	C	200—220	0,10	77,0	31,71	69,29
Желтозем легкоглинистый, пылеватый, разрез 120а	A <sub>пах</sub>	0—10	0,23	11,3	29,69	70,31
Субтропическая, подзолистая, среднесуглинистая, крупнопылеватая почва, разрез 123	A <sub>1</sub>	0—10	0,28	10,3	66,23	33,77
	A <sub>1</sub> A <sub>2</sub>	10—20	0,12	14,5	50,00	50,00
	A <sub>2</sub>	20—34	0,02	20,0	49,00	51,00
	BC	34—57	0,06	24,0	37,75	62,25
	BC <sub>1</sub>	57—100	0,14	93,4	38,00	62,00
	BC	100—120	0,06	75,0	36,00	64,00
	BC <sup>II</sup>	120—140	0,21	87,6	35,58	64,42
Луговой чернозем	A <sub>1</sub>	3—21	0,22	2,69	24,60	75,40
Горно-луговая почва, Кавказ	A <sub>1</sub>	2—10	0,59	7,40	44,80	55,20
То же, Крым	A <sub>1</sub>	6—20	0,3252	6,61	—	—
Чернозем шоколадный	A <sub>пах</sub>	0—20	0,079	6,71	—	—
Южный чернозем	A <sub>пах</sub>	0—23	0,0318	4,35	—	—
	B <sub>2</sub>	48—69	0,0397	12,41	—	—
	A <sub>пах</sub>	0—17	0,0337	10,36	—	—
Дерново-подзолистая почва	B <sub>1</sub>	45—62	0,0648	22,98	—	—
Солонец	A	0—5	0,5033	12,88	—	—
Корковый солончак	B <sub>1</sub>	2—15	0,1866	7,32	—	—
Бурая лесная почва	A <sub>пах</sub>	0—28	0,0497	4,68	—	—
	B <sub>1</sub>	54—84	0,0439	11,26	—	—

Липоидная фракция легко разделяется на воска и смолы экстракцией последних ацетоном. Содержание восков и смол в липоидах варьирует в широких пределах: в липоидах из верхних горизонтов (A<sub>1</sub> и A<sub>пах</sub>) субтропического подзола и краснозема на плакоре и склоне содержится до 33—38% смол, в составе липоидов из желтозема под залежью и пашней смолы являются преобладающей группой органических соединений — до 70% (см. табл. 2). Липоиды из различных подстилок

характеризуются преобладанием смолистой части, составляющей в них 58—68%.

Изучение состава липоидов из листьев папоротника и чая говорит о различном характере соединений, составляющих их основную структуру. В составе липоидов из листьев папоротника преобладают воска (80%), в липоидах из листьев чая содержатся большей частью смолы (71%). Но уже в подстилке осуществляются процессы, связанные с усложнением структуры липоидов, в результате чего во всех подстилках преобладает смолистая, более высокомолекулярная часть липоидов.

Характер распределения восков и смол по генетическим горизонтам различен. В желтоземе воска и смолы распределены равномерно по профилю, в нем не наблюдается тенденция к накоплению или обеднению той или иной группой. В субтропическом подзоле, напротив, содержание смол с глубиной возрастает от 34% в горизонте  $A_1$ , 50% в горизонте  $A_1A_2$  до 64% в горизонте  $BCII$ . В красноземе смолы несколько накапливаются вниз по профилю (от 39% в горизонте  $A_1$  до 45% в горизонте  $C_2$ ), но преобладающей группой в этой почве являются воска. Такая особенность краснозема связана, вероятно, с интенсивными микробиологическими процессами разложения компонентов гумуса, в результате чего воска, как более инертная группа, накапливаются в профиле краснозема.

Это положение подтверждается при анализе мощного чернозема, горно-луговой и торфянисто-глеевой почв. В черноземе, характеризующемся одним из наиболее высоких уровней биологической активности, доля смол достигает 75%, тогда как в торфянисто-глеевой почве она не превышает 35%. Таким образом, уровень биологической активности почв отражается не только на общем содержании липоидов, но и на их качественном составе.

Данные элементного анализа некоторых липоидов показывают весьма высокое содержание углерода: от 63% в липоидах из листьев чая до 67% в липоидах из чайной подстилки и почвы, что согласуется с литературными данными (табл. 3).

Элементный состав  $OB$ , растворимых в спиртобензоле

Таблица 3

Объект выделения экстракта	Элементный состав (в % к беззольной сухой массе)				Автор
	C	H	O	N	
Листья чая под красноземом на склоне	62,97	6,54	23,90	6,59	Наши данные
Чайная подстилка краснозема на склоне	67,18	3,90	25,37	3,55	» »
Краснозем на склоне, горизонт $A_{\text{пах}}$	67,25	5,63	23,92	3,20	» »
Подзолистый суглинок, горизонт $A_1$	63,17	9,74	21,72	0,37	Александрова (1970)
Чернозем, горизонт $A_1$	66,27	8,71	24,32	0,70	То же
Дерново-подзолистая почва:					
лес	—	—	—	2,02	Овчинникова (1965)
пар	—	—	—	0,41	
Мощный чернозем, степь	—	—	—	1,57	То же
Типичный серозем:					
травосмесь	—	—	—	1,33	» »
целина	—	—	—	0,22	» »

Содержание водорода варьирует от 4 до 10%, кислорода — от 22 до 25%. Исследованные фракции содержат довольно много азота по сравнению, например, с липоидами из подзолистой и черноземных почв. Содержание азота составляет 3,2—3,6% в экстракте из чайной подстилки и краснозема, в экстракте из чайного листа увеличивается до 6,6%. Повышенное содержание азота в липоидах из чайного листа вполне закономерно; сопоставление содержания азота в липоидах из краснозема и подстилки с содержанием его из дерново-подзолистой почвы под лесом, мощного чернозема, типичного серозема под травосмесью (1—2%) говорит о близких порядках этих величин. По-видимому, увеличение содержания азота в некоторых липоидах обусловлено характером растительных остатков, в составе которых могут содержаться гетероциклические соединения типа пиррола и его производных (например, хлорофилл), экстрагирующиеся спиртобензолом.

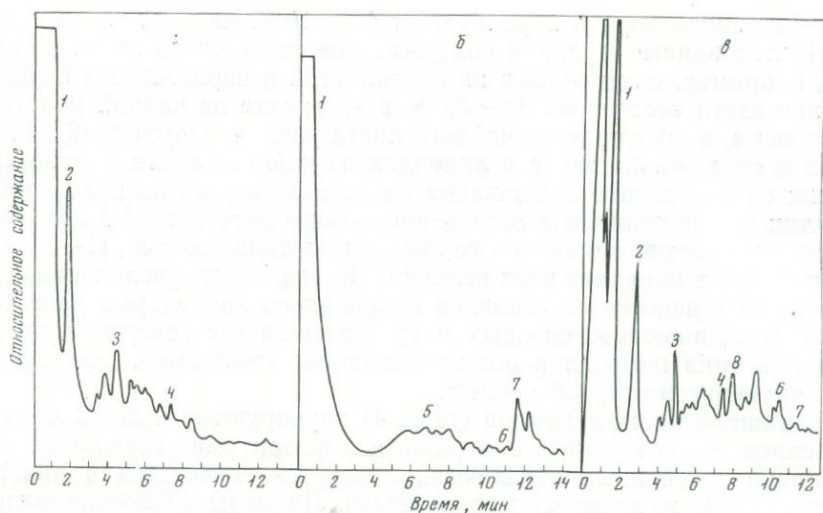
Числа кислотности липоидов (табл. 4) варьируют от 1 до 12 мг-экв/г; повышенное по сравнению с верхними горизонтами остальных почв содержание «свободных органических кислот» отмечается в липоидах из горизонта  $A_1$  желтоземов под залежью. Липоиды из этого горизонта отличаются, кроме того, высокими числами эфирности (92) и йодным (21) по сравнению с остальными горизонтами. Высокие числа эфирности и йодное характерны и для липоидов чернозема. Минимальное значение числа эфирности в липоидах из горизонта  $A_1$  краснозема, а также небольшие значения других характеристик (число кислотности — 1, йодное число — 6 мг-экв/г) объясняются преобладанием в липоидах восков, несущих меньшее количество функциональных групп. Диапазон изменения йодного числа 0,5—66 мг-экв/г.

В липоидах красноземов обнаруживается некоторая отрицательная корреляция чисел эфирности и йодного: чем меньше ненасыщенных со-

Таблица 4

Химические характеристики спиртобензольных экстрактов

Почва	Горизонт	Глубина, см	Число кислотности, мг-экв/г	Число эфирности, мг-экв/г	Йодное число, мг-экв/г
Субтропический подзол, средне-суглинистый крупнопылеватый, разрез. 123	$A_1$	0—10	4,55	52,60	10,39
	B	34—57	12,50	88,75	3,12
	BC	120—140	2,88	43,27	0,48
Желтозем легкоглинистый, глееватый, разрез 120	$A_1$	0—15	10,20	92,45	21,35
	$B_1$	36—57	4,00	75,00	20,60
	C	200—220	3,66	95,12	2,44
Краснозем легкоглинистый, пылеватый на збровидной глине, разрез 106	$A_1$	0—14	0,93	6,48	6,02
	$B_1$	26—52	3,75	71,25	2,12
	$C_2$	140—190	1,32	67,11	0,52
Лист (чай)	—	—	—	—	2,23
Подстилка (чай), разрез 127а	$A_0$	—	1,45	19,48	2,61
Краснозем легкоглинистый пылеватый на склоне, разрез 127а	$A_{пах}$	0—10	2,70	71,25	17,00
	$A_1$	3—21	7,32	86,86	66,00
Луговой чернозем	$A_1$	0—33	1,36	0,96	2,00
Торфянисто-глеевая	$A_1$	2—10	2,42	1,88	8,00
Горно-луговая	$A_1$	5—9	3,26	9,92	10,00
Дерново-подзолистая	$A_1$	3—10	2,45	7,07	2,00
Тундра	$A_1$	—	—	—	—



Фиг. 1. Хроматограмма продуктов пиролиза липоидов из чайного листа (а), чайной подстилки (б) и краснозема под чаем (в)

1 — CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>; 2 — бензол; 3 — толуол; 4 — *n*-ксилол; 5 — неразделенные продукты пиролиза; 6 — фенол; 7 — пирокатехин; 8 — этилбензол

единений, тем больше становится эфирных групп. Кроме того, существует зависимость между числами кислотности, эфирности, йодным и содержанием восков и смол. Наиболее высокими значениями чисел обладают липоиды из горизонта А<sub>1</sub> желтозема под залежью и из чернозема. В этих же почвах преобладает смолистая часть (см. табл. 2), следовательно, можно говорить о наиболее сложной структуре липоидов в данной почве, т. е. все активные группы, характеризующиеся числами кислотности, эфирности, йодным, обусловлены преимущественно смолами.

На пиролиз-газовых хроматограммах обнаружено от 7 до 22 и более пиков, с которыми предположительно связаны следующие соединения: 1) CO, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>; 2) бензол; 3) толуол; 4) *n*-ксилол; 5) неразделенные продукты пиролиза (окисосоединения, жирные кислоты); 6) фенол; 7) пирокатехин; 8) этилбензол (фиг. 1).

По данным пиролиз-газовой хроматографии<sup>1</sup> липоиды из листьев чая имеют в своем составе простые бензольные ядра, замещенные многочисленными алканами и несущие много функциональных групп кислот природы, дающих неопределенные продукты пиролиза (см. фиг. 1, а). Наиболее сложна среди полученных хроматограмма из чайной подстилки, в которой присутствуют как отдельные компоненты чайного листа, так и продукты их взаимодействия. Ароматических ядер простой природы в этой фракции мало, для нее характерна большая степень ароматичности. В структуре липоидов из чайной подстилки много функциональных заместителей, дающих при пиролизе неразделенные продукты: жирные кислоты, аминокислоты (см. фиг. 1, б). Структура почвенного липоида (из краснозема) лабильная, «рыхлая», состоящая из большого числа бензольных ядер, соединенных мостиками —CH<sub>2</sub>, —C—O—; имеется большое число заместителей в виде нормальных и разветвленных алкилов (см. фиг. 1, в).

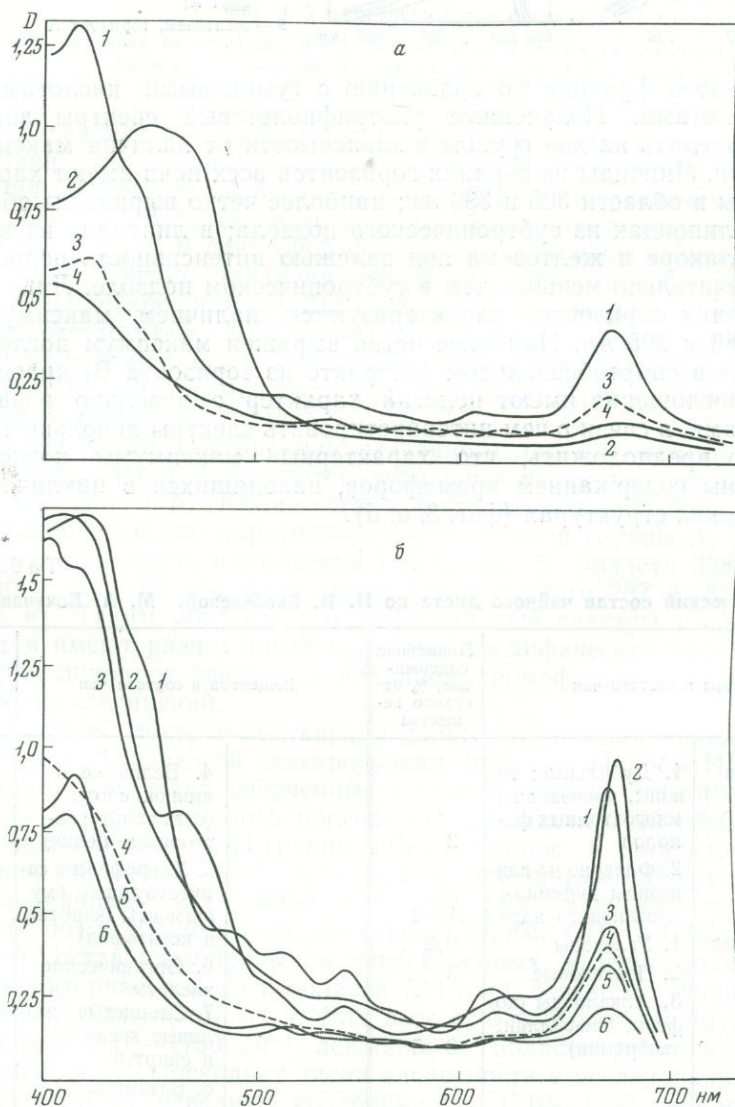
Таким образом, по данным пиролиз-газовой хроматографии наиболее простая структура присуща липоидам из чайного листа, в подстилке

<sup>1</sup> Хроматограммы получены и расшифрованы Б. Г. Мурзаковым.

происходит ее значительное усложнение; в почве происходят одновременные процессы распада и синтеза новых органических соединений, в результате чего почвенные липоиды приобретают специфические черты.

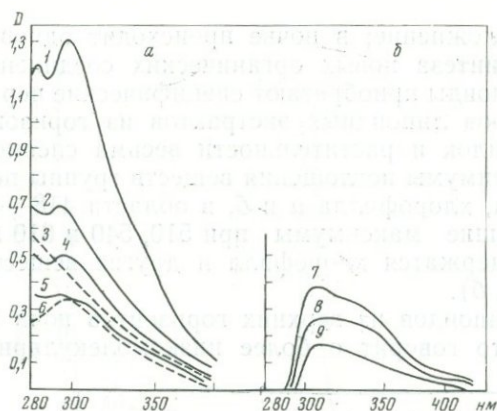
Общий вид видимых спектров липоидных экстрактов из горизонта  $A_1$  субтропических почв, подстилок и растительности весьма специфичен. Спектры имеют четкие максимумы поглощения веществ группы порфирина, в частности феофитина, хлорофилла  $a$  и  $b$ , в области 418—420 и 668—670  $m\mu$ , а также небольшие максимумы при 510, 540 и 610  $m\mu$ . Следовательно, в липоидах содержатся хлорофилл и другие вещества порфириновой группы (фиг. 2,  $a$ ,  $b$ ).

Коэффициенты экстинкции липоидов из верхних горизонтов почв колеблются от 0,001 до 0,003, что говорит о более низкомолекулярном



Фиг. 2. Электронные спектры поглощения липоидов

$a$  — из верхних горизонтов субтропических почв: 1 — краснозем на склоне; 2 — краснозем на плакоре; 3 — желтозем под залежью; 4 — субтропический подзол;  
 $b$  — из подстилок и растительности: 1 — чайный лист; 2 — листья папоротника; 3 — лесная подстилка субтропического подзола; 4 — лесная подстилка краснозема на плакоре; 5 — чайная подстилка краснозема на склоне; 6 — чайная подстилка желтозема



Фиг. 3. Ультрафиолетовые спектры липоидов из исследуемых почв нижних (а) и верхних (б) горизонтов

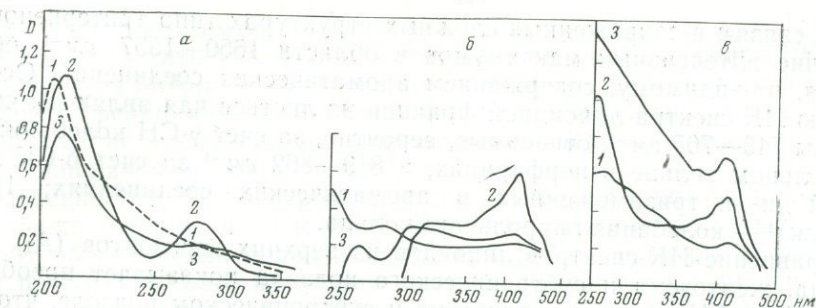
- 1 — краснозем, горизонт В;
- 2 — субтропический подзол, горизонт ВС;
- 3 — желтозем, горизонт С;
- 4 — субтропический подзол, горизонт В;
- 5 — желтозем, горизонт В;
- 6 — краснозем, горизонт С;
- 7 — краснозем, горизонт А;
- 8 — субтропический подзол, горизонт А;
- 9 — желтозем, горизонт А

характере этой фракции по сравнению с гуминовыми кислотами или фульвокислотами. Полученные ультрафиолетовые спектры липоидов можно разделить на две группы в зависимости от наличия максимумов поглощения. Липоиды из верхних горизонтов всех почв имеют характерные полосы в области 305 и 330 нм; наиболее четко выражены оба максимума в липоидах из субтропического подзола; в липоидах из краснозема на плакоре и желтозема под залежью интенсивность полосы при 305 нм значительно меньше, чем в субтропическом подзоле. Липоиды из нижележащих горизонтов характеризуются наличием максимумов в области 280 и 295 нм. Наиболее четко выражен максимум поглощения при 295 нм в спиртобензольном экстракте из горизонта В<sub>1</sub> краснозема. Спектры поглощения имеют пологий характер с довольно развитыми максимумами, в связи с чем интерпретировать спектры довольно трудно. Но можно предположить, что характерные максимумы поглощения обусловлены содержанием хромофоров, находящихся в циклических и ароматических структурах (фиг. 3, а, б).

Таблица 5

Химический состав чайного листа по Н. И. Скобелевой, М. А. Бокучава

Вещества в составе чая	Примерное содержание, % от сухого вещества	Вещества в составе чая	Примерное содержание, % от сухого вещества
Фенольные	1. Дубильные: танины, производные многоатомных фенолов 2. Флавонолы-гликозиды дифенилпропанового ядра	4. Белковые и аминокислоты (есть спирторастворимые белки) 5. Хлорофилл и сопутствующие ему пигменты (каротин и ксантофил)	30
Нефенольные	1. Углеводы	6. Органические кислоты	До 1
	2. Пектиновые	7. Смолистые (смоляные кислоты и спирты)	
	3. Алкалоиды (кофеин, теобиллин, теобромин)	8. Витамины	7—8
		9. Минеральные	4—5
		Вещества, обуславливающие аромат чая Ферменты	1
		Эфирные масла	



Фиг. 4. Ультрафиолетовые спектры

*а* — спиртовая фракция из липоидов; *б* — хлороформенная фракция из липоидов; *в* — собственно липонд. 1 — красноезем; 2 — чайный лист; 3 — чайная подстилка

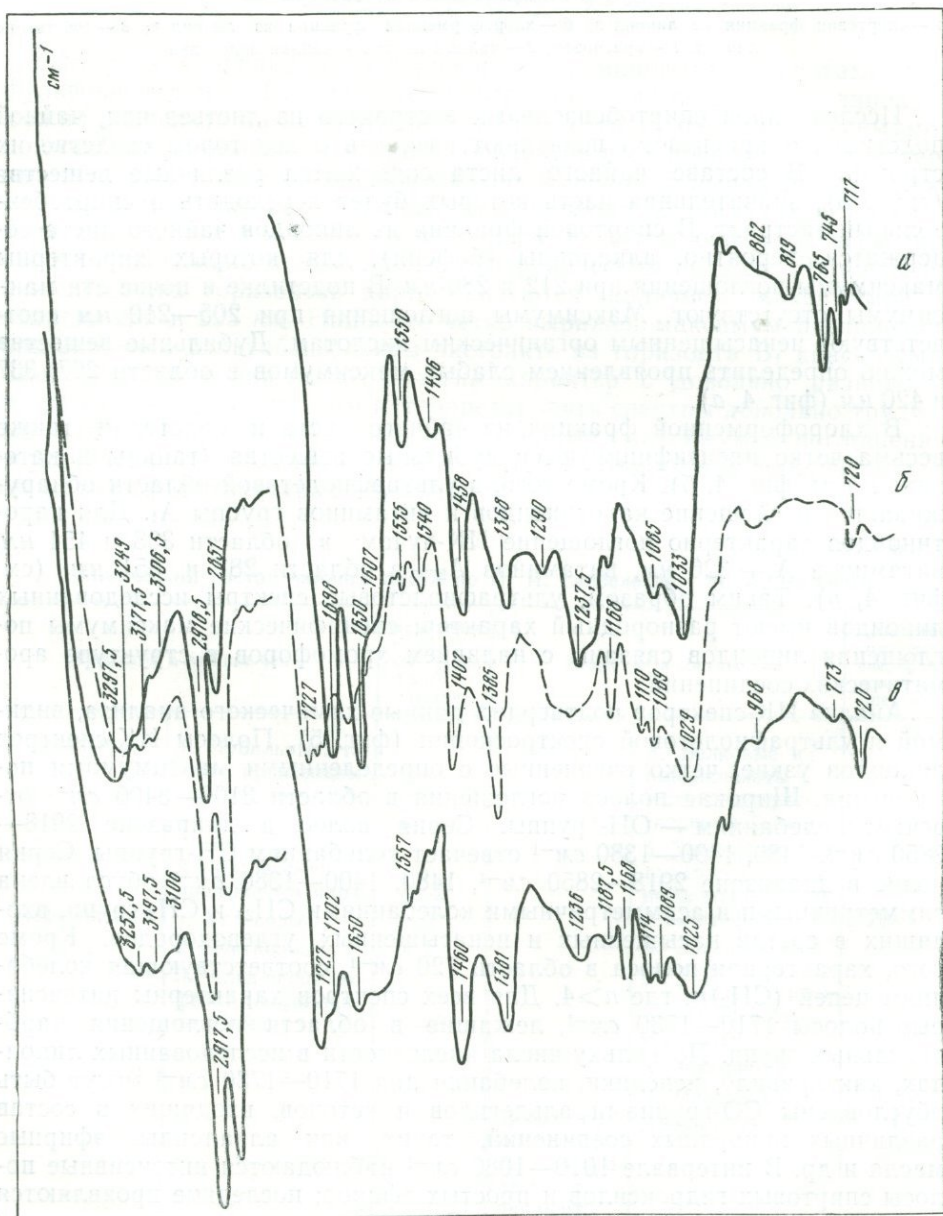
Исследования спиртобензольных экстрактов из листьев чая, чайной подстилки и красноезема позволяют говорить о некотором сходстве их строения. В составе чайного листа содержатся различные вещества (табл. 5), значительная часть которых будет переходить в спиртобензольный экстракт. В спиртовой фракции из липоидов чайного листа содержатся, вероятно, алкалоиды (кофеин), для которых характерны максимумы поглощения при 212 и 286 *нм*. В подстилке и почве эти максимумы отсутствуют. Максимумы поглощения при 205—210 *нм* соответствуют ненасыщенным органическим кислотам. Дубильные вещества можно определить проявлением слабых максимумов в области 267, 337 и 420 *нм* (фиг. 4, *а*).

В хлороформенной фракции из чайного листа и подстилки также весьма четко идентифицируются дубильные вещества (танины и катехины) (см. фиг. 4, *б*). Кроме того, в ультрафиолетовой области обнаруживается поглощение каротиноидов и витаминов группы *А*<sub>1</sub>. Для каротиноидов характерно поглощение ИК-лучом в области 338 и 454 *нм*, витаминов *А*<sub>1</sub>—326 *нм*, витаминов *А*<sub>2</sub>—в области 287 и 351 *нм* (см. фиг. 4, *в*). Таким образом, ультрафиолетовые спектры исследованных липоидов имеют разнородный характер; специфические максимумы поглощения липоидов связаны с наличием хромофоров в структуре ароматических соединений.

Анализ ИК-спектров подтвердил данные химического анализа, видимой и ультрафиолетовой спектроскопии (фиг. 5). Полосы ИК-спектров липоидов узкие, четко очерченные с определенными максимумами поглощения. Широкая полоса поглощения в области 3100—3400 *см*<sup>-1</sup> отвечает колебаниям —ОН-группы. Серия полос в диапазоне 2918—2850 *см*<sup>-1</sup>, 1480, 1400—1380 *см*<sup>-1</sup> отвечает колебаниям СН-группы. Серия полос в диапазоне 2918—2850 *см*<sup>-1</sup>, 1480, 1400—1380 *см*<sup>-1</sup> обусловлена симметричными и асимметричными колебаниями СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп, входящих в состав насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Кроме того, характерная полоса в области 720 *см*<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям цепей (СН<sub>2</sub>)*n*, где *n* > 4. Для всех спектров характерны интенсивные полосы 1710—1730 *см*<sup>-1</sup>, лежащие в области поглощения карбонильных групп. Поскольку числа кислотности в исследованных липоидах, как правило, невелики, колебания при 1710—1730 *см*<sup>-1</sup> могут быть обусловлены СО-группами альдегидов и кетонов, входящих в состав различных природных соединений, таких, как алкалоиды, эфирные масла и др. В интервале 1010—1080 *см*<sup>-1</sup> наблюдаются интенсивные полосы спиртовых гидроксидов и простых эфиров; последние проявляются также в диапазоне 1100—1250 *см*<sup>-1</sup>. Спектр липоидов из чая отличается наличием интенсивных четких полос 1698—1650 *см*<sup>-1</sup>, свойственных

C=C связям в сопряженных сложных структурах типа тритерпеноидов. Наличие интенсивных максимумов в области 1650—1557  $см^{-1}$  объясняется, по-видимому, содержанием ароматических соединений. Особенностью ИК-спектра липоидной фракции из листьев чая являются четкие полосы 745—765  $см^{-1}$ , относимые, вероятно, за счет  $\gamma$ -СН колебаний при пиррольном кольце в порфиринах, и 819—862  $см^{-1}$  за счет  $\delta$ -СН колебаний ди- и тризамещенных в ароматических соединениях; 1490—1550  $см^{-1}$  — колебания пиррольного кольца.

Сравнение ИК-спектров липоидов из верхних горизонтов (A<sub>1</sub>) краснозема, желтозема и субтропического подзола показывает преобладание СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>-групп в красноземе и субтропическом подзоле, что под-



Фиг. 5. ИК-спектры спиртобензольных экстрактов из листьев чая (а), чайной подстилки (б) и краснозема (в) на склоне под чаем (таблетки с КВг)

тверждается большим содержанием восков (>60%) в этих почвах. Интересно отметить увеличение интенсивности полосы 1000—1100 см<sup>-1</sup> в липоидах из нижних горизонтов по сравнению с верхними, что можно объяснить реакциями диметилирования с образованием оксигрупп. Кроме того, не исключено попадание тонкодисперсной кремнекислоты в состав липоидной фракции.

Особенностью ИК-спектров липоидов из нижних горизонтов является увеличение ширины полосы 3000—3400 см<sup>-1</sup> (водородные связи), что говорит об изменении первичной молекулярной структуры с глубиной. Судя по ИК-спектрам, препараты битумов представлены смесью насыщенных и ненасыщенных углеводородов и спиртов с участием ароматических соединений кислот и альдегидов и продуктов их взаимодействия, что согласуется с их химическими и спектральными характеристиками. В то же время ряд полос в спектрах спиртобензольных экстрактов из листьев чая, подстилки и почвы может быть отнесен частично за счет порфириновых колец или производных пиррола.

Изложенное показывает, что фракция липоидов составляет значительную долю органического вещества почв, причем наши представления о ее роли в формировании почвенного гумуса могут быть изменены в связи с усовершенствованием методов экстракции. Так, применение аппарата Греффе — Зайченко позволяет увеличить выход липоидной фракции в 1,5—2 раза, а иногда и более. Уровень накопления и состав липоидов тесно связаны с экологическим (биогеохимическим) фоном.

Повышение биологической активности почв влечет за собой увеличение доли смол в составе липоидов и усложнение их состава, в частности обогащение активными функциональными группами. Фракция восков представлена наиболее инертными в химическом отношении соединениями.

Методами пиролиз-газовой хроматографии и ИКС показано наличие в составе липоидов ароматических, в том числе многозамещенных структурных единиц. Характерной особенностью липоидов из верхних горизонтов является присутствие порфиринов (в том числе хлорофилла), которые четко идентифицируются по электронным спектрам.

Содержание порфириновых структур нарастает в почвах с пониженной биологической активностью. Наличие порфиринов, легко обнаруживаемых по их спектрам поглощения, может быть использовано в качестве индикатора при исследованиях биохимической трансформации компонентов липоидной фракции почв.

#### Л и т е р а т у р а

- Александров Л. Н. Гумусовые вещества почвы.— Зап. Ленингр. сельскохоз. ин-та, 1974, № 142.
- Алмосова Я. М., Л. К. Семенова. К вопросу исследования природы «битумов» органического вещества почв.— Вестн. МГУ, серия биол., 1972, № 3.
- Вассоевич Н. Б. Генетическая природа нефти в свете данных органической геохимии.— В сб. «Генезис нефти и газа». М., «Наука», 1968.
- Вассоевич Н. Б. Источник нефти — биогенное углеродистое вещество.— Природа, 1971, № 3.
- Драгунов С. С., Высоцкая П. Н. Химическое исследование гумусовых веществ некоторых почв.— Почвоведение, 1953, № 4.
- Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Манская С. М., Дроздова Г. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Овчинникова Н. Ф. Органические соединения азота в гумусовых веществах почвы. Автореф. канд. дисс. М., 1965.
- Скобелева Н. И., Бокучава М. А. Биохимия чая. Изд-во МГУ, 1971.
- Тюрин И. В. Органическое вещество почв. Учение о почвенном гумусе. М., Сельхозиздат, 1937.
- Ammosova Y. M., Orlov D. S., Semenova L. K. Investigation of alcohol-benzene soil extracts.— In «Studies about humus». Prague, 1971.

Ф. Я. Сапрыкин, В. Н. Крештапова, А. Ф. Кулачкова

## О СОДЕРЖАНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ТОРФЯНЫХ ЗАЛЕЖАХ

Роль торфяных залежей в миграции химических элементов. Роль органического вещества (ОВ) в геологической истории химических элементов велика и многообразна. Торфяные отложения характеризуются высокой концентрацией ОВ и его разнообразным составом, который дает богатый фактический материал для развития основных положений геохимии каустобиолитов. Как было показано В. И. Вернадским, К. Краускопфом, А. П. Виноградовым, С. М. Манской и другими исследователями, торфяные болота представляют благоприятную среду для накопления редких металлов. На пути движения минеральных веществ к конечным водоемам стока торфяные залежи выступают в качестве активных геохимических барьеров.

Основные условия концентрации и распределения микроэлементов в торфяниках определяются: характером пород области сноса и в особенности положением коренных пород; климатическими условиями района; геоморфологическим положением торфяного месторождения; особенностями водно-минерального питания торфяника; геохимическими особенностями каждого торфяника (степенью разложения торфа, рН и Eh среды, степенью концентрации метана, сероводорода, гуминовых кислот и т. д.) (Сапрыкин, Свентиховская, 1965; Коченов, Крештапова, 1967). Совмещая в себе различные типы геохимических барьеров — восстановительный, щелочной, кислый, сорбционный, биологический, механический (Перельман, 1965), торфяные болота вместе с тем активно воздействуют на породы области сноса. Под влиянием ОВ торфа многие элементы переходят в растворимые соединения или образуют целую гамму переходных органо-минеральных комплексов. Исследования К. И. Лукашева и его сотрудников показали, что общая минерализация верхних горизонтов подземных вод в результате фильтрации через торфяную залежь снижается, воды обогащаются ОВ, тяжелыми металлами. Большое значение приобретает миграция Fe, Mn, Ni, Pb и Al в растворе в форме коллоидных и комплексных металлоорганических соединений. По-видимому, роль торфяных залежей в современной и древней коре выветривания не всегда учитывается в полной мере.

Степень концентрации микроэлементов в торфе. Для разных элементов она различна (табл. 1).

Максимальная степень концентрации, равная 2—28, обнаружена для Cu, Ge, Zn, Mo, P, Ni, Pb, Co, Mn, As, Sr и Y в разных районах.

Содержание микроэлементов в различных типах и видах торфа. Отмечено закономерное увеличение концентраций от верхового торфа к низинному (табл. 2), причем наиболее резкие различия характерны для Mn и Mo (в 4—5 раз), а содержания Co в различных типах торфа близки. Лишь содержание Zn несколько выше в верховом торфе. Средние содержания микроэлементов по видовому

Таблица 1

Характеристика степени концентраций микроэлементов в торфе  
(Крештапова, 1969)

Элементы	Накопление в торфе		
	энергичное (СК более 0,3, В более 5)	сильное (СК 0,1—0,3, В 1—5)	слабое (СК менее 0,1, В менее 1)
Широко распространенные (Р 75—100)	Cu, Ge	Mn, Sr, Ni	V, Cr, Ba, Ti, Zr
Средней степени распространенности (Р 50—75)	P, Pb, Mo, Zn, Co, Yb		Ga, Be, Y
Малораспространенные (Р менее 50)			Sn, La, Sc

Примечания: 1. Р—распространенность элементов в торфе, % от общего числа проб.  
2. СК—степень концентрации средних содержаний относительно среднего содержания элементов в почвах (Виноградов, 1957).  
3. В—встречаемость содержаний выше Кларка, %.

Таблица 2

Средние содержания микроэлементов в торфяных месторождениях европейской части РСФСР  
(в мг/кг сухого торфа) (Крештапова, 1969)

Элемент	Общее количество проб	Среднее содержание	Верховой торф			Переходный торф			Низинный торф		
			количество проб	М	V	количество проб	М	V	количество проб	М	V
Титан	2670	256,2	387	117,9	52	221	210,6	89	2062	283,8	72
Ванадий	2670	9,8	387	3,0	37	221	6,8	48	2062	10,8	90
Хром	2670	7,1	387	3,7	51	221	4,9	51	2062	7,3	36
Марганец	2670	115,0	387	28,1	79	221	83,3	68	2062	124,8	93
Кобальт	2670	0,9	387	0,5	81	221	0,9	13	2062	0,9	62
Никель	2670	7,2	387	4,0	63	221	4,5	77	2062	7,0	44
Медь	2670	7,1	387	3,6	85	221	7,7	95	2062	7,5	41
Цинк	2612	11,4	387	38,4	77	189	8,6	90	2036	11,1	72
Галлий	2670	2,8	387	1,2	57	221	2,7	89	2062	3,1	78
Германий	2116	0,5	308	0,4	76	129	0,2	95	1679	0,6	81
Цирконий	2670	15,6	387	4,2	83	221	11,5	97	2062	17,9	64
Молибден	2670	0,8	387	0,3	27	221	0,6	65	2062	1,0	58
Свинец	2670	2,7	387	3,6	64	221	4,5	98	2062	2,3	71
Фосфор	2339	354,6	300	176,6	43	189	266,9	67	1850	374,8	77
Серебро	2670	0,2	387	0,1	86	221	0,2	105	2062	0,2	73
Иттрий	1598	2,4	257	0,7	68	124	2,4	48	1219	2,2	95
Иттербий	731	1,0	150	0,4	82	104	1,5	88	477	1,1	75
Бериллий	1598	0,1	257	0,1	107	124	0,2	80	1219	0,1	114
Скандий	1313	0,3	253	0,1	112	122	0,3	102	938	0,3	84
Олово	1239	0,5	249	1,2	112	110	0,2	87	880	0,3	100
Стронций	1225	49,5	170	19,6	53	64	47,5	52	991	55,4	40
Барий	345	59,1	59	13,5	54	32	26,1	52	254	73,8	26
Лантан	709	1,2	152	0,8	84	155	1,0	88	402	1,4	75
Бор	136	1,1	59	0,6	35	25	0,7	59	52	1,8	45

Примечания: 1. Средние содержания рассчитаны пропорционально запасам по типам торфа.  
2. Содержания Mn, Co, Cu, Zn, Ge, Mo, Pb, V определены химическим анализом. 3. М—среднее содержание, В—коэффициент вариации.

Валовое содержание микроэлементов в различных видах торфа (в мг/кг сухого вещества)

Вид торфа	Цинк	Медь	Молибден	Марганец	Кобальт	Бор
Древесный низинный	11,57	8,71	1,67	227,15	2,12	5,94
Ольховый	11,86	6,27	2,54	251,50	3,20	3,46
Березовый	5,41	15,85	2,42	289,14	3,05	10,95
Еловый	6,68	12,10	0,97	175,94	1,61	4,86
Сосновый низинный	5,12	4,36	1,15	86,13	1,06	3,37
Древесно-осоковый низинный	11,11	4,02	1,07	306,59	0,97	4,97
Древесно-тростниковый	4,51	11,10	1,37	151,50	1,77	3,45
Древесно-гипновый	25,48	4,75	2,48	211,78	1,57	3,72
Хвощевый	2,33	17,00	3,33	238,33	2,07	14,24
Тростниковый	12,25	13,18	3,71	188,13	3,60	7,12
Осоковый	10,16	4,71	1,95	208,94	1,24	3,44
Шейхцериевый низинный	10,53	4,90	0,90	139,40	1,49	0,76
Осоково-гипновый низинный	10,02	2,50	1,70	144,68	1,44	6,16
Осоково-сфагновый низинный	21,76	7,64	2,97	121,77	2,13	2,21
Гипновый низинный	12,06	2,31	1,98	123,87	1,93	5,47
Сфагновый низинный	65,92	1,70	2,48	654,55	0,63	17,15
Сосновый верховой	6,76	2,68	0,53	47,27	0,57	0,62
Сосново-пушицевый	10,14	2,50	0,42	13,09	0,55	0,49
Сосново-сфагновый	7,20	3,03	0,39	24,90	0,49	0,56
Пушицевый	20,16	2,22	0,43	12,19	0,62	0,30
Шейхцериевый верховой	12,75	3,94	1,01	72,03	1,62	1,83
Пушицево-сфагновый	41,62	1,96	0,64	14,14	0,54	0,27
Шейхцериево-сфагновый	11,04	1,84	0,47	19,30	0,64	0,93
Фускум торф	18,68	1,26	0,74	44,61	0,64	1,27
Медум торф	13,44	2,16	0,49	16,28	0,80	0,33
Комплексный верховой	12,66	1,98	0,54	18,86	0,44	0,25

составу торфа представлены в табл. 3. Из анализа табл. 3 следует, что хотя в целом концентрации элементов распределены равномерно, отмечается максимум содержания Си и Мп в древесном и древесно-осоковом торфе.

Мнение Гольдшмидта о ведущей роли растений-торфообразователей в накоплении Ge и других микроэлементов в угольных месторождениях не совсем правильно. При низких фоновых содержаниях микроэлементов в породах области сноса растения-торфообразователи накапливают при жизни от 20 до 60% (иногда и выше) от общего количества микроэлементов в торфе (Коченов, Крештапова, 1967). Основной процесс накопления микроэлементов происходит после отмирания растений-торфообразователей, когда последние в условиях сильной обводненности разрушаются в процессе окисления и жизнедеятельности бактерий и образуют гуминовые кислоты. Гуминовые кислоты, имея в своем составе химически активные функциональные кислородсодержащие группы — карбоксильные и фенольные гидроксилы, легко вступают в химическую связь с водорастворимыми соединениями микроэлементов, образуя металлоорганические соединения типа гуматов (Сапрыкин, 1965). Вид торфа, отражающий состав исходных растений-торфообразователей, хотя и является важным показателем, но далеко не всегда определяет уровень содержания микроэлементов в торфе.

Показатель	Степень разложения	Зольность	pH	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Битумоиды	Гуминовые кислоты	Zn	Cu	Mo	Mn	Co	B	Ge	n
Степень разложения	X	+	X	+	+	X	+	-	X	X	0,52	-	0,57	X	X	-	-	33
Зольность	X	X	X	X	+	X	X	X	X	X	+	+	+	X	X	X	-	200
pH	X	0,60	0,59	+	X	0,68	+	X	+	X	+	-	-	+	-	+	X	200
CaO	+	0,50	0,63	+	-	0,66	+	0,58	X	-	-	-	+	+	-	-	-	200
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,53	X	X	X	-	0,87	-	+	+	+	+	+	X	X	X	-	200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+	X	+	+	X	+	-	+	-	-	+	X	+	-	-	-	200
Ca <sup>2+</sup>	+	X	0,67	0,74	X	+	X	+	0,57	+	+	+	-	+	+	X	-	33
Fe <sup>3+</sup>	+	X	-	+	0,61	+	0,70	-	+	+	-	+	+	0,71	X	+	-	33
Битумоиды	0,80	X	+	-	-	-	+	+	+	-	X	-	-	-	-	-	+	33
Гуминовые кислоты	0,61	X	X	X	+	+	X	X	0,73	+	+	-	+	X	+	-	-	33
Zn	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	+	+	X	0,57	+	-	-	200
Cu	+	0,68	+	+	0,80	+	-	+	+	X	-	+	+	X	+	+	-	200
Mo	+	X	+	+	X	-	X	X	+	+	+	X	+	X	-	+	-	200
Mn	-	0,52	-	+	0,57	+	0,53	X	-	+	+	0,52	+	X	X	-	-	200
Co	+	0,58	+	+	0,72	+	0,50	X	-	+	+	0,76	0,58	X	+	-	-	200
B	-	0,77	-	+	0,91	-	X	X	-	-	+	0,84	X	0,60	0,68	+	-	200
Ge	X	-	-	-	-	-	-	X	+	-	+	-	-	-	-	-	-	200
n	94	94	94	94	94	43	43	43	43	43	94	94	94	94	94	94	94	

Низинный тип

*Верховой тип*

Прямая связь      Обратная связь

0,72              0,72

X                X̄

+

n - количество коррелирующих пар

r > 0,5 с достоверной вероятностью выше 95 %

r < 0,5 " " " " " "

r < 0,5 с достоверной вероятностью ниже 95 %

Корреляционная матрица для верхового и низинного типов торфа (Крештапова, 1969)  
 Данные по показателям до Zn — Н. Т. Короля (1968)

Изучение возможной связи содержаний микроэлементов с другими свойствами торфа. Изучение проводилось с использованием методов математической статистики. Значения коэффициентов корреляции рассчитывались на электронно-цифровой вычислительной машине БЭМС-4 (Фигура). Наиболее высокие коэффициенты корреляции установлены для верхового торфа: 1) для содержания Cu, Mn, Co, B и зольности и 2) для содержания тех же микроэлементов и окиси железа (коэффициенты корреляции соответственно равны 0,80; 0,57; 0,72; 0,91). В низинном торфе, где содержание и состав зольности складываются из многочисленных факторов, такой четкой зависимости не наблюдается. Намечается связь содержания Cu и Mn со степенью разложения, что отвечает преимущественному накоплению этих элементов в древесном низинном торфе высокой степени разложения. Более высокая связь установлена между содержанием Mn и обменных катионов Fe (коэффициент корреляции 0,71). С кислотностью, содержанием битумоидов, с одной стороны, и содержанием микроэлементов, с другой, — существенных связей не обнаружено.

Таким образом, при общем содержании микроэлементов в торфе, более низком, чем в почвах, все же наблюдается определенная их диф-

ференциация как по степени концентрации, так и по характеру связи со свойствами торфа. Эти различия становятся еще более очевидными при рассмотрении распределения отдельных элементов в региональном плане. В торфяных залежах Предуралья и Урала наиболее характерны элементы, связанные с основными породами — это Sr, Cu, Ga, Ni, P, местами Mo (Тараканова, 1968). Для торфяных месторождений северо-западных областей наблюдается обогащение рассеянными химическими элементами кислых изверженных пород, характерных для Балтийского кристаллического щита — Zr, Pb и др. Аналогичная специфика микроэлементного состава четвертичных отложений Русской равнины отмечается также В. В. Добровольским. Распределение микроэлементов в торфяных залежах различных ландшафтов и физико-географических районов показано нами на примере центральной части европейской территории СССР (Крештапова, 1969). Торфяные месторождения Валдайской возвышенности характеризуются наиболее контрастным содержанием Mo, Cu, Pb и P, Черниговского Полесья — Zn, Ga, Pb и P, Смоленско-Московской возвышенности — Mo, Cu и P, Верхневолжской низменности — P, Pb, Cu и Zn, Клинско-Дмитровской гряды — Sr, Ni, Pb, P, Mo и Ge. Для Мещерской низменности высокие концентрации отмечаются для Ge, Zn, Mo и Cu, причем не только на низинных, но и на верховых торфяных месторождениях. Торфяники района Низменного Заволжья содержат Ge, Zn, Mo, Yb и Cu в концентрациях, превышающих кларк в 2 раза и более; для торфяных залежей Среднерусской возвышенности это Mo, Mn и P. Наибольшее количество микроэлементов и высокий уровень их концентрации обнаружены в торфах Приволжской возвышенности, особенно в торфяниках района Горьковско-Алатырских поднятий: Ge, Sr, Mo, P, Yb, As, Mn, Ni и Cu. Нанесение на геологическую основу содержаний микроэлементов в торфе позволило определить, что максимальные их содержания обнаружены в торфяных залежах тектонически напряженных районов или на участках неглубокого залегания коренных пород, где торфяники находятся в зоне активного поверхностного водообмена. Там же, где коренные породы перекрыты моренными и аллювиальными отложениями большой мощности и не имеют выхода на поверхность, торф характеризуется довольно убогим содержанием большинства микроэлементов. Торфяные месторождения Балтийского кристаллического щита, расположенные непосредственно на медно-никелевых рудах, отличаются резко повышенным содержанием Cu, Ni, Co, V и других элементов; месторождения же, находящиеся в районе развития кристаллических кислых интрузивных пород архейского и протерозойского возраста, характеризуются малой концентрацией Cu, Co, Ni и других металлов.

Повышенным содержанием многих элементов в торфе отличаются залежи, в области питания которых развиты юрские глины. Интенсивная минерализация их генетически связана с предшествующим их образованию длительным континентальным режимом. Здесь установлены значительные содержания сульфидов железа, сидеритов, широко распространены фосфориты и глауконит, в которых выявлены повышенные концентрации ряда микроэлементов. Примером могут служить торфяные залежи Мещерской низменности, Верхнекамской низины, Приволжской возвышенности, область питания которых сложена в основном породами юрского возраста. Наиболее четкую связь с отложениями мезозоя обнаруживают Ge, Y, Yb, La, Sc, частично Mo. Последний концентрируется также в месторождениях, где в области сноса развиты пестроцветные алевриты пермского возраста, т. е. в пределах Волго-Уральской провинции. Здесь же торф часто бывает обогащен Ni, V и Sr.

Повышенные содержания Си в пределах этой же провинции связываются с основными породами Урала, а в пределах Северо-Запада — с высокой концентрацией Си в подстилающих породах девона.

Таким образом, уровень концентрации микроэлементов в торфяных залежах определяется геолого-геохимической спецификой области сноса.

Распределение микроэлементов в торфяной залежи. Оно отличается значительной неравномерностью. Резкие изменения содержания микроэлементов в торфе наблюдаются в контактных слоях залежи, при смене типов торфа. В ряде случаев наблюдается приуроченность некоторых элементов — V, Ti, Cr, Ga, Mo, La, Y и других — к нижним слоям залежи, а Cu, Zn, Ni, Co — к верхним. По площади месторождения микроэлементы накапливаются у подножия крутых берегов или по направлению общего уклона и стока вод, а также на участках, непосредственно примыкающих к озерам. Повышенные содержания Ge, Zp, Sn и других элементов часто приурочены к контакту пород придонного слоя с торфом. Дальнейшая миграция элементов способствует более широкому их распространению в залежи. В общем виде относительные концентрации элементов приурочены к участкам с наиболее интенсивным водообменом со стороны коренного ложа.

Можно сделать вывод, что даже в современную эпоху в пределах гумидной зоны при неглубоком уровне химического и физического выветривания торфяные залежи играют определенную роль в процессах концентрации и распределения микроэлементов. Основные факторы этих процессов — высокая реакционная способность органического вещества в процессе гелификации и присущие торфяным залежам восстановительные условия. По-видимому, эта роль в прошлые эпохи континентальных перерывов была более значительной.

#### Литература

- Вернадский В. И.* Биогеохимические очерки.— Избр. соч., т. V. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Геохимические провинции покровных отложений БССР. Под ред. К. И. Лукашева. Минск, Изд-во АН БССР, 1969.
- Гольдшмидт В. М., Петерс К. К.* К геохимии германия.— В сб. «Геохимия редких элементов». ГОНТИ, 1938.
- Добровольский В. В.* Гипергенез четвертичного периода. М., «Недра», 1966.
- Король Н. Т.* Исследование корреляционных связей между свойствами торфа применительно к задачам промышленной оценки торфяного сырья. Автореф. канд. дисс. Калинин, 1968.
- Коченов А. В., Крештапова В. Н.* Редкие и рассеянные элементы в торфяных месторождениях северной части Русской платформы.— Геохимия, 1967, № 3.
- Крештапова В. Н.* Изучение содержания редких и рассеянных элементов в торфяных месторождениях европейской части РСФСР. Автореф. канд. дисс. Калинин, 1969.
- Манская С. М., Дроздова Т. В.* Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Перельман А. И.* Геохимия эпигенетических процессов. М., «Высшая школа», 1965.
- Сапрыкин Ф. Я.* Германноносность чехла Русской платформы.— В сб. «Рудоносность Русской платформы». М., «Недра», 1965.
- Сапрыкин Ф. Я., Свентиховская А. Н.* Закономерности редкометалльного оруденения современных торфяников.— Материалы к IX совещ. работников лабораторий геол. организаций, вып. 7. Л., «Недра», 1965.
- Тараканов А. И.* О микроэлементах в торфяниках Среднего Урала и Среднего Зауралья.— Литология и полезные ископаемые, 1968, № 2.

С. М. Манская, Л. А. Кодина

## РОЛЬ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГЕОХИМИИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Основные, характерные для организмов соединения — белки, углеводы, жиры, пигменты, фенольные соединения — изучены не только в живых организмах, но, в большой мере, и в продуктах их разложения на пути превращения в ископаемое органическое вещество (ОВ).

К числу геохимически важных фенольных соединений относятся лигнин и флавоноиды. Среди фенольных соединений, принимающих участие в образовании гуминовых кислот, наибольшая роль принадлежит лигнину (Манская, Кодина, 1968б). Лигнин широко распространен у всех растений, обладающих сосудистой системой и механической тканью. Участие лигнина наземной растительности в образовании почвенных и торфяных гуминовых кислот подтверждается обнаружением в них лигниновых структур (Кодина, 1968). При образовании органической части гумусовых углей и лигнитов роль лигнина была решающей.

Химическими исследованиями показано, что сложная полимолекула лигнина построена из соединений фенилпропанового ряда. В природных условиях после отмирания растений лигнин подвергается воздействию биологических и физико-химических факторов среды. Под влиянием этих факторов в лигнине происходят, с одной стороны, процессы деполимеризации, частичный разрыв связей между отдельными мономерами, с другой — процессы вторичной конденсации. Воздействие микроорганизмов на осколки лигниновой молекулы приводит к разрушению боковой цепочки, деметоксилированию и окислению ароматических ядер с образованием протокатеховой кислоты. Из протокатеховой кислоты в природных процессах легко образуются структуры типа окси-*n*-бензохинона. Взаимодействие ароматических структур лигнина с азотсодержащими соединениями в процессах гумификации, согласно существующим представлениям, происходит после деметоксилирования и окисления ароматических компонентов до хинонов.

Наибольший интерес для превращения фенольных соединений в процессе диагенеза имеют реакции конденсации, в процессе которых происходит образование дополнительных углерод-углеродных связей. В результате накапливаются многоядерные ароматические структуры, характерные для ОВ осадочных пород, углей и почв. При окислении конденсированных структур перманганатом калия в щелочной среде образуются бензолкарбоновые кислоты. Выход бензолполикарбоновых (меллитовой и бензолпентакарбоновой) кислот используется в качестве аналитического признака для оценки относительного содержания высококонденсированных бензоидных ядер в ОВ (Кодина, Генералова, 1970).

Значение реакций конденсации в превращениях ископаемого ОВ показано нами на примере лигнитов (Манская и др., 1967). По данным химических анализов и на основании анатомических признаков, образ-

цы лигнитов третичного, мелового и юрского возраста, ископаемой древесины, захороненной в торфе, бурых и каменных углей были разделены на четыре группы.

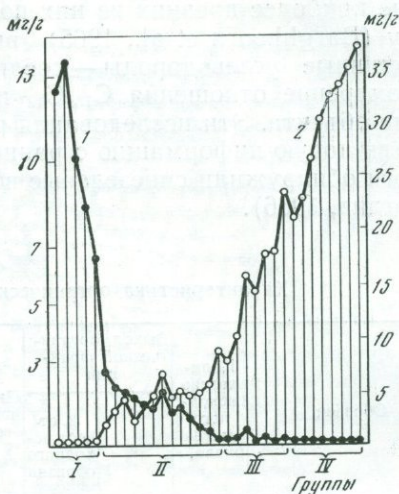
На фиг. 1 представлены результаты проведенного нами количественного определения мономерных продуктов этанолиза лигнина и бензолполикарбоновых кислот после окисления в образцах ископаемой древесины, лигнитов и углей. Крайние группы — I и IV — резко отличаются друг от друга. Для I группы, включающей древесину и слабо углефицированные лигниты, характерны значительная сохранность лигнина (высокий выход продуктов этанолиза) и отсутствие бензолполикарбоновых кислот. Образцы IV группы (сильно углефицированные лигниты, бурые и каменные угли) отличаются высоким выходом бензолполикарбоновых кислот с преобладанием меллитовой кислоты, что указывает на относительно высокую степень конденсации ароматических структур в ОБ. Образцы II и III групп (лигниты) занимают промежуточное положение. Из фиг. 1 следует, что в процессе углефикации происходит разрушение лигнина, сопровождающееся уменьшением его количества относительно подвижных мономеров. На фоне этого процесса в ОБ лигнитов прослеживается процесс образования многоядерных ароматических систем, характерных для углей.

Накопление конденсированных ароматических ядер при одновременном снижении количества относительно подвижных компонентов является характерной особенностью формирования химической структуры ископаемого ОБ, в том числе и рассеянного ОБ осадочных пород и особенно керогена.

Другим примером конденсированных структур в ископаемом ОБ может служить углеводород перилен  $C_{20}H_{12}$ , молекула которого построена из пяти ароматических колец. А. А. Ильина (1969) открыла перилен в осадочных породах. Была установлена приуроченность его к отложениям гумусового характера. Перилен обнаружен в нефтях, в современных осадках и древних осадочных отложениях. Предполагается, что источником перилена и других полициклических ароматических соединений послужили биогенные пигменты (Ogg, Grady, 1967). Вероятным биологическим предшественником перилена мог быть широко распространенный хинон, близкий 4,9-диоксиперилен-3,10-хинону (фиг. 2), выделенному из гриба *Daldinia concentrica*. Близкий перилену эритроафин выделен из насекомых семейства Aphididae. При восстановлении этих пигментов наряду с периленом образуются 1,12-бензперилен и коронен.

В связи с этим следует упомянуть о недавно открытых почвенных пигментах ароматической природы, в которых фракция P<sub>g</sub> (зеленый пигмент) рассматривается как производное перилена. Предполагается тесная генетическая связь между этими пигментами и гуминовыми кислотами (Kumada, Sato, 1967).

В последнее время уделяется внимание химическим исследованиям палеонтологических образцов разного геологического возраста. Изуче-



Фиг. 1. Выход продуктов этанолиза лигнина и бензолполикарбоновых кислот после окисления образцов ископаемой древесины, лигнитов и углей (I—IV группы)

1 — продукты этанолиза лигнина; 2 — бензолполикарбоновые кислоты

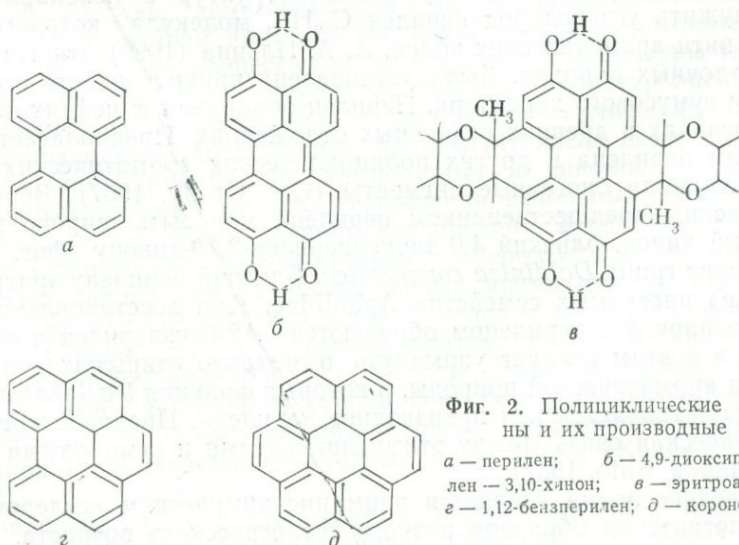
ние наиболее древних из них позволило Майншайну, Баркгорну и Шопфу (Barghhoorn et al., 1965) выделить и идентифицировать оптически активные углеводороды — соединения биологического происхождения. Измерение отношения  $C_{13}/C_{12}$  подтвердило биологическое происхождение объекта. Эти исследования ряда английских и американских ученых дали новую информацию о ранней жизни на Земле. Советские палеонтологи обнаружили синезеленые водоросли в докембрийских породах (Вологдин, 1966).

Таблица 1

Характеристика органической фракции окаменелой древесины

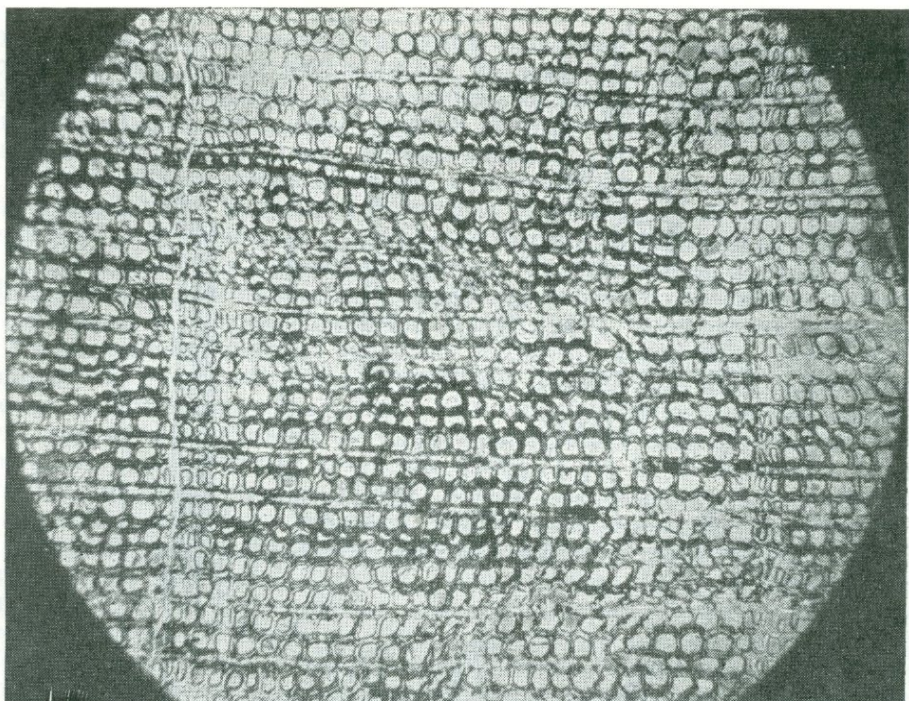
Образец	Количество исходного материала, г	Выход органической фракции		Цвет органического вещества	Элементарный состав, %					$OCH_3$ , %
		г	% от веса исходного образца		Зола	C	H	N	O (по разности)	
1. Хвойное растение. Верхний мел, Казахстан	1590	2,5	0,16	Темно-коричневый	12,85	65,60	5,74	1,72	26,94	2,12
2. Хвойное растение. Верхний мел, Монголия	3200	3,2	0,10	Коричневый	16,40	53,20	5,68	0,30	40,82	0,58
3. <i>Lepidodendropsis kazachstanica</i> Senk. Девон, Казахстан	488	1,1	0,22	Черный	34,54	44,15	2,76	0,49	52,60	0,49

Установление химических изменений, происходящих с остатками живых организмов в геологических условиях, представляется нам важной задачей. Подобного типа исследование мы провели с тремя образцами минерализованных растительных остатков разного геологического возраста (Манская, Кодина, 1968а) (фиг. 3, 4). Все три образца минерализованы различными формами кремнезема с большим преобладанием кристаллического кварца в лепидодендропсисе, образце более древнем (девон); в результате осторожной и постепенной деминерализации была выделена органическая фракция в количестве 0,1—0,2% (табл. 1).

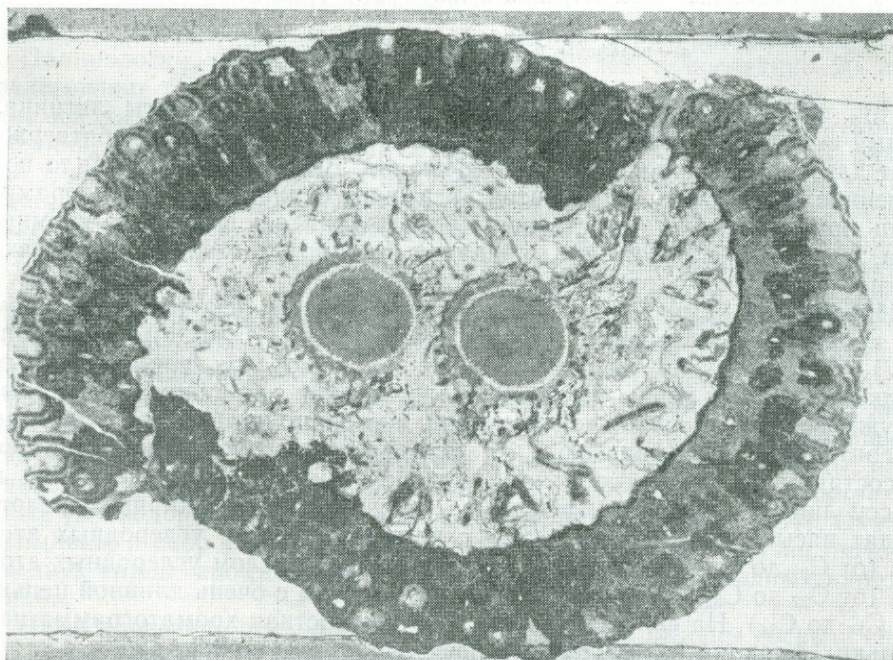


Фиг. 2. Полициклические арены и их производные

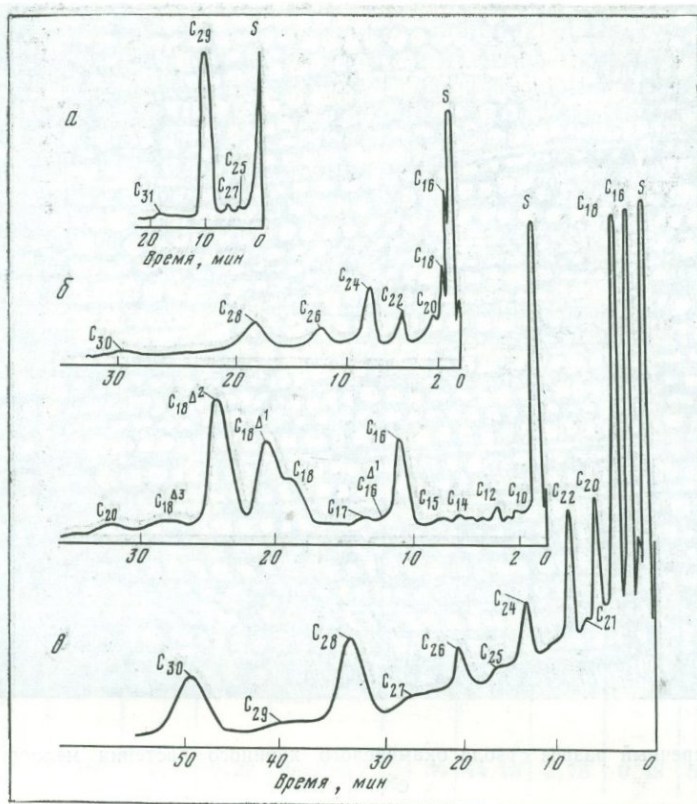
а — перилен; б — 4,9-диоксиперилен — 3,10-хинон; в — эритрофин; г — 1,12-бизперилен; д — коронен



Фиг. 3. Поперечный разрез ствола окаменелого хвойного растения мелового возраста  
Обр. 1;  $\times 96$



Фиг. 4. Поперечный разрез окаменелого стебля *Lepidodendropsis kazachstanica*  
Обр. 3;  $\times 35$



Фиг. 5. Газо-жидкостная хроматограмма кутикулярного воска яблока, по данным Мазлиака (Mazliak, 1968)

а — парафины; б — спирты; в — жирные кислоты

В этой фракции были определены ароматические дериваты лигнина. Малый выход органической фракции и ее характерный состав подтверждают длительность процесса кремнефикации. Вероятно, происходило постепенное вымывание компонентов древесины силикатными растворами. Лишь при снижении pH растворов, когда начиналось выпадение кремнезема, а затем и образование минералов кремния, оказалась захороненной небольшая часть органической фракции.

Интересные химические исследования образцов ископаемой кутикулы проведены английским ученым Эглинтоном (Eglinton, Hamilton, 1967). Остатки кутикулы находят в почвах, в морских и пресноводных осадках, в разных типах углей. Морфологическая сохранность кутикулы, наружной части растительной оболочки, постоянно привлекала внимание палеонтологов. Предполагают, что сохранность кутикулы определяется ее составом и главным образом наличием восков. Воска относятся к классу липидов и в их состав, кроме простых эфиров жирных кислот, входят насыщенные углеводороды с нечетным числом углеродных атомов (от  $C_{21}$  до  $C_{37}$ ), первичные спирты с четным числом углеродных атомов (от  $C_{22}$  до  $C_{32}$ ) и свободные жирные кислоты с очень длинной цепью (от  $C_{14}$  до  $C_{34}$ ). На фиг. 5 показана газо-жидкостная хроматограмма нескольких фракций кутикулярного воска яблока (Mazliak, 1968).

Химическое исследование кутикулы важно в связи с вопросом о роли липидов в образовании углеводородов нефти. Основным источником органического вещества морских осадков всегда называют фитопланктон. Жирные кислоты и каротин фитопланктона, высших водорослей и

прибрежной растительности являются главными поставщиками углеводов нефти. Брегер предполагает, что высокопарафинированные нефти образуются из жиров и насыщенных кислот, а нафтеновые и ароматические — из ненасыщенных кислот по известной реакции «диенового синтеза» Диеляса — Алдера (Breger, 1968).

Весьма важны новые сведения о наличии ароматических структур лигнина в высших водорослях и водных растениях (Манская, 1970). Известно, что в прибрежных районах океана существенным источником ОВ в осадках являются организмы бентоса. Таковы густые заросли бурых (фукусовых и ламинариевых) водорослей с биомассой свыше  $10 \text{ кг/м}^2$  в прибрежной полосе Камчатки, Алеутских и Курильских островов. В Атлантическом океане найдены огромные скопления саргассовых водорослей, образующих так называемое Саргассовое море, простирающееся на сотни тысяч квадратных километров. Незначительные количества ванилина — деривата лигнина — ранее были обнаружены нами в водоросли *Fucus serratus* (Манская, 1946) и К. К. Лебедевым в *Fucus vesiculosus* (Лебедев и др., 1965). Ароматические альдегиды — ванилин и *n*-оксисбензальдегид — открыты нами в талломе и воздушных пузырях саргассовой водоросли. Из таллома бурой водоросли *Durvillea antarctica* выделены препараты лигнина (Ripa, Vorques, 1967). В современной литературе преобладает мнение, что в водорослях лигнина нет и в процессе эволюции он появился лишь с переходом растений к наземному образу жизни. В связи с этим следует отметить, что бурые водоросли относятся к высшим водорослям и по многим признакам являются переходной формой к наземным растениям.

Говоря о роли прибрежной растительности в образовании органического вещества осадков, нельзя не упомянуть о том растительном материале, который поступает с речными водами и накапливается в дельтах рек и морских осадках. Особое место в этом растительном материале занимают пыльца и споры, переносимые ветром и водными потоками в большом количестве в периоды их созревания и распространения.

Палинология, наука успешно развивающаяся в последние 20 лет, представляет большой интерес, изучая континентальные фации и морские осадки. Подсчитано, что в западной части океана у берегов Северной Америки количество осадков, продуцируемых в течение года, равно  $12,5 \text{ т/км}^2/\text{год}$ . В то же время измерено, что в устьях рек, впадающих в океан, количество пыльцевых зерен, накапливающихся в течение весенне-летнего сезона, соответствует  $20\,000$  в  $1 \text{ г}$ . Соответственно этому количеству пыльцы, переносимой реками в Северную Атлантику, колеблется от  $15 \cdot 10^{16}$  до  $15 \cdot 10^{18}$  зерен на  $1 \text{ см}^2/\text{год}$ . Эти подсчеты иллюстрируют огромную распространенность пыльцы и спор. Исключительная устойчивость оболочек обусловила их сохранность в геологических условиях. Споры и пыльца присутствуют во многих осадочных отложениях, в ископаемых углях они иногда слагают обособленные слои, а споровый липтобиолит состоит почти целиком из оболочек спор. В пыльце большинства растений обнаружены свободные аминокислоты, полипептиды, протеины, определены углеводы — целлюлоза, пентозаны, моносахара, а также углеводороды, стеролы и жирные кислоты (Lunden, 1954). Окраска пыльцы и спор у разных видов растений зависит от наличия пигментов двух типов: ароматических флавоноидов и углеводородных каротиноидов.

Нами проведено предварительное исследование пыльцы сосны и спор мха и папоротника на присутствие в них ароматических структур и лигнина. Полученные результаты приведены в табл. 2. При дальнейшей детализации исследования и тщательном удалении экстрактивных веществ растворителями возрастающей полярности удалось подтвердить наличие лигнина в спорах и пыльце.

Таблица 2

Содержание метоксильных групп и выход ароматических альдегидов после щелочно-нитробензолъного окисления растительного материала

Образец	Ароматические альдегиды, (в мг/г сухого вещества)		ОСН <sub>3</sub> , (в % от сухого вещества)	
	ванилин	п-оксибензолъ- дегид		
<i>Polytrichum commune</i>	облиственный стебель	+	+	0,48
	споры	0,68	0,13	1,81
<i>Dryopteris filix-mas</i>	стебель	26,40	—	—
	споры	0,57	0,77	1,05
<i>Pinus silvestris</i>	молодые побеги	9,50	1,20	2,03
	пыльца	0,44	1,41	1,36

Обнаружение ароматических структур лигнина в бурых водорослях, а также в пыльце и спорах нам кажется очень важным фактом не только в свете новых сведений, дополняющих представления о филогении лигнина, но и в связи с представлениями о генезисе углей и нефти. Значительная устойчивость ароматических соединений растительных оболочек к микробиологическому разрушению обеспечивает особый характер их преобразований в условиях диагенеза. Для этого процесса типично накопление конденсированных ароматических фрагментов, характерных для ископаемых углей, асфальтенов и керогена.

В настоящее время имеется много данных, подтверждающих значение ОВ в миграции и концентрации редких элементов. В этих процессах особая роль принадлежит фенольным компонентам ОВ. Установлена приуроченность германия к витреновой части углей, образовавшейся на основе превращения полимолекулы лигнина. В природных процессах из лигнина легко могут образоваться структуры, содержащие ортооксигиноидные группировки, способствующие накоплению германия и других редких элементов в ОВ углей на торфяной стадии их образования. Такого типа группировки характерны и для флавоновых соединений, их комплексы с германием и другими элементами хорошо изучены химически.

Приведенные примеры показывают, что очередной задачей в геохимии ОВ является исследование индивидуальных органических соединений в современных и древних осадках, в ископаемых углях и угольных включениях, в органической фракции минерализованных растительных и животных остатков. Отмечая важность этой задачи, Эглингтон определяет индивидуальные органические соединения в осадочных породах как «биологические метчики», а весь раздел органической геохимии предлагает назвать «молекулярной органической геохимией» (Eglinton, 1969).

#### Л и т е р а т у р а

- Вологдин А. Г. Остатки микроводорослей из протерозоя Карелии.— В сб. «Остатки организмов и проблематика протерозойских образований Карелии». Петрозаводск, Карел. книжн. изд-во, 1966.
- Ильина А. А. Обнаружение полициклического ароматического углеводорода перилена в третичных отложениях.— Труды ВНИГНИ, 17, вып. 2, 161, 1969.
- Кодина Л. А. Лигнин ископаемой древесины.— В сб. «Химия древесины», Рига, «Зинатне», 1968.
- Кодина Л. А., Генералова В. Н. Спектрофотометрический метод определения меллитовой и бензолпентакарбоновой кислот в малых навесках ископаемого органического вещества.— Науч. докл. высшей школы, Биол. науки, 1970, № 11.
- Лебедев К. К., Черняева О. И., Ракитина М. А., Железнякова М. А. Экспериментальное изучение лигнификации водорослей, мхов, хвощей.— Труды ЦНИЛХИ, 259, 1965, № 16.

- Манская С. М. Химический состав лигнина в различных растительных группах.— Докл. АН СССР, 54, 1946, № 7.
- Манская С. М. Успехи органической геохимии.— Успехи химии, 1970, 39, вып. 5, 902.
- Манская С. М., Кодина Л. А. Исследование кремнефицированных растительных остатков.— Геохимия, 1968а, № 3.
- Манская С. М., Кодина Л. А. Ароматические структуры лигнина и их роль в образовании гуминовых кислот.— Почвоведение, 1968б, № 8.
- Манская С. М., Кодина Л. А., Генералова В. Н. Ароматические структуры лигнина в лигнитах.— Химия твердого топлива, 1967, № 3.
- Barghoorn E. S., Meinschein W. G., Schopf J. W. Paleobiology of a precambrian shale.— Science, 148, 1965.
- Breger I. A. Geochemistry of lipids.— Amer. Oil Chemists Soc., 1968, 43, № 4.
- Eglinton G., Hamilton R. J. Leaf epicuticular waxes.— Science, 156, 1967, № 1322.
- Eglinton G. Organic geochemistry (The organic chemist's approach).— In «Organic Geochemistry», Springer-Verlag.
- Kumada K., Sato O. Studies on the chemical properties of P-type humic acid.— In «Studies about humus», Prague, 1967.
- Lunden R. A short introduction to the literature on pollen chemistry.— Svensk kem. tidskr., 66, 1954, № 7.
- Mazliak P. Chemistry of plant cuticles.— Progr. Phytochem., 1968, N 1.
- Orr W. L., Grady J. R. Perylene in basin sediments of Southern California.— Geochim. et cosmochim. acta, 31, 1967, № 7.
- Ripa R., Borques L. M. Lignin in the Phaeophyceean algae *Durvillea antarctica*.— Scientia, 34, 1967, № 133.

Т. В. Дроздова

## АМИНОКИСЛОТЫ КАК ПРИЗНАК СОХРАННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Исследования двух последних десятилетий показали, что ископаемое органическое вещество (ОВ) находится во всех осадочных породах в рассеянном состоянии в виде аморфных и углефицированных включений сложной химической природы, в составе скелетных остатков древних организмов (раковин и др.). ОВ составляет основную массу торфов, углей и нефтей, значительную часть битуминозных сланцев, оно встречается в подземных и речных водах, в осадках современных водоемов.

Ископаемое ОВ осадочных пород является продуктом преобразования органических остатков растений, животных, микроорганизмов, существовавших в разные геологические периоды истории Земли. В настоящее время установлено, что в природе иногда создаются условия, при которых тормозится или временно исключается действие ферментных систем микроорганизмов, затухают процессы окисления, что приводит к консервации остатков организмов. На примере исследования осадков Черного моря показано, что накопление и сохранность ОВ происходит в условиях восстановительной среды (Дроздова, 1972). Явление консервации ОВ в осадках, а также в скелетных остатках организмов наблюдается редко, при этом большое значение имеют создание анаэробной среды, наличие повышенной температуры, давления, определенный состав вмещающей среды. Процессы переотложения осадочных пород, окислительная обстановка приводят к разрушению ископаемого ОВ. На основании исследования современных и древних осадков можно получить дополнительный материал о геохимических условиях осадкообразования и дальнейшего диагенеза осадочных отложений (Дроздова, 1972).

Химический состав ископаемого ОВ зависит от его происхождения, геохимических условий осадконакопления и диагенеза осадочных образований. Так, ископаемое ОВ тонкозернистых осадочных пород отличается от ОВ углей, особый состав имеет ОВ нефтей. Общим для них является присутствие битумоидов.

Как показал академик А. П. Виноградов (1970), становление биосферы, появление в атмосфере Земли стабильных количеств фотосинтетического кислорода произошло 3—3,5 млрд. лет назад. К этому геологическому времени относятся находки следов самых древних организмов и отдельных компонентов ОВ (Barghorn, Schopf, 1966; Harada, 1970). Было подсчитано, что на протяжении 3—4 млрд. лет на поверхности Земли отложен слой осадков мощностью около 1000 м, при этом 2%, т. е. около 20 м этого слоя, составляет ОВ (Дегенс, 1967).

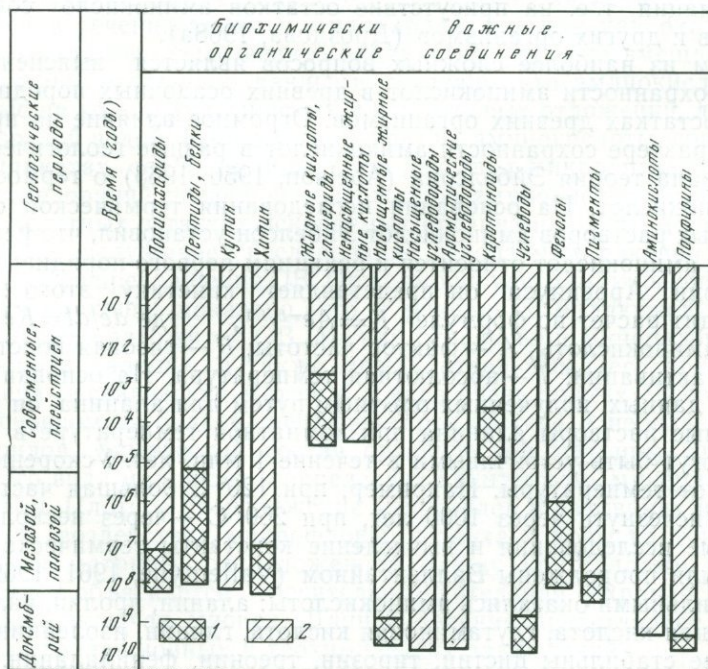
Применение современных физико-химических методов исследования позволило расширить наши знания о составе ОВ осадочных пород и его отдельных компонентов. Многие компоненты ископаемого ОВ составляют очень малые величины, но достаточно хорошо отражают степень его преобразования, а следовательно, геохимическую историю осадочных отло-

жений. В настоящее время имеются сведения о распределении основных групп природных органических соединений в различных геологических материалах (Дегенс, Ройтер, 1967), а также о присутствии ряда биологически важных органических соединений в осадочных отложениях разного геологического возраста (Eglinton, Calvin, 1967).

Как видно из фиг. 1, даже в осадочных породах докембрия встречаются аминокислоты, порфирины, углеводороды и иногда углеводы. На основании этих данных можно сделать заключение о том, что содержание составных компонентов ископаемого ОВ связано с геологическим возрастом и изменяется в процессе диагенеза ОВ осадков. При этом особенно характерным, с нашей точки зрения, является содержание аминокислот в осадочных отложениях разного типа. Как показали наши исследования и данные других авторов, содержание аминокислот, определяемое после гидролиза ОВ осадочных отложений, является критерием сохранности ископаемого ОВ и связано с геохимическими условиями осадкообразования и диагенеза осадочных образований (Дроздова, 1968б, 1972).

В осадочных отложениях часто находят две группы аминокислот: «свободные» аминокислоты, извлекаемые слабыми растворами соляной кислоты из осадков при комнатной температуре и «связанные» аминокислоты, определяемые после гидролиза осадочных отложений  $6\text{NHCl}$  (Дегенс, Ройтер, 1967).

«Свободные» аминокислоты, т. е. аминокислоты, находящиеся в свободном состоянии, обычно находятся в значительных количествах в почвах и торфах, в меньших количествах в современных осадках морских и пресноводных бассейнов. Они встречаются также в поверхностных слоях осадочных пород, в зоне выветривания. «Свободные» аминокислоты обычно являются продуктами жизнедеятельности современных микроорга-



Фиг. 1. Содержание биологически важных органических соединений в геологическом материале разного геологического возраста, по Эглингтону, Калвину (Eglinton, Calvin, 1967)

1 — мало данных; 2 — достоверные данные

низмов, иногда — продуктами разрушения ископаемого ОВ скелетных остатков древних организмов, поступающими во вмещающие породы (Armstrong, Halstead, 1966). В связи с этим «свободные» аминокислоты не являются достаточно характерным показателем ОВ прежних геологических эпох. Наиболее характерно содержание «связанных» аминокислот, определяемых после гидролиза осадочных отложений  $6\text{NHCl}$ . Эти аминокислоты являются компонентами ископаемого ОВ, входят в его состав (Дроздова, 1968а).

Известно, что аминокислоты входят в состав белков живых организмов и обычно их набор составляет 22—23 различных аминокислоты. Однако в процессе диагенеза ископаемого ОВ в геологических условиях происходит значительное уменьшение количества аминокислот и изменяется их состав. Происходит разрушение белков, их преобразование и участие в формировании ископаемого ОВ осадочных пород. Наличие относительно большого количества аминокислот в органогенных осадочных отложениях свидетельствует о сравнительно недалеко зашедшем процессе преобразования ископаемого ОВ. Так, в современных почвах, в раковинах современных организмов, в современных морских и пресноводных осадках всегда имеется почти полный набор аминокислот. Малое содержание и неполный набор аминокислот указывают на далеко зашедший процесс преобразования ОВ. Аминокислоты обнаружены в бурых, каменных углях и антрацитах, в рассеянном ОВ осадочных пород и в сланцах, однако количество их во много раз меньше, чем в почвах и торфах. В ОВ, сохраняющемся в геологических условиях, исчезают аминокислоты — тирозин, цистин, аргинин, метионин, иногда увеличивается количество серина. В наиболее древних осадочных породах находят лишь следы глицина, глутаминовой кислоты, аланина и лейцина. Присутствие в них цистина, аргинина, тирозина и орнитина указывает на наличие процессов контаминации, т. е. на присутствие остатков аминокислот современных микробов и других организмов (Дроздова, 1968а).

Одним из наиболее сложных вопросов является выяснение причин долгой сохранности аминокислот в древних осадочных породах и в скелетных остатках древних организмов. Огромное влияние на представления о характере сохранности аминокислот в разные геологические периоды оказала теория Эйбелсона (Abelson, 1956, 1963) о термостабильности аминокислот. На основании исследования термической стабильности водных растворов аминокислот Эйбелсон установил, что реакция разрушения аминокислот относится к реакциям первого порядка; на основании теории Аррениуса он представляет кинетику этого процесса и производит расчет по формуле  $K = Ae^{-E/RT}$ , где  $de/dt = Ke$  — концентрация аминокислоты,  $A$  — фактор частоты;  $R$  — газовая константа;  $E$  — энергия активации;  $T$  — абсолютная температура. На основании экстраполяции данных, полученных опытным путем для аланина, он рассчитал, что водные растворы аланина при комнатной температуре в атмосфере азота могут быть устойчивыми в течение 1 млн. лет. Ускорение реакции зависит от температуры. Например, при  $120^\circ\text{C}$  большая часть аланина должна исчезнуть через 1000 лет, при  $250^\circ\text{C}$  — через несколько часов. Подобные исследования и вычисление константы термической устойчивости были продолжены Валлентайном (Valleyntyne, 1961, 1969). Наиболее стабильными оказались аминокислоты: аланин, пролин, валин,  $\gamma$ -аминомасляная кислота, глутаминовая кислота, глицин, изолейцин и лейцин. Наименее стабильны цистин, тирозин, треонин, фенилаланин, аспарагиновая кислота и серин.

Термическую устойчивость аминокислот Эйбелсон связывает с их химической устойчивостью в течение геологического времени и называет аминокислоты геологическими термометрами. Действительно, в древних осадочных отложениях обычно находят только те аминокислоты, которые, по данным Эйбелсона и Валлентайна, отличаются высокой термической

устойчивостью, но в то же время часто находят в достаточно **высоких** количествах серин, который термически мало устойчив. Все рассуждения Эйбелсона и Валлентайна основываются на опытах, характерных для замкнутых систем. До некоторой степени эти рассуждения справедливы в случае геологической сохранности скелетных остатков древних организмов (раковин, скелетов позвоночных). Однако остатки организмов и продукты их превращения в природных процессах не могут изучаться только с позиций термодинамики закрытых систем вследствие их взаимодействия с окружающей средой и развития ряда необратимых процессов (Денбич, 1954).

Трудно объяснить возможность длительной сохранности аминокислот в свободном состоянии, так как известно большое распространение микрофлоры. Вероятно, большое влияние на сохранность аминокислот оказывает pH и Eh среды в осадочных отложениях. Все это дает основание предполагать, что термическая устойчивость аминокислот не является единственной и основной причиной длительной сохранности аминокислот в осадочных породах, тем более что, по данным Дегенса, в древних осадочных породах отсутствуют «свободные» аминокислоты. Обычно аминокислоты в осадочных породах и древних палеонтологических остатках определяются только после гидролиза 6NHC1. Это дает основание предположить, что аминокислоты, найденные в древних отложениях и палеонтологических остатках, входят в состав сложных полимерных соединений (Дроздова, 1968а, 1969).

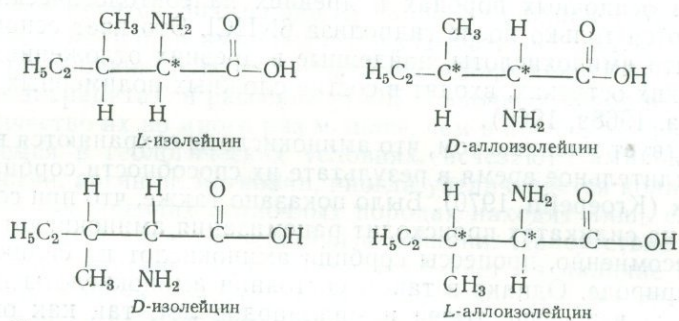
Существует мнение о том, что аминокислоты сохраняются в осадочных породах длительное время в результате их способности сорбироваться на силикатах (Кроерелин, 1970). Было показано также, что при сорбции аминокислот на силикатах происходит рацемизация аминокислот (Кроерелин, 1970). Несомненно, процессы сорбции аминокислот на силикатах имеют место в природе. Однако в таком состоянии аминокислоты не могли бы сохраняться в течение тысяч и миллиардов лет, так как окружающая среда оказывала бы существенное влияние на них и на вмещающие породы. Экспериментальными данными показано, что аминокислоты, сорбированные на колонках глинистых и известковых отложений, легко смываются морской водой. Кроме того, вероятно, аминокислоты, сорбированные на силикатах, слабо защищены от действия микроорганизмов.

Ряд исследований посвящен содержанию аминокислот в палеонтологических скелетных остатках ископаемых организмов. В этом случае особое внимание заслуживает исследование ископаемых раковин как природных моделей превращения ОВ. При помощи ультрамикроскопии, электронной микроскопии показано, что в раковинах моллюсков и других беспозвоночных содержится ОВ. Между отдельными минеральными слоями карбоната кальция, а также между отдельными его кристаллами расположена органическая матрица в виде очень тонких слоев. Она состоит в основном из белков специфического состава и небольшой части полисахаридов. Химический состав органической матрицы специфичен для каждого вида моллюска и определяет архитектуру, минеральный состав раковин. Плотное расположение кристаллов в раковинах исключает возможность воздействия микрофлоры, воздуха и воды на тонкие слои органической матрицы, расположенной между кристаллами и слоями раковин. Этим объясняется относительно длительная сохранность белков в раковинах, включая миоцен. Данное явление представляет большой интерес для эволюционных и геохимических заключений.

Большим осложнением в решении вопросов о сохранности аминокислот в геологических объектах является то, что методы исследования и чистота отбора проб пород у разных исследователей неодинаковы; это часто является причиной получения несравнимых данных и даже ошибочных заключений.

Для доказательства биологического происхождения аминокислот до сих пор считалось наиболее надежным определение их оптической активности. Известно, что для биологических объектов характерно наличие аминокислот только в L-форме. Известно также, что в результате химического синтеза обычно получают рацемические смеси с равным количеством L- и D-оптических изомеров аминокислот.

В последние годы исследования Хара и Эйбелсона (Hare, Abelson, 1967) показали, что аминокислоты не сохраняются полностью в L-форме в течение геологического времени. Эти исследования были ими проведены с ОВ раковин разного геологического возраста, а также при нагревании современных раковин. Оказалось, что в очень древних раковинах аминокислоты находятся в рацемической смеси. При нагревании современных раковин при высоких температурах авторы обнаружили, что в них аминокислоты также находятся в рацемической смеси. Особое внимание авторы уделили содержанию изолейцина и его изомеров. Известно, что при химическом синтезе в лабораторных условиях обычно получают рацемическую смесь четырех оптических изомеров: L- и D-изолейцина и L- и D-аллоизолейцина:



C\* — так принято обозначать асимметрические атомы углерода, определяющие оптическую активность.

Другие аминокислоты имеют только два оптических изомера. Хар и Эйбелсон исследовали аминокислотный состав раковин из рода моллюсков *Mercenaria* как современного вида, так и раковин из плейстоцена и миоцена. Они обнаружили в ископаемых раковинах, кроме характерного для белков L-изолейцина, один его оптический изомер L-аллоизолейцин, находящийся почти в равных количествах с первым изомером. Другие изомеры изолейцина обнаружены не были. Аналогичные результаты были получены авторами при нагревании современных и ископаемых раковин разного геологического возраста в пределах от 30 до 225° С в течение суток. Определение D-аллоизолейцина Хар и Эйбелсон проводили после очистки гидролизатов и обработки их специфическими ферментами: D-аминоксидазой, L-аминоксидазой и L-глутаминовой декарбоксилазой. На основании проведенных опытов эти исследователи пришли к заключению о том, что содержание изолейцина и его оптических изомеров может служить показателем биологического происхождения аминокислот и их возможного превращения в течение геологического времени. Для определения характера ископаемого материала они считают наиболее показательным отношение: D-аллоизолейцин/L-изолейцин. Хар и Эйбелсон предполагают, что время для получения рацемических смесей аминокислот в ископаемых остатках организмов составляет 100 000 лет. Образцы раковин из верхнего плейстоцена (70 000 лет) содержат 25% D-аллоизолейцина. В наиболее древних раковинах и в современных раковинах после нагревания при высокой температуре отношение: D-аллоизолейцин/L-изолейцин составляет 1,25.

Полученные Харом и Эйбелсоном результаты вносят существенную поправку в результаты, полученные некоторыми другими исследователями. Так, в отдельных образцах докембрия были определены аминокислоты и их присутствие объяснялось в качестве доказательства сохранности аминокислот, принадлежащих к древним организмам, однако в них был найден L-изолейцин в значительных количествах, что характерно лишь для современных организмов. L-изолейцин был найден некоторыми исследователями также в метеоритах, что указывает на наличие контаминации. По мнению Хара и Митгерера (Hare, Mitterer, 1967), в тех объектах, в которых найден только L-изолейцин и не обнаружен D-аллоизолейцин, находятся аминокислоты современного биологического происхождения. По их представлениям, чем больше содержится L-изолейцина в исследуемых объектах, тем меньше подверглось химическим превращениям исходное ОВ. Кроме D-аллоизолейцина в древних раковинах ископаемых организмов обнаружены также другие аминокислоты небелкового характера, которые могли образоваться в результате рацемизации природных D-аминокислот. Так, иногда обнаруживают орнитин, цитруллин, таурин,  $\beta$ -аланин,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -аминомасляные кислоты.

В какой же форме сохраняются аминокислоты в ископаемых раковинах? Мы представляем, что вначале происходит старение белков раковин, связанное с денатурацией, разворачиванием полипептидных цепей, в дальнейшем — агрегация полипептидных цепей и вторичный синтез отдельных агрегатов при взаимодействии свободных функциональных групп. Присутствие небольшого количества углеводных компонентов в органической матрице раковин дает возможность предположить о процессе меланоидинообразования их с белковыми остатками, следствием чего является потемнение ОВ. Все эти процессы ведут к образованию полимерных соединений типа гетерополиконденсатов (Дроздова, 1968а). Повышенные температура и давление ускоряют процесс преобразования ОВ в течение геологического времени. Наши исследования ОВ ростров белемнитов юры и мела и сравнительные исследования родственной им современной сепии указывают на подобный характер преобразования органической матрицы в течение геологического времени (Дроздова, 1969; Дроздова и др., 1971; Ларина и др., 1970). В рострах белемнитов были обнаружены отличные от белков полимерные соединения типа керогена и гуминовых кислот. Вероятно, ОВ матрицы в процессе полимеризации постепенно теряет функциональные группы и происходит разрыв кислородсодержащих и других менее устойчивых связей. При этом количество ОВ постепенно уменьшается. Возможно, что происходит процесс, подобный пиролизу.

Грегуар (Gregoire, 1970) установил при помощи электронного микроскопа значительные изменения структуры органической матрицы, подвергшейся пиролизу. При этом он показал, что образовавшаяся новая структура органической матрицы подобна структуре ОВ раковин ископаемых моллюсков. Эти исследования имеют большое значение для понимания процессов, происходящих в раковинах, сохранившихся в осадочных породах. Несомненно термическому действию подвергаются как белковые структуры, так и полисахаридные соединения, содержащиеся в органической матрице раковин. При этом, вероятно, происходит выделение летучих продуктов реакции ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и др.), возможны реакции ароматизации и циклизации углеводных компонентов (Жданов, Дорофеенко, 1962), а также денатурация белков с последующими реакциями взаимодействия освободившихся концевых групп (карбокислых, аминных) между собой (Жоли, 1968; Мадорский, 1967).

Необходимо отметить, что изучение продуктов пиролиза полимерных соединений начало развиваться лишь в последние годы и, возможно, в ближайшем будущем мы получим новую информацию по этому вопро-

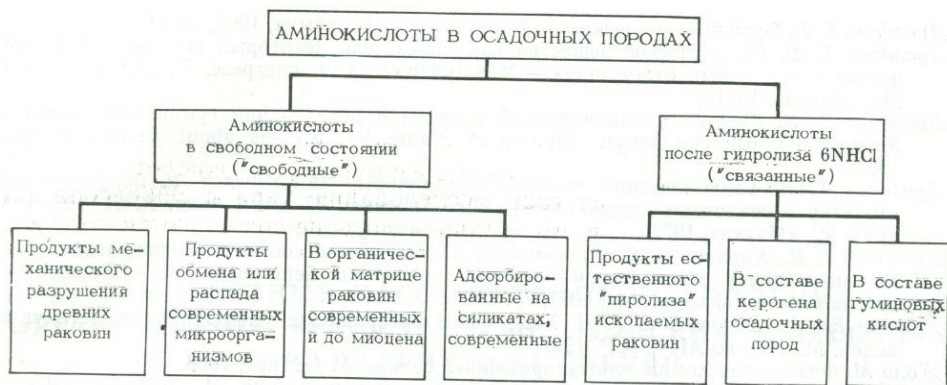
су, которая поможет более ясно представить процессы, происходящие с природными полимерами в течение геологического времени.

Заметное уменьшение содержания аминокислот в раковинах в зависимости от условий их сохранности в осадочных породах и геологического времени захоронения, вероятно, можно объяснить наличием процессов, подобных пиролизу, меланоидинообразованию. На основании содержания аминокислот в раковинах, извлеченных из осадочных пород, Хадсон считает возможным судить о процессе диагенеза вмещающих пород. Например, в раковинах из перекристаллизованных пород аминокислоты полностью отсутствуют независимо от геологического возраста породы.

Еще более сложны процессы преобразования ОВ остатков организмов, не защищенных минеральными тканями, которые происходили и происходят в осадочных отложениях. Превращения остатков организмов также приводят к образованию полимерных структур разной степени сложности строения и относящихся к типу гетерополиконденсатов, а в некоторых породах — к типу графитов. Эти преобразования безусловно могут протекать лишь при благоприятных условиях сохранности органических компонентов. Экспериментальные и природные условия сохранности природных органических соединений нами исследовались (Дроздова, 1972), однако эти исследования и отдельные наблюдения других авторов (Горшкова, 1966; Вассоевич, 1971; Rolfe, Brett, 1969; и др.) являются лишь началом в этом направлении. Данные, полученные в результате исследования превращения ОВ раковин, дают возможность до некоторой степени представить пути превращения белковых и углеводных соединений водорослей и микробов в осадках современных водоемов. Однако участие в процессах преобразования других групп органических соединений — органических кислот, пигментов и других липидов — значительно усложняет выяснение образования ископаемого ОВ осадочных пород.

В осадочных породах обычно находят наиболее термостойкие аминокислоты после гидролиза пород 6N HCl. Мы предполагаем, что эти аминокислоты являются составной частью ископаемого ОВ, возможно, типа гетерополиконденсатов. В зависимости от степени полимеризации гетерополиконденсата освобождаются разные аминокислоты в различных количествах. Вероятно, менее стойкие аминокислотные остатки, обладающие меньшей термостойкостью, могли отделяться от полимеров на ранних стадиях преобразования ОВ или включаться в побочные реакции циклизации гетерополиконденсата. Известно, что в процессе гетерополиконденсации возможны реакции переаминирования, декарбоксилирования, выделение аммиака, углекислоты, образование азотистых гетероциклов и ароматических структур (Коршак, 1968). В этом процессе возможны необратимые реакции аминокислотных остатков с другими органическими соединениями по типу меланоидинов (Манская, Дроздова, 1964, 1971; Дроздова, 1971а).

На основании изложенного становится очевидным, что те аминокислоты, которые мы находим в осадочных отложениях разного геологического возраста, не всегда являются первичными составными частями белков древних организмов. Аминокислоты, присутствующие в свободном состоянии в породах и современных осадках («свободные»), вероятно, являются продуктами обмена или разрушения современных микроорганизмов, а также находятся в адсорбированном состоянии на силикатах (например, на монтмориллоните) или выделяются из современных раковин (а также из раковин четвертичного периода) при механическом разрушении последних. Аминокислоты, определяемые после гидролиза 6N HCl, характеризуют ископаемое органическое вещество более древних геологических эпох. Содержание и число аминокислот в гидролиза-



Фиг. 2. Источники органических образований

тах указывает на степень преобразования исходного ОВ, захороненного в осадках, а также дают представление о диагенезе и катагенезе осадочных пород. На фиг. 2 мы попытались представить возможные источники органических образований, с которыми может встретиться исследователь при определении аминокислот в современных и древних осадках.

Таким образом, аминокислоты, определяемые в разных геологических объектах, очень редко будут соответствовать первичному составу аминокислот организмов. Это может быть справедливо по отношению к ОВ современных раковин и раковин относительно молодого геологического возраста (до миоцена) и до некоторой степени для осадков современных водоемов, а также для недавно захороненных костных остатков организмов, находящихся в исключительно благоприятных условиях природной консервации. Содержание и состав аминокислот закономерно изменяются в зависимости от степени преобразования осадочных отложений. В более молодых геологических образованиях содержание и набор аминокислот достаточно велики, в древних геологических образованиях или в осадочных породах, где создавались неблагоприятные условия для сохранности ОВ, мы находим лишь следы аминокислот, причем наиболее простого состава. Содержание и набор аминокислот, найденных в том или другом геологическом материале, могут указывать на наличие контаминации, степень полимеризации ОВ и в связи с этим могут дать дополнительный материал о диагенезе осадочных пород.

### Литература

- Вассоевич Н. Б. Значение изучения органического вещества в современных и ископаемых осадках.— В сб. «Органическое вещество современных и древних осадков». М., «Наука», 1971.
- Виноградов А. П. Направление исследований в науках о Земле.— Вестн. АН СССР, 1970, № 1.
- Горшкова Т. И. Органическое вещество донных отложений Балтийского моря.— В сб. «Химические процессы в морях и океанах». М., «Наука», 1966.
- Дегенс Э. Т. Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1967.
- Дегенс Э. Т. Диагенез (и катагенез) органического вещества.— В сб. «Диагенез и катагенез осадочных образований». М., «Мир», 1971.
- Дегенс Э. Т., Ройтер Дж. Х. Аналитические методы исследования в органической геохимии.— В сб. «Органическая геохимия», т. 1. М., «Недра», 1967.
- Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. М., ИЛ, 1954.
- Дроздова Т. В. Аминокислоты в органических остатках осадочных пород.— Труды Биогеохим. лаб. ГЕОХИ АН СССР им. В. И. Вернадского, 12, 1968а.
- Дроздова Т. В. Органическое вещество осадочных пород.— В сб. «Генезис и классификация осадочных пород». Междунар. геол. конгресс, XXIII сессия. Докл. сов. ученых. Проблема 8. М., «Наука», 1968б.

- Дроздова Т. В. Органическое вещество белемнитов.— *Геохимия*, 1969, № 10.
- Дроздова Т. В. Органическое вещество как показатель некоторых геохимических процессов в осадочных отложениях.— *Международ. геохим. конгресс. Тезисы докл.*, т. 2. М., «Наука», 1971а.
- Дроздова Т. В. Участие меланоидиновой реакции в образовании гуминовых кислот.— *Международный симпозиум «Humus et Planta V», Studies about humus. Prague*, 1971б.
- Дроздова Т. В. Геохимические условия сохранности аминокислот и порфириновых структур в осадочных отложениях.— *В сб., посвящ. 75-летию акад. А. П. Виноградова*. М., «Наука», 1972.
- Дроздова Т. В., Карякин А. В., Краснова В. А. Химический состав и инфракрасные спектры поглощения органической матрицы каракатицы *Sepia pharaonis*.— *Эволюционная биохимия и физиология*, 1971, 7, № 4.
- Жданов Ю. А., Дорофеев Г. Н. Химические превращения углеродного скелета углеводов. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Жоли М. Физическая химия денатурированных белков. М., «Мир», 1968.
- Коршак В. В., Виноградова Г. Н. Равновесная поликонденсация. М., «Наука», 1968.
- Ларина Н. К., Дроздова Т. В., Касаточкин В. И. Об участии белков в образовании гуминовых веществ в природе.— *Почвоведение*, 1970, № 10.
- Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Органическое вещество осадочных пород.— *В сб. «Органическое вещество современных и ископаемых осадков»*. М., «Наука», 1971.
- Abelson P. H. Paleobiogeochemistry.— *Scient. Amer.*, 195, 1956, № 1.
- Abelson P. H. Geochemistry of amino acids. *Internat. Ser. Monographs Earth Sci.*, 16, «Organic Geochemistry» E. Ingerson, L. A. Breger (Eds). Pergamon Press, 1963.
- Armstrong W. G., Holstead Tarlo L. S. Amino-acid components in fossil calcified tissues.— *Nature*, 210, 1966, № 5035.
- Barghorn E. S., Schopf J. W. Microorganisms three billion years old from Precambrian of South Africa.— *Science*, 152, 1966, № 3723.
- Eglinton G., Calvin M. Chemical fossil.— *Scient. Amer.*, 216, 1967, № 1.
- Gregoire Ch. Experimental diagenesis of the Nautilus shell.— *In «Advances in Organic Geochemistry G. D. Hobson (Ed.)*, 1970.
- Harada W. Origin and development of optical activity of bioorganic compounds on the primordial Earth.— *Sci. Concil Japan Internat. Assoc. Geochim. Cosmochim. Abstrs Papers. Tokyo*, 1970.
- Hare P. E. Geochemistry of proteins, peptides and amino-acids.— *In: «Organic geochemistry. Methods and results»*. G. Eglinton, M. T. Y. Morphy (Eds). Berlin — Heidelberg — N. Y., Springer-Verlag, 1969.
- Hare P. E., Abelson P. H. Amino acid composition of some calcified proteins.— *Annual Rept Director Geophys Lab. Carnegie Inst. Year Book*, 1967, 64, 223.
- Hare P. E., Abelson P. H. Recemisation of amino acids in fossil shells.— *Annual Rept Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Year Book*, 66, 1968.
- Hare P. E., Mitterer P. M. Laboratory simulation of amino acid Diagenesis in fossils.— *Annual Rept. Director Geophys. Lab. Carnegie Inst., Year Book*, 1967.
- Kroepelin H. Recemisation of amino acids on silicates.— *Advances in Organic Geochemistry*. Schrenk J., Havenar (Eds). Pergamon Press, 1969.
- Rolfe W. D. J., Brett D. Methods fossilisation processes.— *In: «Organic geochemistry Methods and results*. G. Eglinton, M. T. Y. Morphy (Eds). Springer — Verlag, 1969.
- Vallentyne J. R. Pyrolysis of proline, leucine, arginine, and lysine in aqueous solution.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 32, 1968, № 12.
- Vallentyne J. R. Pyrolysis of amino-acids in pleistocene *Mercenaria* shells.— *Geochim. et cosmochim. acta*, 33, 1969, № 11.

А. Э. Конторович, И. Д. Полякова

## АБСОЛЮТНЫЕ МАССЫ И ТЕМПЫ НАКОПЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В МЕЗОЗОЙСКИХ ДЕПРЕССИЯХ НА ТЕРРИТОРИИ СИБИРИ

Изучение закономерностей накопления органического вещества (ОВ) в древних осадочных толщах имеет весьма существенное значение для понимания эволюции литогенеза, выяснения механизма нефте-, газо-, углеобразования и условий формирования месторождений ряда полезных ископаемых осадочного генезиса. К сожалению, крупных обобщений по данной проблеме мало. Едва ли не единственным исключением является фундаментальная работа А. Б. Ронова (1958) по Русской платформе.

Около десяти лет в СНИИГГИМСе ведутся систематические работы по изучению закономерностей накопления ОВ в мезозойских осадочных толщах Сибири. Некоторые результаты этих исследований были опубликованы ранее (Конторович и др., 1967, 1971а). Настоящая работа за-

Таблица 1

Сорг в мезозойских отложениях Сибири, %

Система	Отдел	Ярус	ЗСП		ЛЕП		ВС и ПП		ИП		Р, А, СТ	
			глины, аргиллиты	песчаники, алевролиты	глины, аргиллиты	песчаники, алевролиты	глины, аргиллиты	песчаники, алевролиты	глины, аргиллиты	песчаники, алевролиты	глины, аргиллиты	песчаники, алевролиты
Меловая	Нижний	Готерив-баррем	0,49	0,31	1,01	0,95	0,77	0,23	—	—	—	—
		Валанжин	0,66	0,41	0,65	0,40	0,79	0,24	—	—	—	—
Юрская	Верхний	Волжский	4,96	—	1,3	0,62	59	0,32	—	—	—	—
		Кимеридж	2,85	—	1,0	0,65	60	0,32	—	—	—	—
		Келловей-оксфорд	1,53	—	0,89	0,63	62	0,33	—	—	—	—
	Среднее по верхней юре		3,19	—	1,04	0,63	0,60	0,32	—	—	—	—
	Средний		2,18	1,07	1,48	1,09	0,95	0,50	—	—	0,65	0,55
	Нижний		1,82	0,51	1,81	0,51	0,78	0,32	3,69	0,83	0,50	0,24
Среднее по нижней-средней юре		2,10	0,98	1,35	0,82	0,86	0,45	—	—	0,6	0,38	

Принятые сокращения: ЗСП — Западно-Сибирская плита; ЛЕП — Лено-Енисейский прогиб; ВС и ПП — Вилюйская синеклиза и Предверхоанский прогиб; ИП — Иркутский прогиб; Р, А, СТ — Рыбинская, Абанская, Северо-Тассевская впадины.

## Абсолютные массы ОВ в юрских и нижнемеловых отложениях Сибири, млрд. т

Бассейн седиментации	Нижняя юра			Средняя юра			Верхняя юра			Неоком		
	РОВ	КОВ	ОВ	РОВ	КОВ	ОВ	РОВ	КОВ	ОВ	РОВ	КОВ	ОВ
Западно-Сибирская плита	7400	1800	9200	29 000	4200	33 200	23 400	—	23 400	16 700	50	16750
Лено-Енисейский прогиб	1800	—	1800	3 500	—	3 500	3 730	—	3 730	3 300	150	3 450
Вилуйская синеклиза и Предверхо́нский прогиб	1200	—	1200	1 800	—	1 800	1 480	717	2 187	1 900	1227	3 127
Рыбинская, Северо-Тасеевская, Абанская впадины	62,5	50	112,5	68	572	640	—	—	—	—	—	—
Иркутский прогиб	227	92	329	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Принятые сокращения: РОВ — рассеянное органическое вещество (ОВ); КОВ — концентрированное ОВ.

вершает очередной этап этих исследований. В ней уточнены средневзвешенные содержания  $S_{орг}$  (табл. 1), оценены абсолютные массы ОВ, присутствующие в отложениях в рассеянной (РОВ) и концентрированной (КОВ) формах (табл. 2), и реконструированы скорости накопления ОВ (табл. 3). Совместное рассмотрение распределения в осадках рассеянной и концентрированной форм ОВ позволило наиболее полно выявить картину его размещения на площади и в разрезе, восстановить особенности его накопления в разных палеоландшафтах.

Решение этого комплекса задач потребовало уточнить методику оценки средневзвешенных содержаний  $S_{орг}$  в породах, а также методику реконструкции исходных масс ОВ в осадках. Соответствующие методические разработки описывались ранее (Конторович и др., 1971а).

Таблица 3

Средняя скорость накопления ОВ (РОВ + КОВ) в юрский период и в раннемеловую эпоху на территории Сибири, т/км<sup>2</sup>год

Возраст	Длительность осадконакопления, млн. лет	ЗСП	ЛЕП	ВС и ПП	ИП	Р, А, СТ
Ранняя юра	4*, 7** 15***	3,85	1,30	0,42	2,14	1,23
Средняя юра	15	2,77	1,48	0,62	—	3,01
Поздняя юра	15	2,33	1,58	1,10	—	—
Неоком	21	1,2	1,83	1,16	—	—

Принятые сокращения см. табл. 1.

\* На ЗСП и ЛЕП.

\*\* В ИП, Р, СТ, А.

\*\*\* В ВС и ПП.

## Массы органического вещества, скорости его накопления и соотношение концентрированной и рассеянной форм

В областях морской и континентальной аккумуляции схемы распределения содержаний и типов ОВ, формы его нахождения в осадках, соотношение между скоростью накопления ОВ и скоростью накопления терригенного материала существенно различаются. Соответственно различна и роль отдельных факторов, контролирующих накопление ОВ в этих типах ландшафтов.

*Морские палеоландшафты* были широко развиты в юрской и меловой истории Сибири, в раннеюрскую эпоху занимали преимущественно Восточную и север Средней Сибири (Вилюйская синеклиза, Лено-Енисейская, Предверхоянский прогибы). В среднеюрскую эпоху происходило постепенное смещение областей морской аккумуляции из Восточной и Средней Сибири в Западную. В течение позднеюрской эпохи, берриасского и валанжинского веков обширная морская трансгрессия охватила всю эту территорию. В готеривском и особенно в барремском веках площадь распространения морских ландшафтов значительно сократилась, и они остались только в западной части Западно-Сибирской плиты.

В пределах бассейнов морской седиментации массы ОВ распределены неравномерно. В нижнеюрских отложениях приплатформенной части Вилюйской синеклизы, в верхнеюрских и валанжинских осадочных породах Западно-Сибирской плиты по расчетам на  $1 \text{ км}^2$  приходится 5—7 млн. т ОВ (фиг. 1). Для синхронных образований Лено-Енисейского прогиба эти величины значительно меньше (1—3 млн. т/км<sup>2</sup>).

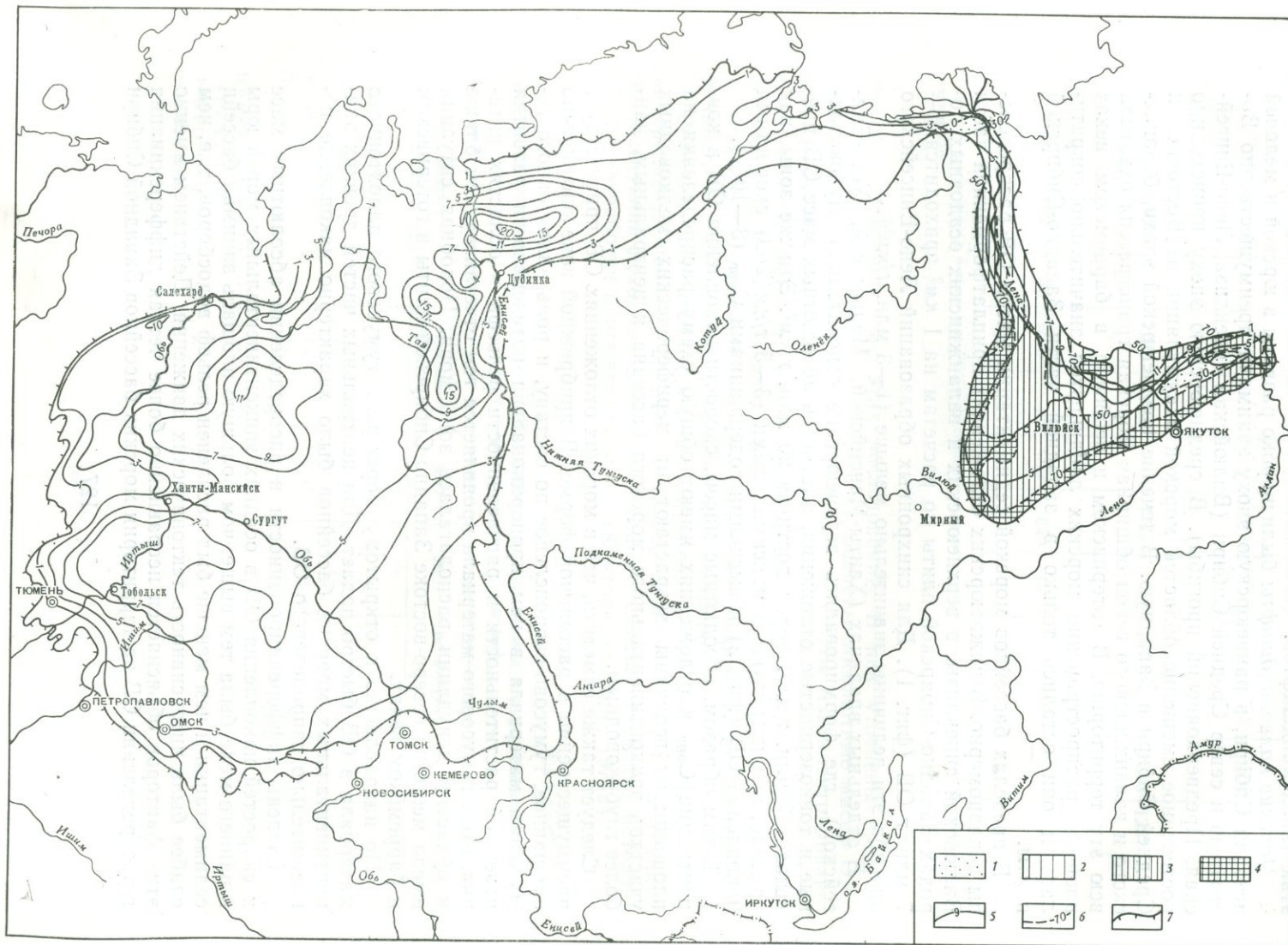
В отдельных впадинах (Ханты-Мансийской, Надымской, Усть-Енисейской), где формировались верхнеюрские относительно глубоководные и тонкозернистые отложения, плотность абсолютных масс ОВ превышает 7 млн. т/км<sup>2</sup>, порой достигая 20 млн. т/км<sup>2</sup>. Эти же зоны, как правило, характеризуются максимальными (3—5 т/км<sup>2</sup>/год) скоростями накопления ОВ (фиг. 2) и высокими содержаниями  $C_{\text{орг}}$  (3—10%).

Таким образом, абсолютные массы, скорости накопления ОВ и концентрации  $C_{\text{орг}}$  в отложениях имеют общую схему распределения на площади: их величины возрастают от периферических мелководных участков эпиконтинентального морского бассейна к центральным, наиболее глубоководным.

Следует также отметить, что в морских отложениях ОВ присутствует преимущественно в рассеянной форме. В прибрежной зоне оно обычно смешанное, гумусово-сапропелевое по составу, и роль аллохтонного гумусового материала в нем пропорциональна интенсивности развития наземной растительности и расчлененности рельефа в областях питания. Роль гумусового материала проявляется тем отчетливее, чем ближе к областям денудации располагалась зона моря. Подобная ситуация имела место на северо-востоке Западно-Сибирской плиты в готеривском и барремском веках.

По направлению к открытому морю роль гумусового аллохтонного материала в ОВ быстро падает. Для центральных частей древних эпиконтинентальных морских бассейнов было характерно накопление исключительно сапропелевого ОВ.

Степень дифференцированности в распределении абсолютных масс и скоростей накопления ОВ в осадках эпиконтинентальных морей юры и раннего мела была тем выше, чем большую площадь занимал бассейн седиментации и чем меньше был расчленен рельеф водосборов, т. е. чем слабее была интенсивность тектонических движений. Действием именно этих факторов объясняется несравненно более четкая дифференциация в распределении ОВ на территории морских бассейнов Западной Сибири



**Фиг. 1.** Абсолютные массы ОВ и соотношение его форм в верхнеюрских отложениях на территории Сибири

Отношение КОВ к общей массе ОВ, %:

- 1 — 0—30;
- 2 — 30—50;
- 3 — 50—70;
- 4 — >70;
- 5 — изолинии плотностей абсолютных масс ОВ, млн. т/км<sup>2</sup>;
- 6 — изолинии отношения КОВ к общей массе ОВ, %;
- 7 — граница современного распространения отложений



по сравнению с Лено-Енисейским прогибом, Вилюйской синеклизой и Предверхоанским прогибом.

Характер связи между скоростью накопления РОВ и темпом терригенного осадконакопления обычно сложен. По мере роста темпа терригенного осадконакопления вначале растет и скорость фоссилизации РОВ, затем достигается некоторый максимум, и далее скорость накопления органического материала в осадках падает. Восходящая ветвь кривой связана с меньшими потерями ОВ на аэробное и анаэробное окисление при быстром его захоронении.

В прибрежной зоне корреляционная связь между темпом терригенного осадконакопления и скоростью захоронения ОВ усиливается поступлением в осадок вместе с минеральной взвесью аллохтонного ОВ. Однако при интенсивном выносе в морской бассейн терригенного материала условия для развития планктона в морской воде ухудшаются и биологическая продуктивность бассейна падает. Как следствие этого, скорость накопления ОВ сначала замедляется, а при дальнейшем росте темпа терригенного осадконакопления снижается. Этим же объясняется существование зон с различными скоростями накопления ОВ на площади морских бассейнов.

В случае накопления горючих сланцев фиксируется только восходящая ветвь кривой. Вероятно, при более высоком темпе терригенного осадконакопления они вообще не возникают.

Необходимо со всей определенностью подчеркнуть, что темп терригенного осадконакопления лишь *регулирует* скорость захоронения ОВ, но не определяет скорости его накопления. При одинаковом темпе терригенного осадконакопления скорость накопления ОВ в позднеюрских морях Сибири была повсеместно выше, чем в валанжинских. Естественнее всего это связывать с разной биологической продуктивностью данных морей.

*Влияние климата* на накопление органического вещества в древних морских бассейнах проявляется сложно. Так, северная часть волжского моря на территории Западной Сибири находилась в гумидной зоне, а южная — в семиаридной, однако это не сказалось на накоплении ОВ (Конторович и др., 1967). В куонамском море Сибирской платформы, находившемся на границе гумидной и семиаридной зон, накапливались горючие сланцы (Евтушенко и др., 1969). Подобного рода примеры дали основание Н. М. Страхову (1962) утверждать, что горючие сланцы по природе биклиматичны.

Однако, если аридность климата сказывалась на солености вод морского бассейна, то это немедленно вело к снижению биологической продуктивности и обеднению осадков ОВ. Уже отмечалось, что верхнеюрские осадки Западной Сибири исключительно богаты ОВ, а синхронные им осадки, накопившиеся на Туранской и Скифской плитах в засоляющихся морских бассейнах южной аридной зоны, его практически не содержат (Конторович и др., 1971б). ОВ бедны и ленско-амгинские отложения аридной зоны Сибирской платформы.

Так же опосредствованно, через состав вод, как представляется, оказывали влияние на накопление ОВ процессы выветривания на континенте. В условиях гумидного теплого климата и слабой расчлененности рельефа химическое выветривание усиливалось и в морской бассейн поступали в значительных количествах растворы минеральных веществ, служивших необходимым питанием для планктона. Вероятно, при накоплении ОВ большое значение имела также форма бассейна. В тех случаях, когда бассейн был полузакрытым, окруженным почти со всех сторон сушей, на которой активно протекали процессы химического выветривания, питательные вещества попадали в бассейн большими порциями, способствуя тем самым развитию морских организмов. Полуза-

крытый тип бассейна обуславливал также слабую циркуляцию вод и меньшие потери ОВ при аэробном окислении.

С наибольшей полнотой все эти условия проявились в позднеюрском (главным образом волжском) полузамкнутом бассейне Западно-Сибирской плиты, отложения которого представлены битуминозными аргиллитами. В северной гумидной зоне плиты процессы химического выветривания в то время были развиты столь интенсивно, что привели к образованию на северо-западе и северо-востоке плиты терригенно-глауколитовой формации и железных руд (Гольберт и др., 1968). Скорость накопления ОВ в волжском бассейне составляла  $2,5 \text{ т/км}^2/\text{год}$ .

В тоарском веке в пределах Вилюйской синеклизы осадки накапливались в условиях, близких тем, которые были характерны для волжского века Западно-Сибирской плиты. Климат был теплым и влажным (Вахрамеев, 1964), среднегодовая температура вод бассейна равнялась  $22,3^\circ \text{C}$  (Берлин и др., 1970), рельеф прилегающей к морю суши был выровненный и слабо расчлененный, скорость седиментации невысокая (Конторович и др., 1971а). Тем не менее скорости накопления ОВ в волжском морском бассейне Западно-Сибирской плиты превосходили таковые в тоарском Вилюйской синеклизы в среднем в 5 раз.

Скорее всего это объясняется тем, что морской бассейн Вилюйской синеклизы не относился к типу полузакрытых, как Западно-Сибирский. Суша окаймляла его только с запада и юга, сам же он являлся частью огромного морского бассейна, занимавшего в раннеюрскую эпоху северозападную Азию. Вследствие этого питательные вещества, поступающие в тоарское море с Сибирской платформы, рассеивались по его обширным просторам и продуктивность планктогенных форм в тоарском бассейне была относительно низка. Вероятно, и глубины тоарского бассейна превосходили глубины в волжском море на Западно-Сибирской плите.

Скорость накопления ОВ в неокомском морском бассейне Западно-Сибирской плиты также была много ниже по сравнению с волжским бассейном. Есть основания считать, что биологическая продуктивность неокомских бассейнов была понижена за счет ослабления процессов химического выветривания на континенте и довольно высоких темпов седиментации. Первое снижало количество питательных веществ в бассейне, второе приводило к помутнению его вод.

Палеогеографические ситуации, подобные той, которая была в волжском веке на Западно-Сибирской плите, возникали и в другие отрезки геологического времени на различных площадях, что приводило к формированию толщ горючих сланцев (доманик Русской платформы, отложения куонамского типа Сибирской платформы).

Континентальные палеоландшафты занимали громадные площади в ранне- и среднеюрскую эпохи и размещались на территории Западно-Сибирской плиты в Ангаро-Вилюйской зоне прогибания. С начала поздней юры континентальный режим седиментации установился в Вилюйской синеклизе. На юге и востоке Западно-Сибирской плиты континентальные ландшафты получили развитие в готеривский и барремский века, в барремский век они занимали территорию и Лено-Енисейского прогиба.

Большая часть континентальных ландшафтов находилась в зоне гумидного климата. В зону семиаридного климата попадали только юрско-неокомские ландшафты юго-восточного района Западно-Сибирской плиты и готерив-барремские, располагавшиеся в южной части того же региона.

В отложениях континентальных ландшафтов гумидных зон ОВ присутствует в рассеянной и концентрированной формах. ОВ (КОВ+РОВ) распределяется в отложениях по той же схеме, что и рассеянное (Конторович и др., 1971а, б). Самые большие его массы приурочены к зонам,

находившимся на значительном удалении от областей питания и испытывавшим длительное прогибание.

Так, в ниже-среднеюрских континентальных отложениях внутренних впадин Западно-Сибирской плиты (Ханты-Мансийской, Надымской, Юганской, Хадутейской и Больше-Хетской) сосредоточены основные массы ОВ [7—15 млн.  $t/km^2$  в нижней юре и 15—60 млн.  $t/km^2$  в средней юре (фиг. 3)]. Здесь же расчетные скорости его накопления являются максимальными для территории Сибири в раннеюрскую (2—6  $t/km^2/год$ ) и среднеюрскую (2—8  $t/km^2/год$ ) эпохи (фиг. 4).

В синхронных отложениях окраинных районов плиты, прогибов и впадин юго-западной части Сибирской платформы, находившихся в непосредственной близости от горного обрамления, абсолютные массы и скорости накопления ОВ уменьшаются по сравнению с таковыми в центральных районах Западно-Сибирской плиты. В Иркутском прогибе средние скорости накопления ОВ в раннеюрскую эпоху составляли 2,14  $t/km^2/год$ , в среднеюрскую — 0,1  $t/km^2/год$ , в Бородинской, Северо-Тасеевской и Абанской впадинах они равнялись соответственно 1,3 и 3,01  $t/km^2/год$  (см. табл. 3).

Плотность абсолютных масс ОВ на площади этих структур невелика (см. фиг. 3).

Аналогичные закономерности в распределении абсолютных масс и скоростей накопления ОВ характерны для континентальных ландшафтов поздней юры и раннего мела, существовавших на территории Вилюйской синеклизы и Предверхоанского прогиба. В отложениях последнего сосредоточены самые большие массы ОВ (на 1  $km^2$  приходится 7—11 млн.  $t$ ), а скорости его накопления достигают 3—5  $t/km^2/год$ . На запад и юго-запад от Предверхоанского прогиба величины этих параметров снижаются и в приплатформенной части Вилюйской синеклизы абсолютные массы ОВ не превышают 5—7 млн.  $t/km^2$ , а скорости — 0,5—2  $t/km^2/год$  (см. фиг. 1, 2).

В центральных наиболее прогнутых зонах Западно-Сибирской плиты доминирующую роль в отложениях континентальных ландшафтов играет РОВ. В периферических зонах плиты, в предгорных прогибах и впадинах главная роль принадлежит КОВ, составляющему 70—90% и более от общего количества ОВ, заключенного в осадках (см. фиг. 3).

Концентрированная форма имела наиболее существенное значение в континентальных аккумулятивных ландшафтах Ангаро-Вилюйской зоны прогибания. В нижеюрских породах Иркутского прогиба масса РОВ составляет 227 млрд.  $t$ , КОВ—92 млрд.  $t$ , т. е. в углях сосредоточено более трети от общей массы ОВ (см. табл. 2). Причем значение КОВ возрастает до 70% в северо-восточной части Иркутского прогиба, наиболее удаленной от горного обрамления.

Такое соотношение форм ОВ вызвано тем, что в северо-восточной части Иркутского прогиба энергия рек, стекавших в раннеюрскую эпоху с Саяно-Байкальской горной страны, ослабевала, и происходило образование обширных пойм, местами заболоченных, в которых интенсивно накапливался торф.

В среднеюрских отложениях Рыбинской, Абанской, Северо-Тасеевской и других впадин юго-запада Сибирской платформы из 640 млрд.  $t$  захороненного ОВ около 90% (572 млрд.  $t$ ) находится в форме КОВ (см. табл. 2).

В позднеюрских и неокомских ландшафтах Вилюйской синеклизы и Предверхоанского прогиба значительное количество ОВ захоронялось в торфяниках. Из общей массы, накопившейся в этих ландшафтах, концентрированная форма составляет около 30% (см. табл. 2). Основные ее количества (70—90% и более) сосредоточены в отложениях южной и западной окраин синеклизы (см. фиг. 1).





На территории Западно-Сибирской плиты и Лено-Енисейского прогиба в областях континентальной седиментации роль концентрированной формы в общем балансе захороненного ОВ не была столь значительной, как в Ангаро-Вилюйской зоне прогибания, Вилюйской синеклизе и Предверхоанском прогибе. Основная масса угля в сравнительно выдержанных пластах приурочена к прибортовым частям Западно-Сибирской плиты, где он порой составляет 50—80% от общего количества ОВ. К центру плиты угольные пласты расщепляются и становятся мало мощными (десятки сантиметров, первые сантиметры). В целом на территории плиты ОВ, находящееся в нижнеюрских отложениях в форме КОВ, составляет 20% от общей массы, а в среднеюрских — 14%.

В Лено-Енисейском прогибе угленакопление имело место только в готерив-барреме и протекало еще менее энергично, чем на Западно-Сибирской плите. В углях этого региона сосредоточено всего около 4% от массы ОВ, заключенного в отложениях неокома.

Из приведенных материалов очевидно, что на идеальном фациальном профиле узлы накопления КОВ и РОВ четко разделены. Главные массы ОВ в форме КОВ приурочены к началу фациального профиля, граничащего с областями питания, в рассеянной форме — к концу профиля, к которому приурочены фации озерно-аллювиальных и озерно-болотных прибрежных равнин.

Преобладающим типом ОВ является гумусовый, хотя сапропелевое вещество всегда присутствует в незначительных количествах. Только в отложениях озерных ландшафтов, существовавших в раннеюрскую эпоху на территории Западно-Сибирской плиты (тогурская пачка) и Иркутского прогиба (прослой и линзы горючих сланцев) накапливалось сапропелевое ОВ. В геологической истории Земли аналогичные ландшафты реконструированы для эоцена Северной Америки (формация битуминозных сланцев Грин-Ривер).

Важно подчеркнуть, что ритм дифференцированных тектонических движений, благоприятствовавший торфонакоплению в периферических частях мезозойских континентальных бассейнов седиментации, был во многом сходен. В пользу этого свидетельствует тот факт, что во всех рассмотренных угленосных бассейнах основная масса угля сосредоточена в пластах мощностью 1,3—3,5 м. Лишь в Канско-Ачинском угольном бассейне на подобную периодическую последовательность наложились колебания с более крупным периодом, вызвавшие образование пластов аномальной мощности (более 10 м).

Большое значение для накопления ОВ имели также скорости седиментации. Между скоростями накопления РОВ и темпами терригенного осадконакопления зафиксирована сильная линейная связь. Она обусловлена более полной фоссилизацией ОВ при быстром его захоронении. Однако в континентальных ландшафтах, так же как и в морских, темп терригенного осадконакопления не был главным фактором, контролирующим скорость накопления ОВ. Последняя определялась биологической продуктивностью ландшафта, которая зависела от климатических условий (влажность, температура).

Континентальные ландшафты с семиаридным климатом (готеривский и барремский века на юге Западной Сибири) характеризуются чрезвычайно слабым развитием растительного покрова, вследствие чего темп захоронения ОВ в них был мал. Углей в отложениях семиаридной зоны на территории Сибири нет.

## Основные выводы

1. Скорость накопления ОВ определяется биологической продуктивностью ландшафта. Весьма существенное значение имеют также условия фоссилизации.

2. Ведущим регулятором биологической продуктивности континентальных и морских ландшафтов является климат. В континентальных ландшафтах влияние его ощущалось непосредственно, в морских — сказывалось через ряд других факторов (интенсивность процессов химического выветривания на континенте, химический состав морских вод и их температура), от благоприятного сочетания которых зависела скорость накопления ОВ.

3. На фоссилизацию ОВ оказывали воздействие глубины бассейна и темпы седиментации в нем. В мелких озерах и болотах, которые были характерны для раннеюрских ландшафтов Западно-Сибирской плиты и Иркутского прогиба, максимально большие скорости накопления ОВ ( $3,85 \text{ т/км}^2/\text{год}$ ) являлись следствием не только высокой биологической продуктивности ландшафта, но также и чрезвычайно благоприятных условий фоссилизации в нем.

При увеличении скоростей седиментации ОВ захороняется быстрее. Однако скорости седиментации, превышающие  $130\text{—}140 \text{ т/км}^2/\text{год}$ , отражались отрицательно на биологической продуктивности морского бассейна.

4. Биологическая продуктивность и скорость фоссилизации ОВ в существенной мере зависят от типа ландшафта. Биологическая продуктивность морских и некоторых озерных ландшафтов значительно опережает сухопутные по годичной генерации ОВ. Фоссилизация ОВ на субаэральной поверхности континентальных ландшафтов ничтожна. В озерных и болотных ландшафтах она максимальная из возможных для субаквального режима. В пределах шельфа моря условия захоронения ОВ резко ухудшаются.

5. Установленное сходство схем распределения суммарного и рассеянного ОВ говорит о ведущей роли в общем балансе РОВ юрских и нижнемеловых отложений на территории Сибири. Однако скорости накопления РОВ дифференцируются на площади более четко по сравнению со скоростями накопления суммарного ОВ. Такое различие между схемами вызвано присутствием в осадочных толщах КОВ, сосредоточенного в зонах, прижатых к горному обрамлению.

6. В различных регионах Сибири средние скорости накопления ОВ (КОВ+РОВ) в юрском периоде и раннемеловую эпоху значительно отличаются друг от друга и единой направленности в их изменениях не отмечается (см. табл. 3). На Западно-Сибирской плите по мере омолаживания отложений скорости снижаются, в Лено-Енисейском, Предверхолянском прогибах и Вилюйской синеклизе, наоборот, возрастают. Структуры Ангаро-Вилюйской зоны прогибания характеризуются разновременными максимумами и минимумами скоростей накопления ОВ: в Иркутском прогибе они были особенно высоки в ранней юре, а в Рыбинской, Северо-Тасеевской и Абанской впадинах — в средней.

Отсутствие общей направленности в изменениях скоростей накопления ОВ объясняется спецификой разнотипных ландшафтов, синхронно существовавших на территории Сибири.

7. На примере Западно-Сибирской плиты отчетливо выявляется еще одна закономерность: независимо от изменения ландшафтов и климата во времени зона с наиболее высокими концентрациями ОВ в породах в течение всей юрской и раннемеловой истории Сибири тяготела к Ханты-Мансийской и Надымской впадинам, т. е. к зоне наиболее устойчивого погружения. В этом проявилось влияние структурного плана и исто-

рии тектонического развития области седиментации на накопление ОВ.

8. Абсолютные массы и концентрации рассеянного ОВ в отложениях, его исходный тип имеют большое значение для оценки нефтегазосности регионов. Анализ материалов по Западно-Сибирской плите, Вилюйской синеклизе, Туранской и Скифской плитам показывает, что чем больше абсолютная масса ОВ, достигшего длиннопламенной стадии углефикации в нефтегазоносном бассейне, тем выше потенциальные ресурсы нефти и газа в нем, а соотношение углеводородных флюидов (нефть и газ) определяется соотношением между сапропелевым и гумусовым ОВ. В частности, более высокая доля нефти в потенциальных ресурсах углеводородов Западно-Сибирской плиты по сравнению с другими мезозойскими нефтегазоносными бассейнами Советского Союза объясняется несравненно более широким развитием в этом бассейне толщ, обогащенных сапропелевым ОВ (верхняя юра, берриас, валанжин).

#### Л и т е р а т у р а

- Берлин Т. С., Киприкова Е. Л., Найдин Д. П. и др. Некоторые проблемы палеотемпературного анализа.— Геология и геофизика, 1970, № 4.
- Вахрамеев В. А. Юрские и раннемеловые флоры Евразии и палеофлористические провинции этого времени.— Труды ГИН, вып. 102, 1964.
- Гольберт А. В., Маркова Л. Г., Полякова И. Д. и др. Палеоландшафты Западной Сибири в юре, мелу и палеогене. М., «Наука», 1968.
- Евтушенко В. М., Конторович А. Э., Малюшко Л. Д. и др. Основные черты геохимии и литологии отложений куюанского типа кембрия Сибирской платформы.— Труды СНИИГГИМС, вып. 98, 1969.
- Конторович А. Э., Бабина Н. М., Богородская Л. И. и др. Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности. Л., «Недра», 1967.
- Конторович А. Э., Полякова И. Д., Трушков П. А. и др. Геохимия мезозойских отложений нефтегазоносных бассейнов Сибири.— Труды СНИИГГИМС, серия литология и геохимия, вып. 118, 1971а.
- Конторович А. Э., Полякова И. Д., Фомичев А. С. Закономерности накопления органического вещества в древних осадочных толщах.— Литология и полезные ископаемые, 1971б, № 6.
- Ронов А. Б. Углерод в осадочных породах (в связи с их нефтеносностью).— Геохимия, 1958, № 5.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. Т. II. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. Л., «Недра», 1970.

*А. И. Данюшевская, А. Г. Войцеховская, З. З. Ронкина,  
Г. Н. Карцева, Л. Ф. Колотова, В. А. Матвеева, А. В. Павлов*

## ОСНОВНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА МЕЗОЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРА СРЕДНЕЙ СИБИРИ

Геохимические исследования рассеянного органического вещества (РОВ) охватывают два обширных и сходных по характеру палеогеографического развития региона — Усть-Енисейский и Лено-Оленекский, входящие в состав Лено-Енисейского прогиба. Юрско-меловые отложения мощностью от 1700 до 7000 м формировались в морском бассейне, главным образом в его мелководной шельфовой части. По фациальному профилю осадки охватывают весь комплекс отложений от прибрежных (преимущественно песчаных) до относительно глубоководных (алевроитоглинистых). Выявление признаков генетических базисов органического вещества (ОВ), битумоидов и вмещающих пород базировалось на комплексной схеме исследований, показанной на фиг. 1.

На фоне приуроченности ОВ класса гелитолитов к лагунно-континентальным и сапропелитов к морским фациям выявлена доминирующая роль РОВ смешанных классов — гумито-сапропелитов и сапропелитогумитов, формирование которых происходило в широком диапазоне фациальных обстановок. Вероятно, наблюдаемые изменения условий накопления органического материала не были резкими, а носили постепенный характер. В соответствии с этим на смену водорослевым формам гумито-сапропелитов ниже-среднеюрских отложений приходили суглублением бассейна в верхнеюрское время зоопланктонные формы.

Начавшаяся в конце валанжинского века регрессия моря привела к широкому развитию по всей рассматриваемой территории РОВ класса гумолитов, сапрогумолитов с преобладающим витринитовым микрокомпонентным составом гумусового вещества<sup>1</sup>.

Таким образом, одним из основных факторов, определяющих геохимические характеристики РОВ, являются условия его формирования. Помимо количественного взаимоотношения сапропелелевых и гумусовых составляющих, геохимические показатели могут также отражать специфику микрокомпонентного состава РОВ. Однако нюансы петрографических особенностей далеко не всегда фиксируются аналитическими данными. По-видимому, это связано с рядом причин и, в первую очередь, с разной степенью индивидуальности и химической стабильности выделяемых петрографией микрокомпонентов.

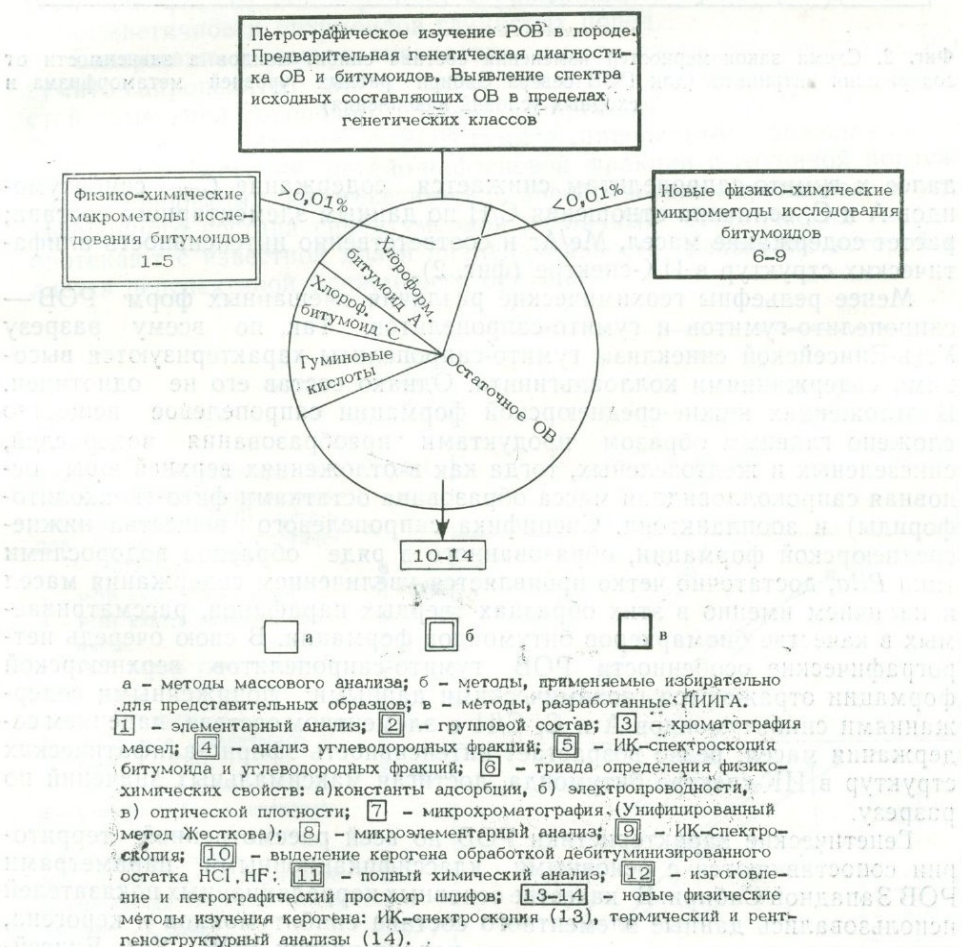
Фактический материал свидетельствует, что метаморфические преобразования значительно «стирают» химические особенности микрокомпонентов РОВ. Вероятно, в дальнейшем повышение экспериментального уровня проводимых исследований позволит выделить более широкую гамму индивидуальных соединений — реликтовых структур и их произ-

<sup>1</sup> Сапропелелевое вещество представлено главным образом продуктами разложения синезеленых водорослей.

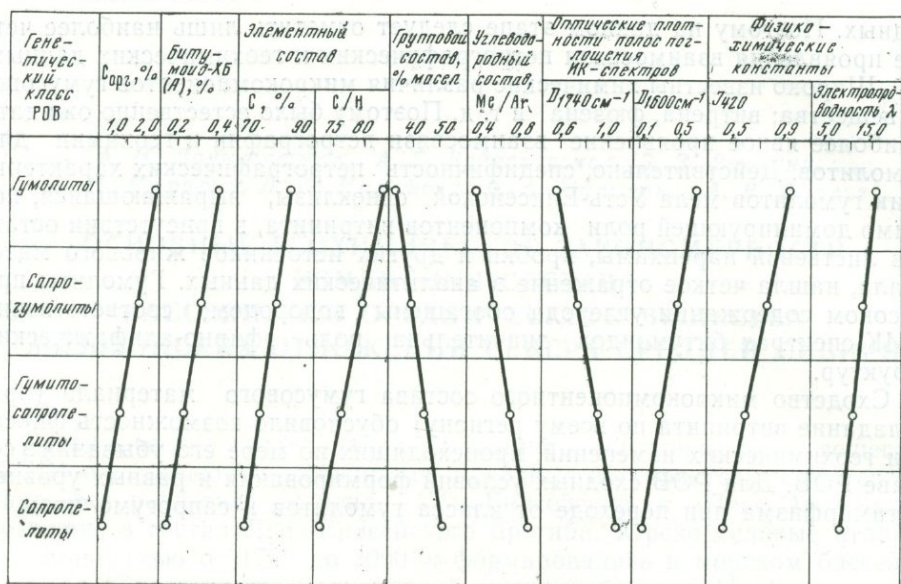
водных. Поэтому на данном этапе следует отметить лишь наиболее четкие проявления взаимосвязи петрографических и геохимических данных.

Широко известны химические различия микрокомпонентов гумусового вещества; витрена, фюзена и т. д. Поэтому было естественно ожидать наиболее явное проявление взаимосвязи петрографии и геохимии для гумолитов. Действительно, специфичность петрографических характеристик гумолитов мела Усть-Енисейской синеклызы, выражающаяся, помимо доминирующей роли компонентов витринита, в присутствии остатков листової паренхимы, пробки и других источников жирового материала, нашла четкое отражение в аналитических данных. Гумолиты при высоком содержании углерода обогащены водородом; соответственно в ИК-спектрах битумоидов значительна роль эфирно-алифатических структур.

Сходство микрокомпонентного состава гумусового материала (преобладание витринита по всему региону) обусловило возможность фиксации геохимических изменений, происходящих по мере его убывания в составе РОВ. Для РОВ сходных условий формирования и равных уровней метаморфизма при переходе от класса гумолитов к сапрогумолитам и



Фиг. 1. Комплексная схема НИИГА по геохимическому исследованию РОВ осадочных пород



Фиг. 2. Схема закономерностей изменения состава синбитумоидов в зависимости от содержания витринита (для РОВ севера Сибири равных уровней метаморфизма и сходных условий накопления)

далее к гумито-сапропелитам снижается содержание  $S_{орг}$ , синбитумоидов А и С, величина отношения С/Н по данным элементарного состава; растет содержание масел, Me/Ar и соответственно интенсивность алифатических структур в ИК-спектре (фиг. 2).

Менее рельефны геохимические различия смешанных форм РОВ — сапропелито-гумитов и гумито-сапропелитов. Так, по всему разрезу Усть-Енисейской синеклизы гумито-сапропелиты характеризуются высокими содержаниями коллоальгинита. Однако состав его не однотипен. В отложениях ниже-среднеюрской формации сапропелелевое вещество сложено главным образом продуктами преобразования водорослей, синезеленых и желтозеленых, тогда как в отложениях верхней юры основная сапроколлоидная масса образована остатками фито- (кокколитофориды) и зоопланктона. Специфика сапропелелевого вещества ниже-среднеюрской формации, образованного в ряде образцов водорослями типа *Pila*, достаточно четко проявляется увеличением содержания масел и наличием именно в этих образцах твердых парафинов, рассматриваемых в качестве биомаркеров битумоидов формации. В свою очередь петрографические особенности РОВ гумито-сапропелитов верхнеюрской формации отражаются геохимическими данными: пониженными содержаниями синбитумоидов А и С, С/Н в элементарном составе, падением содержания масел; резко возрастает интенсивность эфирно-алифатических структур в ИК-спектре битумоида, достигая максимальных значений по разрезу.

Генетические характеристики РОВ по всей рассмотренной территории сопоставляются с основными классификационными параметрами РОВ Западной Сибири. В качестве основных корреляционных показателей использовались данные элементного состава синбитумоидов и керогена, показавшие сходство геохимических характеристик РОВ Усть-Енисейской синеклизы и Западной Сибири и некоторые отличия РОВ Лено-Оленекского района, по-видимому, обусловленные аэробными процессами (фиг. 3).

Геохимические отличия РОВ Лено-Оленекского района иллюстрируются сводным схематическим разрезом (фиг. 4), где на фоне наблюдаемой смены фациальных условий и генетических типов РОВ показаны низкие фоновые содержания  $C_{орг}$ , битумоида (А), интенсивная гумификация и окисленность синбитумоидов. Вероятно, окислительные преобразования в наименьшей степени отразились на групповом и углеводородном составе. Характеристики ИК-спектров подтверждают отличия синбитумоидов Лено-Оленекского района.

Ввиду хорошей корреляции приведенных на фиг. 3 показателей дальнейшее рассмотрение геохимических изменений состава РОВ ограничивается главным образом Усть-Енисейской синеклизой.

Для РОВ всех генетических классов с глубиной погружения наблюдается рост содержания углерода и падение содержания гетероэлементов в элементном составе как битумоида, так и дебитуминизированного керогена. Растет степень цикличности (С/Н по формуле Добрянского), закономерно увеличивается с катагенезом также коэффициент

$$\omega = \frac{C+N}{O+N+S}$$

Параллелизм изменения всех этих показателей для битумоидов и керогена (см. фиг. 3) подтверждает справедливость наших представлений о сингенетичности битумоидов глинистых пород.

Содержание масел увеличивается по мере роста метаморфизма РОВ гумито-сапропелитов; для остальных генетических классов закономерностей изменений группового состава не прослеживается. В углеводородном составе синбитумоидов РОВ гумито-сапропелитов наблюдается тенденция к нарастанию метано-нафтеновой фракции с глубиной погружения. По-видимому, катагенетические преобразования группового и углеводородного состава синбитумоидов различных генетических классов протекают с известной долей индивидуальности, выявление которой является перспективой ближайшего будущего.

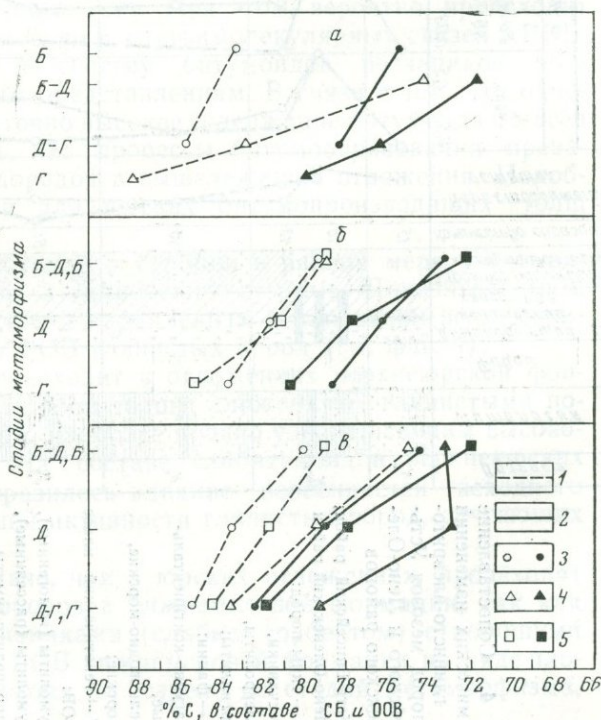
Фиг. 3. Сопоставление основных классификационных характеристик РОВ регионов Сибири (по генетическим классам)

- а — РОВ класса гумолитов;
- б — РОВ класса сапропелито-гумитов;
- в — РОВ класса гумито-сапропелитов,
- 1 — синбитумоиды (СБ);
- 2 — остаточное органическое вещество (ООВ).

Регионы:

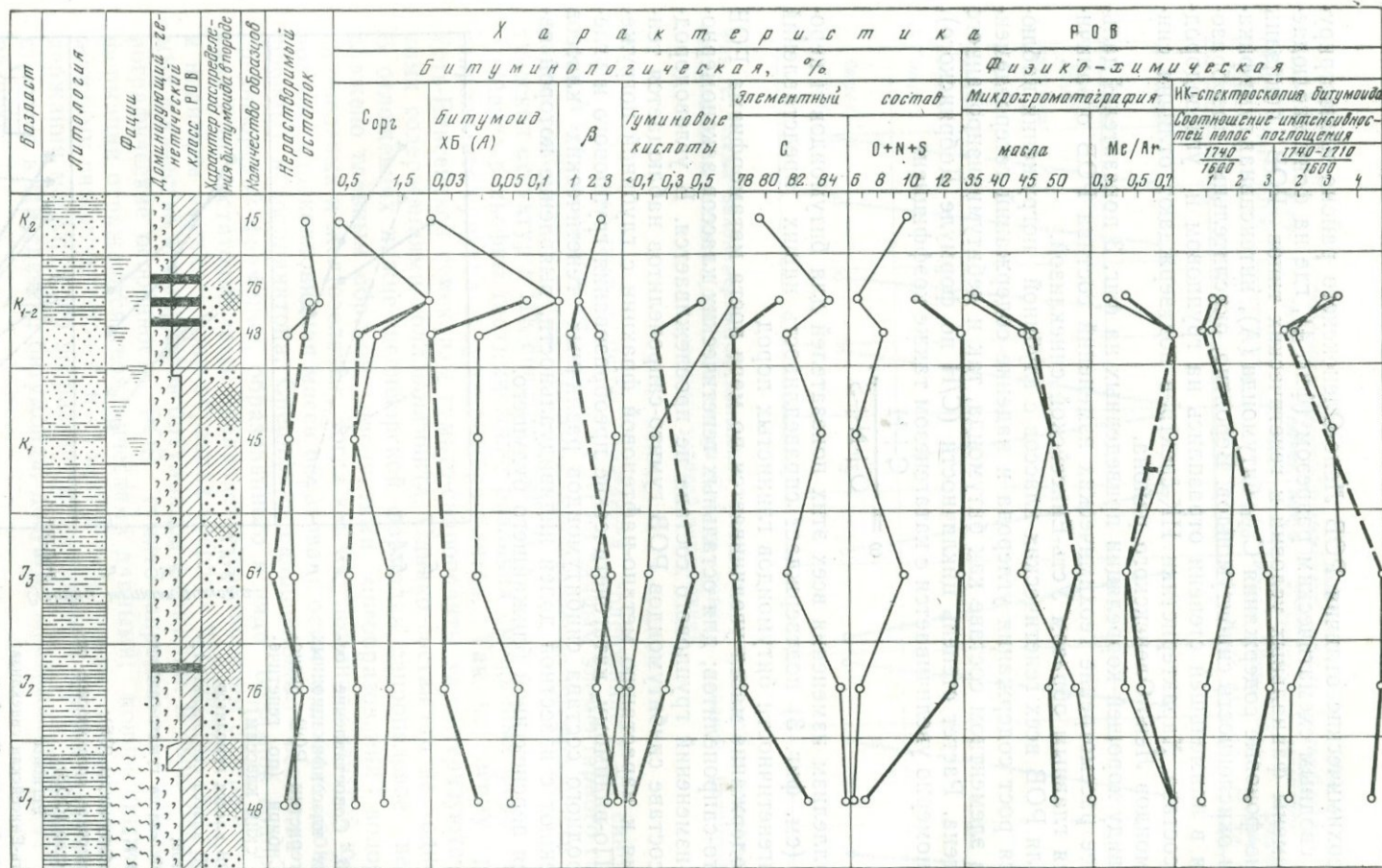
- 3 — Усть-Енисейская синеклиза;
- 4 — Лено-Оленекский район;
- 5 — Западная Сибирь.

В позициях 3—5 незаполненные условные знаки относятся к СБ, заполненные — к ООВ



**Фиг. 4.** Сопоставление геохимических изменений РОВ глинисто-алевритовых пород мезозоя Усть-Енисейского и Лено-Оленекского районов

- I — Усть-Енисейский район;  
 II — Лено-Оленекский район  
 1—3 — типы пород:  
 1 — песчаники,  
 2 — алевриты,  
 3 — аргиллиты;  
 4—6 — фации:  
 4 — лагуно-континентальные,  
 5 — мелководно-морские,  
 6 — морские;  
 7—11 — генетический класс РОВ:  
 7 — гумолиты (гомогенные),  
 8 — гумолиты (рассеянные),  
 9 — сапропелито-гумиты,  
 10 — гумито-сапропелиты,  
 11 — сапропелиты;  
 12—14 — характер распределения битумоида в породе:  
 12 — тонкодисперсное насыщение,  
 13 — по трещинам,  
 14 — в цементе



Битуминологические данные хорошо коррелируются с результатами спектральных и физико-химических исследований. Для битумоидов РОВ смешанных классов четко наблюдается нарастание с метаморфизмом конденсированных ароматических структур, фиксируемое как величина интенсивности полосы  $C=C - 1600 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре, так и физико-химическими параметрами — электропроводностью и оптической плотностью.

Таким образом, общая направленность преобразования синбитумоидов под влиянием метаморфизма сходна для РОВ различных генетических классов и выражается в утрате кислородсодержащих группировок.

Выявленные закономерности согласуются с характером катагенетических преобразований РОВ Западной Сибири, показанных А. Э. Конгоровичем, К. А. Черниковым, Е. А. Глебовской. Близкие значения полученных данных для РОВ смешанных классов Усть-Енисейской синеклизы и Западной Сибири подтверждают представления о широком региональном сходстве характеристик РОВ, сходных условий накопления и равных уровней метаморфизма.

Синхронность метаморфических изменений и аналогии состава РОВ для различных регионов Сибири подтверждают возможность прогнозирования типа горючих ископаемых на основе сведений о генезисе и метаморфизме РОВ.

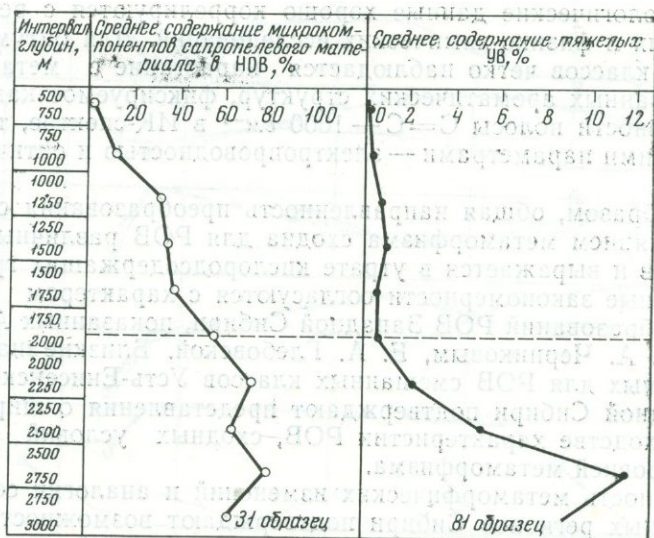
Учитывая своеобразие литологического строения ниже-среднеюрской формации в пределах Усть-Енисейской синеклизы с геохимическими позиций, процессы образования и распределения в ней битумоидов наиболее правильно представить как происходящие в хроматографической колонке, заполненной сорбентами различной активности.

Теоретически подобный процесс может быть описан как фронтальная динамика сорбции одного вещества. Тонкое переслаивание глинистых (активный сорбент) и песчано-алевритовых (неактивный сорбент) пачек ведет к перераспределению новообразующихся битуминозных веществ. В процессе сорбции высокомолекулярные компоненты удерживаются глинами, тогда как более легкие, в частности метановые углеводороды, переходят в песчано-алевритовые слои. При этом, вероятно, происходит разрыв не только сорбционных, но и внутримолекулярных связей в РОВ. Экспериментальные данные по составу битумоидов песчаников полностью отвечают изложенным представлениям. В связи с тем, что одновременно фиксируется достаточно высокое содержание битумоида и масел в глинах, можно заключить, что процессы битумообразования преобладают над отдачей углеводородов в вышележащие отложения. Подобная картина специфична и для юрских битумопроизводящих толщ Западной Сибири.

Вероятно, процессы деструкции и сорбции в равной мере охватывают РОВ гумито-сапропелитов и сапропелито-гумитов. Доказательством этого являются закономерность и параллелизм в изменении всех геохимических данных по составу РОВ глинистых пород (см. фиг. 4).

Подобных явлений не происходит в отложениях верхнеюрской формации, которая представляет собой толщу, сложенную глинистыми породами — активным сорбентом, наиболее прочно удерживающим высокомолекулярные соединения. На составе синбитумоидов верхнеюрских отложений, по-видимому, отразилось влияние особенностей исходного материала РОВ и сорбционной активности глинистых пород, слагающих формацию.

Вероятно, совершенно иначе, чем в юрских отложениях, происходят процессы миграции углеводородов в нижнемеловой формации, так как она значительно богаче песчаниками (слабым сорбентом) с хорошими коллекторскими свойствами. РОВ нижнемеловой формации на ряде площадей рассматриваемого региона не созрело до стадий метаморфизма,



Фиг. 5. Генетические изменения РОВ и состава газа по разрезу мезозойских отложений Усть-Енисейской синеклизы

благоприятствующих нефтеобразованию. Поэтому в песчаниках концентрируются главным образом углеводороды, мигрировавшие из юрских отложений (там где условия для миграции возможны). Видимо, поэтому наблюдается резкое нарастание роли эпитумоидов в песчаниках нижнемеловой формации. Таким образом, наряду со значением исходного органического материала и уровня метаморфизма геохимические изменения РОВ по разрезу мезозойских отложений связаны с процессами, которые могут быть моделированы как разновидности молекулярной хроматографии: для ниже-среднеюрских отложений — адсорбции, происходящей на переслаивающейся колонке, сложенной сорбентами слабой и сильной активности; для верхнеюрских отложений — на колонке, заполненной активным сорбентом, и для меловых отложений — сорбции на колонке, заполненной преимущественно слабым сорбентом. Согласие фактических данных и изложенных представлений дает основание считать их вполне справедливыми.

Как известно, основой для оценки осадочных пород с точки зрения их нефтегазопроизводящих свойств является генетическая классификация РОВ и битумоидов. Показав в широком региональном плане аналогию геохимических характеристик РОВ различных генетических классов, мы имели возможность перейти к оценке рассматриваемых отложений с позиций их роли в формировании залежей нефти и газа. Показанные аналогии дают достаточное основание для распространения основных положений о нефтегазопроизводящих свойствах РОВ Западной Сибири на рассматриваемые отложения.

Проследив стабильность состава метанового газа, встреченного на разных стратиграфических уровнях в отложениях Усть-Енисейской синеклизы, мы имели полное основание предположить, что генезис этого газа связан с РОВ класса гумолитов, сапрогумолитов. Как показано исследованиями последних лет, процессы нефтегазообразования начинают интенсивно протекать при температуре 80—100°С. Для отложений Усть-Енисейской синеклизы при среднем геотермическом градиенте 3,7°С/100 м это соответствует интервалу глубин 1600—2700 м и длительно-пламенно-газовой стадии метаморфизма РОВ. Органическое вещество

класса гумолитов, сапрогумолитов, достигшее подобного уровня метаморфизма, наиболее характерно для ниже-среднеюрской формации. Кроме того, следует учесть, что состав битумоидов ниже- и среднеюрских отложений Усть-Енисейской синеклизы носит следы в той или иной мере прошедшего и превосходящего процессов газобитумообразования. Для битумоидов из меловых отложений следов битумообразования по всему региону на имеющемся материале установить не удалось. Перечисленные факты на современном уровне знаний являются достаточным основанием для отнесения ниже-среднеюрских отложений Усть-Енисейской синеклизы к категории нефтегазопроизводящих. Последнее не исключает возможности процессов нефтегазообразования в нижнемеловых толщах, на тех горизонтах, где РОВ достигло стадий катагенеза Д, Д — Г.

Наглядной иллюстрацией правильности сделанного предположения является фиг. 5. Высокая корреляция (0,81) кривых, отражающих изменения по разрезу содержания микрокомпонентов сапропелевого материала и тяжелых гомологов метана, подтверждает зависимость состава продуцируемых углеводородов от генезиса РОВ. Интенсивный подъем кривой содержания тяжелых углеводородов на уровне глубин  $\sim 2000$  м отвечает Д — Г, Г стадиям катагенеза РОВ.

Геохимические исследования РОВ мезозойских отложений севера Сибири продолжаются.

*Ю. М. Шуменкова, К. К. Макзров, Л. С. Беляева,  
Д. А. Биккенина, Г. М. Парпарова*

## **ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В ОТЛОЖЕНИЯХ ПОЗДНЕГО ДОКЕМБРИЯ И НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

В 1966—1969 гг. во ВНИГРИ проводились геолого-геохимические исследования органического вещества (ОВ) нижнепалеозойских отложений Сибирской платформы. Основной целью их являлось изучение закономерностей распределения рассеянного органического вещества (РОВ) в породах, особенностей его вещественного состава, содержания и характера битуминозных компонентов в нем, а также изучение изменения состава битумоидов в процессе прогрессирующего погружения пород в ходе геологической истории для установления по этим показателям нефтепроизводящих пород в сводных разрезах.

Исследования проводились комплексом геолого-геохимических методов в двух различных по геологическому строению регионах Сибирской платформы: в Ангарской синеклизе и на южном склоне Анабарской антеклизы.

Ангарская синеклиза занимает южную часть Сибирской платформы (Иркутский амфитеатр) и представляет собой надпорядковую асимметричную отрицательную нижнепалеозойскую структуру.

На северо-западе нижнепалеозойские отложения ее перекрыты верхнепалеозойскими осадками Тунгусской синеклизы, а с запада, юго-запада, юга и востока она ограничивается горными сооружениями Енисейского кряжа, Восточного Саяна и Байкало-Патомского нагорья. Ее обрамляют выходящие на поверхность метаморфические, магматические и вулканогенно-осадочные комплексы архейского и верхнепротерозойского возраста. Этими же образованиями сложен и фундамент синеклизы.

В западной, наиболее погруженной части синеклизы выделяется Саяно-Енисейская депрессия, в пределах которой фундамент расположен на глубинах от 3—4 до 7—8 км. Восточная часть является тектонически более поднятой, имеет моноклинальное строение с пологим погружением нижнепалеозойских отложений в западном и северо-западном направлениях и выделяется как Ангаро-Ленская ступень. Фундамент здесь залегает на глубинах 2500—4000 м.

В строении осадочного чехла участвуют главным образом отложения докембрия, кембрия и ордовика. Меньше развиты осадки силура, девона, карбона, перми, триаса, мела и юры, имеющие распространение в основном на отдельных участках Саяно-Енисейской депрессии. Общая мощность осадочных образований в наиболее погруженной части синеклизы достигает 6000—7000 м.

В разрезе отложений венда и нижнего кембрия, вскрытых скважинами и представляющих наибольший интерес в отношении нефтегазоносности и нефтегазообразования, снизу вверх выделяются свиты: ушаковская (терригенная), мотская (терригенно-карбонатная), усольская (галогенно-карбонатная), бельская (галогенно-терригенно-карбонатная), булайская (карбонатная) и ангарская (галогенно-терригенно-карбонатная).

Материалом для изучения ОВ в этом регионе послужил керн многочисленных глубоких и колонковых скважин.

Анабарская антеклиза представляет собой крупное надпорядковое структурное образование, располагающееся в северо-восточной части Сибирской платформы. С севера и востока она ограничивается Лено-Анабарским и северной меридиональной ветвью Приверхоанского краевых прогибов, выполненных отложениями мезозоя. С юго-востока антеклиза ограничивается внутриплатформенной мезозойской Виллюйской гемисинеклизой, плавно сливающейся с Приверхоанским прогибом; с юго-запада — средне-верхнепалеозойской Тунгусской синеклизой.

В геологическом строении Анабарской антеклизы участвуют кристаллические породы архея, слагающие фундамент, обнажающийся на поверхности в «Анабарском выходе фундамента», и несогласно перекрывающие их верхнепротерозойские (позднедокембрийские) — нижнепалеозойские почти исключительно карбонатные породы, образующие платформенный чехол мощностью до 3500 м.

Широко развиты магматические образования траппового и кимберлитового вулканизма.

Осадочный чехол, залегающий на структурно-эрозионном рельефе архейского складчатого основания, слагается моноклинально падающими на юг отложениями верхнего протерозоя и нижнего палеозоя. Такое залегание выражено в последовательной смене с севера на юг верхнепротерозойских отложений, непосредственно обнажающихся по периферии «Анабарского выхода фундамента», отложениями всех трех отделов кембрия и ордовика.

В этом регионе ОВ изучалось на каменном материале из естественных обнажений отложений от рифея до силура включительно.

По данным углепетрографических исследований вещественный состав позднедокембрийских — нижнепалеозойских отложений Сибирской платформы представлен однообразным комплексом альгинитовых компонентов, представляющих собой сапропелевый материал, в разной степени преобразованный диагенетическими и катагенетическими процессами (оксисорбоколлоальгинит).

В нижней части разреза позднедокембрийских — нижнекембрийских отложений (нижнемотско-ушаковский терригенный комплекс) Ангарской синеклизы РОВ представлено оксисорбоколлоальгинитом, метаморфизованным от газовой стадии на северо-востоке и юго-западе до отщепленно-спекающейся — тощей на северо-западе и юго-востоке.

Выше по разрезу (средне-верхнемотские подсвиты, усольская, бельская, булайская, ангарская свиты) степень метаморфизма оксисорбоколлоальгинита колеблется от буроугольной до длиннопламенно-газовой на северо-востоке и юго-западе до длиннопламенно-газовой — коксовой на северо-западе и юго-востоке.

Кроме того, в отложениях нижней части разреза нижнекембрийских отложений, особенно в мотской свите, отмечается большое количество черных органических включений, преобладающая часть которых является, по-видимому, остатками древних водорослей. Об этом свидетельствуют их слоистое «углистое» расположение в породе, отсутствие в большинстве случаев связи с пустотами и трещинами, устойчивость при проварке в канифоли с ксилолом при низких значениях отражательной способности, близких к таковым в малометаморфизованных бурых водорослях и липоидных компонентах углей, а также результаты палеоальгологических исследований и особенности молекулярной структуры.

В позднедокембрийских и кембрийских карбонатных отложениях южного склона Анабарского массива РОВ меньше изменено диагенетическими и катагенными процессами по сравнению с таковым из разновозрастных отложений Ангарской синеклизы. Здесь оно представлено ти-

пичным коллоальгинитом в отложениях доманикового типа (куонамская свита) и оксисорбоколлоальгинитом в случае рассеянных форм ОВ.

На основании данных по реставрации палеотермодинамических условий региона, скорректированных по химическому составу керогена РОВ, и показателей преломления коллоальгинита установлено, что РОВ претерпело стадию метаморфизма от буроугольной (силур — верхний кембрий), буроугольно-длиннопламенной — длиннопламенной (средний — нижний кембрий) до длиннопламенно-газовой (венд — верхи рифея) и по этому показателю находилось в благоприятных условиях для новообразований в нем газовых (кембрий — рифей) и битуминозных (нижний кембрий — рифей) компонентов.

При изучении РОВ в осадочных породах позднего докембрия и нижнего палеозоя Сибирской платформы обращают на себя внимание крайне низкие его содержания.

В терригенных и карбонатных породах Ангарской синеклизы содержание  $C_{орг}$  колеблется от 0,03 до 0,46% при среднем значении для большинства свит 0,1%. Наиболее повышенным содержанием  $C_{орг}$  характеризуются отложения нижнемотской подсвиты (среднее содержание 0,26%).

В карбонатных породах южного склона Анабарского массива содержания  $C_{орг}$  изменяются вверх по разрезу в пределах от 0,07 (рифей — венд) до 0,15% (ордовик — силур) на породу. Исключение составляют лишь отложения доманикового облика куонамской свиты, где ОВ находится в концентрированном состоянии и среднее его содержание достигает 5,7%.

Поскольку приведенные содержания  $C_{орг}$  характеризуют его современные (аналитические) концентрации в породах, была произведена реконструкция содержания РОВ на момент фоссилизации, с учетом всех категорий потерь при диагенезе и катагенезе. Расчеты показали, что содержание РОВ никогда не превышало  $n \cdot 10^{-2}\%$ , что объяснимо особенностями распространения органической жизни в бассейнах, осадки которых мы изучали. Специальное изучение было выполнено по катагенетической истории преобразования РОВ с учетом палеотермодинамических обстановок каждого из рассматриваемых регионов.

Изучение процессов преобразования ОВ сероцветных пород позднего докембрия и нижнего кембрия Иркутского амфитеатра показало, что при погружении этих отложений с 1400 до 2300 м (буроугольная — длиннопламенная стадии метаморфизма) коэффициент его битуминозности ( $\beta$ ) увеличивается от 5,8—9,7 до 7,3—11,4%. Одновременно отмечается «облагораживание» хлороформенного битумоида (ХБ): в элементном его составе содержание углерода возрастает от 76,5—84,0% до 78—84,5%, а содержание гетероэлементов уменьшается от 5,5—13,3 до 3,5—11,5%. При этом наблюдается повышение количества углеводов в битумоиде (от 15—25 до 24—33%), сопровождающееся ростом содержаний метано-нафтенных фракций.

При погружении отложений с 2300 до 3500 м на длиннопламенно-газовой — жирной стадиях метаморфизма ОВ наряду с дальнейшим увеличением его битуминозности ( $\beta$  до 13,4%) и «облагораживанием» состава ХБ, характеризующимся повышением содержания углеводов до 35—70%, в значительной части пород наблюдается, наоборот, уменьшение коэффициента  $\beta$  до 0,5% и «поокисление» битумоида. Содержание углерода в его элементном составе падает до 70%, а содержание гетероэлементов возрастает до 20%. Количество углеводов в битумоиде уменьшается до 18% при некотором росте в нем содержания асфальтенов и спирто-безнольных смол.

Исследование процессов катагенетической эволюции РОВ в пределах Анабарской антеклизы проведено отдельно по двум совокупностям кар-

бонатных пород, представляющих крайние геохимические обстановки жизни осадков — сероцветным и красноцветным разновидностям. Результаты такого изучения показали, что в крайне бедных по содержанию РОВ (среднее содержание  $C_{орг}$  0,03%) красноцветах при их погружении с 1100 до 3700 м имеют место только новообразования в них ХБ, сопровождающиеся восстановлением их состава. В сероцветах с вдвое большим содержанием РОВ (среднее содержание  $C_{орг}$  0,071%) фиксируется иная картина. При их погружении до 2600 м идет аналогичный процесс новообразований ХБ в РОВ (возрастание  $\beta$  до 30%), ниже этой глубины начинает наблюдаться прогрессирующее снижение ХБ (до 3—1,5% к глубине 3700 м) с изменением элементного состава битумоида в сторону обогащения его неуглеводородными компонентами.

Таким образом, по материалам изучения двух геологически различных между собой регионов Сибирской платформы устанавливается, что в группе сероцветных пород от рифея до силура наблюдаются односторонние преобразования РОВ и его битумной составляющей: до глубин 2300 м в Ангарской синеклизе и до 2500 м на Анабарской антеклизе имело место новообразование битумоидов и «облагораживание» их состава. Это в общем случае фиксируется возрастанием в РОВ коэффициента битуминозности с 3—5 до 30% и уменьшением гетероэлементов в элементарном составе битумоидов. При последующем прогрессирующем погружении в элементном составе ХБ наблюдаются последовательные сдвиги в сторону увеличения в нем содержания гетероэлементов и уменьшения количеств углерода (до 67%) и водорода (до 9—11%). Наблюдаемые изменения в составе РОВ и его ХБ хорошо согласуются с теоретическими положениями С. Г. Неручева (Неручев, 1964; Неручев, Ковачева, 1965), отмечавшего, что подобные направленные изменения РОВ с определенных глубин, когда оно достигает примерно длиннопламенной стадии метаморфизма, обусловлены эмиграцией из него наиболее мигрантоспособной доли микронепти.

Наиболее интенсивное проявление эмиграционных процессов в пределах Иркутского амфитеатра отмечается в отложениях докембрия — нижнего кембрия в диапазоне палеоглубин залегания осадочных толщ 3300—3900 м.

Расчетные коэффициенты нефтеотдачи на этих уровнях глубин составляют 50—76% от исходного количества.

На южном склоне Анабарской антеклизы к породам, в которых зафиксированы явления интенсивной первичной миграции нефти, относятся сероцветные карбонатные отложения из низов нижнего кембрия, венда и верхнего рифея. Коэффициенты нефтеотдачи изменяются от 10% (палеоглубина 2600 м) до 63% (палеоглубина 3600 м).

Все рассматриваемые отложения отнесены к нефтепроизводившим. Обращает на себя внимание, что отложениям этого возраста повсеместно в масштабах Сибирской платформы присуща региональная битуминозность; они же чаще всего оказываются и нефтесодержащими, вплоть до промышленных скоплений нефти. Средневероятный нефтепроизводящий потенциал 1 км<sup>3</sup> нефтепроизводивших карбонатных отложений нижнего кембрия — венда и рифея составлял 250 тыс. т микронепти.

#### Л и т е р а т у р а

- Неручев С. Г. Об изменениях состава автохтонных битумоидов органического вещества глинистых пород под воздействием факторов метаморфизма и нефтеотдачи. — Докл. АН СССР, 157, 1964, № 4.
- Неручев С. Г., Ковачева И. С. О влиянии геологических условий на величину нефтеотдачи материнских пород. — Докл. АН СССР, 163, 1965, № 4.

*Н. Б. Вассоевич, А. Н. Гусева, Е. И. Тарзиевко*

## **К ПРОБЛЕМЕ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ В ДОКЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ**

Одной из особенностей развития геологической науки в Советском Союзе в последние годы является усиление интереса к древнейшим осадочным образованиям. Во многом этому способствовал своими трудами А. В. Сидоренко. Изучение докембрийских отложений дает богатый материал, важный в теоретическом и практическом отношениях.

Особое место в разработке проблем геологии докембрия занимает палеонтология и биогеохимия. Это объясняется стремлением восполнить те пробелы, которые существуют в наших знаниях о происхождении жизни, о ранних этапах ее развития и о влиянии ее на изменение внешних геосфер. Исследования в этом направлении представляют значительный интерес при рассмотрении вопроса о докембрийской нефти. В сущности, мы сталкиваемся здесь с различными сторонами одной биогеохимической проблемы.

Еще 10—15 лет назад многие геологи-нефтяники, основываясь на имевшихся в то время сведениях, скептически относились к возможности обнаружения залежей нефти и газа в докембрийских отложениях. Было принято ссылаться на скудность докембрийской жизни, незначительность биопродукции и, следовательно, на отсутствие источника необходимой для нефтеобразования органики.

В настоящее время уже нельзя больше сомневаться в существовании залежей нефти и углеводородных газов в докембрийских отложениях. Это доказано фактами. Проблема из качественной стала количественной — ставится вопрос о масштабах древнейшего нефтегазообразования и о степени сохранности залежей нефти и газа при условии длительного их существования.

Наличие слабо дислоцированных и умеренно катагенетически преобразованных толщ докембрийского возраста установлено в пределах всех древних (добайкальских) платформ. К началу позднего протерозоя закончилась консолидация обширных участков земной коры и началось формирование крупных платформ: Лаврентии, Фенно-Сарматии, Баренции, Ангарии, Сибири — в северном полушарии; Гондваны, Пабразилии и других в южном (Штилле, 1968). На платформах происходило образование осадочных чехлов, в некоторых случаях сохранившихся в том или ином объеме до наших дней. Изучение разрезов докембрийских отложений указывает на определенные закономерности их формирования, причем эти закономерности в общих чертах сохранились и в более позднее время, в фанерозое. На раннем этапе формирования платформ происходили крупные расколы кратонов и опускание приразломных зон, образовывались линейные грабенообразные прогибы — авлакогены, выполненные осадочными и (или) вулканогенно-осадочными толщами. При дальнейших погружениях фундамента во внутренних частях платформ отлагались в основном континентальные и морские терригенно-карбонатные

формации. На границах со смежными геосинклинальными прогибами морские платформенные формации переходили в формации миогеосинклинального типа. Формирование платформенных чехлов происходило, как правило, в условиях длительного и устойчивого погружения.

Так, в юго-восточной части Сибирской платформы, в Учуро-Майском районе, геохронологическими определениями устанавливается почти непрерывное отложение пород майской и уйской серий (средний и верхний рифей) на протяжении 500—600 млн. лет. Аналогичная картина наблюдается в восточной части Русской платформы.

Верхнепротерозойские осадочные толщи Русской и Сибирской платформ изучены достаточно хорошо, их описанию, расчленению и сопоставлению посвящена обширная литература, приведенная в сводке Б. М. Келлера и М. А. Семихатова (1968). Как показали результаты бурения и геофизических исследований, мощность вендско-рифейских отложений в Волго-Уральской области и в центральном районе Русской платформы составляет 1—3 км, а в авлакогенах даже больше. Такие же мощности имеют докембрийские отложения в юго-восточной части Сибирской платформы. С расширением фронта геологоразведочных работ и увеличением степени геологической изученности территории СССР выявляются новые районы распространения докембрийских отложений и появляются новые материалы по их литологии и тектонике.

Исследования докембрийских отложений как нефтепроизводивших, так и в некоторых случаях нефтесодержащих комплексов немислимы без учета особенностей биоса и биосферы того времени. Фундаментальной предпосылкой при изучении проявлений древнейшей жизни является учение о биосфере, разработанное основоположником биогеохимии акад. В. И. Вернадским. Выдающийся советский ученый-мыслитель показал, что живое вещество Земли, взятое во всех проявлениях и всей совокупности, играет огромную геологическую роль. Используя и преобразуя космическую энергию в действенную механическую, химическую, электрическую и другие виды энергии, живое вещество изменяет осадки и породы в пределах биосферы столь глубоко и быстро, как никакой другой агент. Живое вещество прямо или косвенно активизирует химические элементы, вовлекая их в миграцию, рассеивая или концентрируя, рекомбинируя в новые соединения.

Разбирая в историко-геологическом плане воздействие биоса на внешние геосферы, В. И. Вернадский неоднократно подчеркивал, что масштабы этого воздействия в докембрии и в фанерозое принципиально ничем не отличаются. Действительно, в докембрии биос переработал первичную восстановительную атмосферу до близкой к современной окислительной, участвовал в образовании мощных карбонатных, углисто-графитовых и кремнисто-железистых толщ. Как полагают, богатейшие железорудные месторождения раннепротерозойского возраста Восточной Европы, Северной Америки, Австралии, Бразилии и других регионов обязаны своим происхождением деятельности железобактерий. Мощнейшие геохимические процессы, протекавшие в докембрии, сопровождались образованием и накоплением органического вещества (ОВ), часть которого позже, в процессе катагенеза превращалась в нефть и углеводородные газы.

В настоящее время считается твердо доказанным факт весьма раннего зарождения жизни: уже 3—3,2 млрд. лет тому назад существовали фотосинтезирующие водоросли, бактерии и грибы. В древнейших породах Африки и Северной Америки обнаружены как фоссилизированные остатки водорослей, бактерий и грибов (Войткевич, Белокрыс, 1960; Schidlowski, 1968; Schopf, Barghoorn, 1969), так и химические соединения, характерные для живого вещества: аминокислоты, углеводы и углеводороды специфического строения (изопреноиды) (Meinschein a. o., 1964; Johns, 1966; Schidlowski, 1968; Barghoorn a. o., 1965; Джонс, 1970).

Правда, на протяжении почти 2,5 млрд. лет биос развивался крайне медленными темпами, не образуя крупных высокоорганизованных форм. Его основу составляли все те же одноклеточные и нитевидные водоросли (скорее всего синезеленые), различные бактерии и грибы. В черных сланцах серии Аделаиды в Австралии (верхний протерозой, 900—1050 млн. лет) найдены фораминиферы (Войткевич, Белокрыс, 1960). К числу заслуживающих внимания относятся находки отпечатков медуз (Войткевич, Белокрыс, 1960; Вологдин, 1966), следы ползания червей и другие факты существования в позднем протерозое более высокоорганизованных гидробионтов, однако большинство этих определений нельзя считать абсолютно достоверными.

Лишь в самом конце протерозоя, в венде, сразу появилось большое число типов беспозвоночных, простейших, губок, кишечнорастворимых, червей, членистоногих, иглокожих, предположительно моллюсков, брахиопод и погонофор. В подавляющем большинстве они не имели сохранимых скелетов и известны по отпечаткам и следам жизнедеятельности.

В течение длительного дофанерозойского периода развития Земли, как полагают, единственными представителями живых организмов были гидробионты. Существование наземных форм жизни в то время представляется сомнительным. Причиной этого служило жесткое ультрафиолетовое излучение (с длинами волн в диапазоне 2100—3000 Å), которое разрушительно действует на аминокислоты (Берг, 1959). Почти все белки имеют интенсивное поглощение именно в этом диапазоне волн, что, по видимому, определяется условиями первичного (абиогенного) синтеза белковых соединений, однако на более поздней стадии, стадии биогенной репродукции, это излучение становилось губительным. Высокий уровень ультрафиолетовой радиации в докембрии был обусловлен весьма ничтожным содержанием в земной атмосфере кислорода (в основном возникшего при фотодиссоциации водяных паров и углекислого газа) и отсутствием в связи с этим озонового экрана. Как показывают расчеты (Беркнер и Маршалл, 1966; Берг, 1959), жизнь могла возникнуть и развиваться лишь под 12-метровой броней воды. Увеличение содержания кислорода в атмосфере до 1% от современного позволило уменьшить водную защиту до приблизительно 30-сантиметровой толщины (там же). Согласно представлениям Беркнера и Маршалла, 1% уровень кислорода («пункт Пастера») был достигнут лишь в конце протерозоя, что создало весьма благоприятные условия для эволюционного развития и «биологического взрыва» в венде — кембрии.

Таким образом, размеры биосферы в докембрии ограничивались размерами морских бассейнов. Плотность заселения гидросферы определялась главным образом условиями существования водорослевых популяций: температурой и прозрачностью воды, привносом биогенных элементов. Наибольшее развитие биос получал на мелководье (5—15 м), где селились прикрепленные формы водорослей (из синезеленых, например, строматолитообразующие), застрахованные от подъема и погружения в неблагоприятные для жизни слои гидросферы.

Несмотря на то, что фотосинтезирующие водоросли в течение почти 2,5 млрд. лет поставляли в биосферу кислород, существенного накопления его в молекулярной форме не происходило. В условиях резко восстановительной среды, которая господствовала на ранних стадиях развития Земли, кислород связывался полностью вблизи места его генерации. Он шел на окисление  $H_2S$ ,  $H_2$  и других кислых дымов,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  и других продуктов дегазации мантии, вследствие чего земная атмосфера очищалась от ядовитых газов и подготавливалась к появлению дышащих организмов. Кислород расходовался также на окисление железа и других поливалентных металлов. В гигантских железорудных месторождениях, характерных для древних платформ, «законсервировано»

огромное количество кислорода, которое когда-то было выработано водорослями. Однако главным «потребителем» кислорода было ОВ биоса, которое, окисляясь, разлагалось до простейших соединений. При этом в атмосферу возвращались продукты распада живой ткани, вследствие чего сохранялся круговорот биогенных элементов, обеспечивающий продолжение и эволюцию жизни. Без сомнения, при том глубоком изменении внешних геосфер, которое имело место в докембрии, расходовалось огромное количество кислорода, и это заставляет думать, что вплоть до фанерозоя (точнее до венда, около 600 млн. лет назад) в земной атмосфере содержалось очень мало кислорода — до 1% от современного. Имеется немало свидетельств того, что дофанерозойская атмосфера Земли была насыщена углекислым газом, а в солевом составе морских вод было много соединений, содержащих такие биогенные элементы, как азот, фосфор, калий и др. Азот существовал в форме, наиболее благоприятной для усвоения водорослями: он входил в ион аммония. Прекрасная растворимость аммиака в воде определила его ранний переход в гидросферу и, как полагают, возникновение в связи с этим жизни на базе аминокислот.

Анализ физических параметров земной обстановки ранних этапов развития Земли также свидетельствует о весьма благоприятных условиях существования биоса. Нет никаких указаний на то, что в докембрии светимость Солнца отличалась от светимости в фанерозое, вследствие чего интенсивность солнечной радиации (инсоляция), достигавшая верхней границы земной атмосферы, была близка к современной ( $2 \text{ ккал/см}^2 \cdot \text{мин}$ ). Повышенное содержание углекислоты, возможно, «утепляло» Землю за счет парникового эффекта, однако не настолько, чтобы препятствовать развитию жизни. Полагают, что в докембрии на Земле было несколько оледенений (Келлер, Семихатов, 1968), из них вендское отмечается во многих пунктах земного шара: в Европе, Азии и в Австралии.

Таким образом, следует признать, что состав и состояние внешних геосфер в докембрии были благоприятны для существования бактериально-водорослевого биоса и, действительно, имеется немало прямых и косвенных доказательств развития и деятельности древнейших организмов. При этом необходимо отметить весьма существенную особенность, имеющую непосредственное отношение к проблеме докембрийской нефти: дофанерозойский биос почти нацело сложен теми группами организмов, которые принимали главное участие в образовании и фанерозойской нефти.

Как известно, основным первичным источником ОВ в современных морях и океанах являются фотосинтезирующие планктонные организмы (фитопланктон) и ОВ, приносимое потоками с суши. Все остальные морские организмы — зоопланктон, бентос, нектон — являются потребителями (консументами) первичного ОВ фитопланктона. Сами они не продуцируют ОВ из минеральных молекул, а лишь превращают его из одних форм в другие, способствуя его концентрации и минерализации. Совершенно очевидно, что поскольку биопродукция бассейна не может превышать биопродукцию фитопланктона, последняя является наиболее общим показателем продуктивности бассейна. Учитывая особенности состава докембрийского биоса, можно утверждать, что на протяжении большей части докембрия фитопланктон являлся единственным продуцентом ОВ.

Поступление органики с суши и в современную эпоху не играет существенной роли в общем балансе морского ОВ. Расчеты показывают, что годовой сток растворенного в реках ОВ меньше продуктивности организмов моря на один-два порядка. Так, для Берингова моря отношение продуцированного фитопланктоном ОВ к принесенному реками составляет 200 : 1 (Лисицын, 1966). В докембрии из-за отсутствия наземной растительности наземный источник ОВ вообще отсутствовал.

Специфический состав докембрийского биоса явился причиной отсутствия или ничтожного содержания в осадках нерастворимого ОВ, прежде всего — растительного детрита, высокомолекулярных гумусовых веществ, составляющих основную массу фоссилизированного ОВ (аналитического  $C_{орг}$ ) в отложениях фанерозоя. Иными словами, по общепринятой терминологии ОВ докембрийских осадков носит сапропелевый (сапроидный) характер. Оно богато полимерлипоидными компонентами. Такое вещество в процессе катагенеза в значительной мере превращается в миграционноспособные углеводородные соединения (Радченко, 1969), что является одной из причин невысоких содержаний некарбонатного (органического) углерода в докембрийских нефтематеринских отложениях, прошедших главную фазу нефтеобразования (Вассоевич, 1967).

Наряду с отложениями, бедными некарбонатным углеродом (менее 1% на породу), в разрезе докембрия нередко отмечаются горизонты обогащенных органикой пород, за которыми постепенно закрепляется название «породы доманикового типа». Примером их могут служить битуминозные малгинские известняки Учуро-Майского района Сибири (абсолютный возраст около 1 млрд. лет; Ярмолюк, Варнавский, 1964); сланцы формации Нонсач (Nonesuch) в штате Мичиган, США (абсолютный возраст 1,1 млрд. лет; Meinschein а. о., 1964), «вендский доманик» в центральных районах Русской платформы (Солонцов и др., 1958). В этих породах наиболее наглядно прослеживается процесс сингенетичного нефтеобразования: в кавернах, порах, трещинах встречаются скопления нефти, генетически связанной с ОВ вмещающих пород. Это доказано изучением молекулярного состава некоторых компонентов нефтей, встречающихся в виде вылетов в сланцах Нонсач, и ОВ этих же сланцев. Нечто подобное фиксируется и в малгинских сланцеватых известняках, где встречены нефти, правда, уже сильно выветрелые, образование которых можно связывать с вмещающими породами, обогащенными ОВ. Эта обогащенность и является частичной причиной того, что нефть не мигрировала полностью в другие породы.

Свидетельством того, что в древнейших отложениях происходило не только нефтеобразование, но и нефтенакпление, служат известные находки скоплений нефти и продуктов ее образования, зафиксированные в протерозойских отложениях различных мест земного шара. На Русской платформе при бурении скважин в центральных районах (Редкино, Максатиха, Орша, Любим, Солигалич и др.) отмечались газопроявления из различных горизонтов рифея и венда. В Солигаличской скважине с глубины 1889 м из основания верхневалдайской серии был поднят керн песчаника, пропитанный нефтью. В Даниловской скважине с глубины 2900 м из песчаников венда был получен приток метанового газа с конденсатом плотностью  $0,79 \text{ г/см}^3$ . В северной части Волго-Уральской области, в Пермской области (Сивинская площадь) в отложениях бавлинской серии вскрыта залежь с нефтью плотностью  $0,955 \text{ г/см}^3$  (Юрчук, Бельшев, 1968). Мелкие нефте- и газопроявления бавлинских отложений известны в Башкирской и Татарской АССР, в Оренбургской области.

Нафтидопроявления, связанные с древнейшими осадочными толщами Сибирской платформы, были известны еще с прошлого столетия. Верхнепротерозойские отложения, слагающие нижнюю часть осадочного комплекса Иркутского амфитеатра, содержат залежи газа и газоконденсата. Продуктивны терригенные породы ушаковской свиты (рифей) и нижней части мотской (венд) свиты (парфеновский горизонт). На северном склоне Алданского щита к отложениям дикимдинской свиты (рифей) приурочены многочисленные примазки и включения капельно-жидкой нефти, а также газопроявления (Русская Речка). В базальных горизонтах толбинской свиты (венд) нафтидопроявления установлены почти на всех разведочных площадях.

В юго-восточной части Сибирской платформы, в Учуро-Майском районе, нефтидопроявления зафиксированы в большинстве свит, однако наиболее многочисленны они в среднерифейской майской серии. Твердые и вязкие нефтиды отмечены в битуминозных карбонатных сланцах малгинской свиты, в доломитах и известняках ципандинской и юдомской свит, в песчаниках и алевролитах лахандинской и кандыкской свит. Закированные песчаники лахандинской свиты и керитоносные доломиты ципандинской широко распространены в восточной части Учуро-Майского района.

Имеется немало примеров нефтеносности докембрийских отложений и в других странах мира. Небольшая нефтяная залежь обнаружена в свите пурпурных песчаников на месторождении Джойа-Меир (Пакистан). Нефть имеет плотность  $0,983 \text{ г/см}^3$  и содержит 2,2% серы. Добыча ее составляет около 3 т/сутки.

Нефтидопроявления в рифейских и вендских отложениях установлены при разведке нефти во впадине Вольта (Западная Африка).

Здесь наблюдались выделения загустевшей нефти при бурении и откачках, заполнение вязкой нефтью пустот и трещин в керне, образцы битуминозных пород (Вассоевич и др., 1970).

В Австралии при бурении в бассейне Амадиес (скважина Оорамина-1) с глубины 1130 м из пласта доломитизированного известняка верхнепротерозойского возраста (серия Пергататака) был получен приток газа 12 тыс куб. футов/сутки (около  $100 \text{ м}^3/\text{сутки}$ ) (Mingrey, 1965). Газ метановый, с небольшим количеством тяжелых гомологов (до пропана).

В связи с высказанными соображениями особое значение приобретают представления о генезисе докембрийских углисто-графитных сланцев, нередко образующих мощные толщи в составе различных метаморфических серий. Общее количество углерода, находящегося в этих древнейших сланцах, астрономически велико. Совершенно очевидно, что исходные для этих сланцев осадки содержали большое количество ОБ бактериально-водорослевого происхождения, которое впоследствии было метаморфизовано вплоть до графита. В ходе катагенетического преобразования такие породы служили мощными генераторами жидких и газообразных углеводородов. Имеется немало свидетельств такого надрейнейшего нефтеобразования, протекавшего 2—2,5 млрд. лет тому назад, среди которых наиболее характерны чистые шунгиты, являющиеся высокометаморфизованными продуктами преобразования нефтей (Орлов, Успенский, 1936; Kwiecinska, 1968).

Наиболее сложной стороной разбираемой проблемы следует считать решение вопроса о возможности сохранения залежей нефти и газа в случае их раннего образования. Известно, что нефтяная или газовая залежь не является замкнутой системой, что они «дышат». Вообще в природе широко распространено не только формирование, но и разрушение скопленных нефти и газа. Как показывает опыт, условия сохранности скопленной нефти и особенно газа в сильнейшей степени определяются тектоническими факторами, воздействие которых, естественно, увеличивается с возрастом залежи.

Вообще понятие о возрасте залежей нефти и (или) газа, как и о возрасте их самих относится к числу малоразработанных. Подавляющее большинство авторов под этими понятиями подразумевает возраст вмещающих пород. Между тем, говоря о возрасте нефти и (или) газа, следует обязательно учитывать также и другие даты и вообще временные факторы, прежде всего, конечно, возраст газонефтематеринских пород<sup>1</sup>;

<sup>1</sup> Мы не касаемся здесь ошибочности наименования «циклов нефтеобразования» по возрасту материнских пород. Авторы подобных взглядов забывают, что главные фазы как нефте-, так и газообразования наступают нередко спустя десятки, а то и сотни миллионов лет после формирования материнских пород.

время генерации основной массы углеводородов в период пребывания материнских отложений в главной зоне нефтеобразования, где осуществляется и первичная миграция микронепти (начальная эмиграция); время формирования самого скопления в ловушке (благодаря вторичной миграции) и возраст пород, вмещающих залежь.

Одну из первых попыток уточнить понятие о возрасте нефти (газа) предпринял недавно Н. Б. Вассоевич в статье (1971), посвященной анализу взглядов И. М. Губкина на стадийность (этапность) нефтеобразования.

Н. Б. Вассоевич предложил «формулу», дающую более полную информацию о возрасте нефти (газа) в залежи. Мы приводим ее здесь в несколько измененном виде:

$$\frac{\text{время развития ГФН}}{\text{возраст нефтематеринской свиты}} \rightarrow \text{возраст пород, вмещающих залежь}$$

Важно подчеркнуть, что нефтегазоматеринские породы вступают в главную зону нефтеобразования (ГЗН), как и в лежащую ниже главную зону газообразования (ГЗГ), как правило, в разных частях осадочных бассейнов в разное время. Поэтому можно говорить о возрастном скольжении ГФН и ГФГ. В ряде осадочных бассейнов даже самые древние отложения могли попасть в соответствующие зоны лишь в наиболее прогнутых частях впадины.

Для проблемы докембрийской нефти, а тем более газа, огромное значение имеют условия сохранности залежей. Естественно, что чем раньше происходил процесс образования главной массы нефтидов, тем меньше шансов на их сохранность. Вследствие этого, по-видимому, большая часть докембрийских залежей нефти, а тем более газа, уже уничтожена. *Наиболее перспективны, ceteris paribus, те области, где докембрийские породы впервые попали в зону действия главной фазы в эпохи, наиболее близкие к нашим дням.*

В заключение можно сформулировать следующие выводы.

1. Докембрийские (преимущественно рифейские и особенно вендские) слабо метаморфизованные осадочные толщи довольно широко распространены в пределах древнейших платформ. Большие объемы докембрийских осадочных пород отмечаются на Русской и, особенно, на Сибирской платформе.

2. По составу пород докембрийские толщи не отличаются существенно от фанерозойских. Характерной чертой отличия является отсутствие в докембрии угля и углистых остатков.

3. В докембрии, особенно позднем, уже существовали мощные группы продуцентов первичного ОВ (микроводоросли) и его потребителей (бактерии и грибы). С этой точки зрения процессы дофанерозойского накопления и преобразования ОВ в нефть немногим уступали по масштабам аналогичным процессам в фанерозое, а в качественном отношении были даже благоприятнее, поскольку докембрийская исходная органика была исключительно сапропелевого типа (в широком смысле).

4. Число нефтидопроявлений, обнаруживаемых в докембрийских (особенно часто в вендских) отложениях, увеличивается с каждым годом. Хотя объемы нефтидопроявлений продолжают оставаться скромными, причиной этого может быть тот факт, что все они обнаруживаются попутно при разведке более молодых отложений. Специальные поиски нефти в докембрийских отложениях проводятся в явно недостаточном объеме.

5. Залежи нефти, а тем более газа, образовавшиеся в докембрийских отложениях в докембрийское же время или в начале палеозоя, не могли сохраниться до наших дней. От нефти могли остаться лишь следы преи-

мущественно в виде твердых или полутвердых нафтидов. Шансы на сохранность нефти и, конечно, газа, возникших за счет ОВ в докембрийских отложениях, возрастают по мере приближения к нашим дням времени проявления главной фазы нефтеобразования. С нефтегеологической точки зрения не так важен возраст потенциально нефтегазоматеринских отложений (при прочих равных условиях), как время проявления главной фазы нефтегенерации и надежность ловушек.

#### Л и т е р а т у р а

- Берг Р.* О некоторых условиях появления жизни на Земле.— В кн. «Возникновение жизни на Земле». М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Беркнер Л., Маршалл Л.* Кислород и эволюция.— Земля и Вселенная, 1966, № 4.
- Вассоевич Н. Б.* Теория осадочно-миграционного происхождения нефти.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Вассоевич Н. Б.* Представления И. М. Губкина о стадийности нефтеобразования.— Изв. АН СССР, серия геол., 1971, № 12.
- Вассоевич Н. Б., Высоцкий И. В., Соколов Б. А., Тараненко Е. И.* К проблеме нефтегазоносности позднекембрийских отложений.— Сов. геология, 1970, № 4.
- Вассоевич Н. Б., Корнилова Н. Н., Чернышев В. В.* О содержании углеродистого органического вещества в континентальном секторе осадочной оболочки Земли.— Вестник МГУ, серия IV, геология, 1973, № 1.
- Вернадский В. И.* Биосфера. М., «Мысль», 1967.
- Войткевич В. Г., Белокрыс Л. С.* Следы древнейшей жизни на Земле.— Сов. геология, 1960, № 4.
- Вологдин А. Г.* Осадки протомедуз из низов карагасской свиты Восточного Саяна.— Докл. АН СССР, 167, 1966, № 2.
- Джонс Р. Б.* Химическое доказательство докембрийской жизни на австралийском материке.— В кн. «Органическая геохимия», вып. 2. М., «Недра», 1970.
- Келлер Б. М., Семихатов М. А.* Опорные разрезы рифея материков.— В кн. «Стратиграфия. Палеонтология». М., ВИНТИ, 1968.
- Лисицын А. П.* Процессы современного осадкообразования в Беринговом море. М., «Наука», 1966.
- Орлов Н. А., Успенский В. А.* Минералогия каустобиолитов. М., Изд-во АН СССР, 1936.
- Преснов Р. Н.* Некоторые особенности нижнекембрийских нефтей.— В кн.: «Материалы конференции молодых научных сотрудников ВСНИИГГИМС». Иркутск, 1967.
- Радченко О. А.* Об особенностях химического преобразования ископаемого органического вещества различного генетического типа в процессе углефикации (в связи с проблемой генезиса нефти).— Химия твердого топлива, 1969, № 4.
- Сэлонцов Л. Ф., Аксенов Е. М., Ивашковский И. Ф.* и др. Новые данные о докембрии центральной части Русской платформы.— Докл. АН СССР, 180, 1958, № 2.
- Штилле Г.* Ассинтская тектоника в геологическом лике Земли. М., «Мир», 1968.
- Юрчук И. М., Бельшев Б. П.* Нефтепроявление в додевонских отложениях Пермской области.— «Нефтегазовая геология и геофизика», Научно-техн. сб. № 6, 1968.
- Ярмолюк В. А., Варнавский В. Г.* Перспективы нефтегазоносности Аяно-Майского района.— Сов. геология, 1964, № 6.
- Barghoorn E. S., Meinschein W. G., Schopf J. W.* Paleobiology of the Precambrian shale.— Science, 148, 1965.
- Johns R. B.* Chemical evidence of Precambrian life on Australian continent.— Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1966, January.
- Kwiecińska B.* Investigation of shungite.— Bull. Acad. polon. sci. Ser. Sci. geol., Geogr., 16, 1968, № 2.
- Meinschein W. G., Barghoorn E. E., Schopf J. W.* Biological remnants in Precambrian sediment.— Science, 145, 1964.
- Murray G. E.* Indigenous precambrian petroleum? — Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1965, 49, № 1.
- Schidłowski M.* Untersuchungen an kohligter Substanz aus dem Präkambrian Südafrikas.— Umschau in Wissenschaft und Technik. Fr/Main, 1968, N 18.
- Schopf J. W., Barghoorn E. S.* Microorganisms from the Late Precambrian of South Australia.— J. Paleontol., 43, 1969, № 1.

Б. К. Прошляков, Т. И. Гальянова

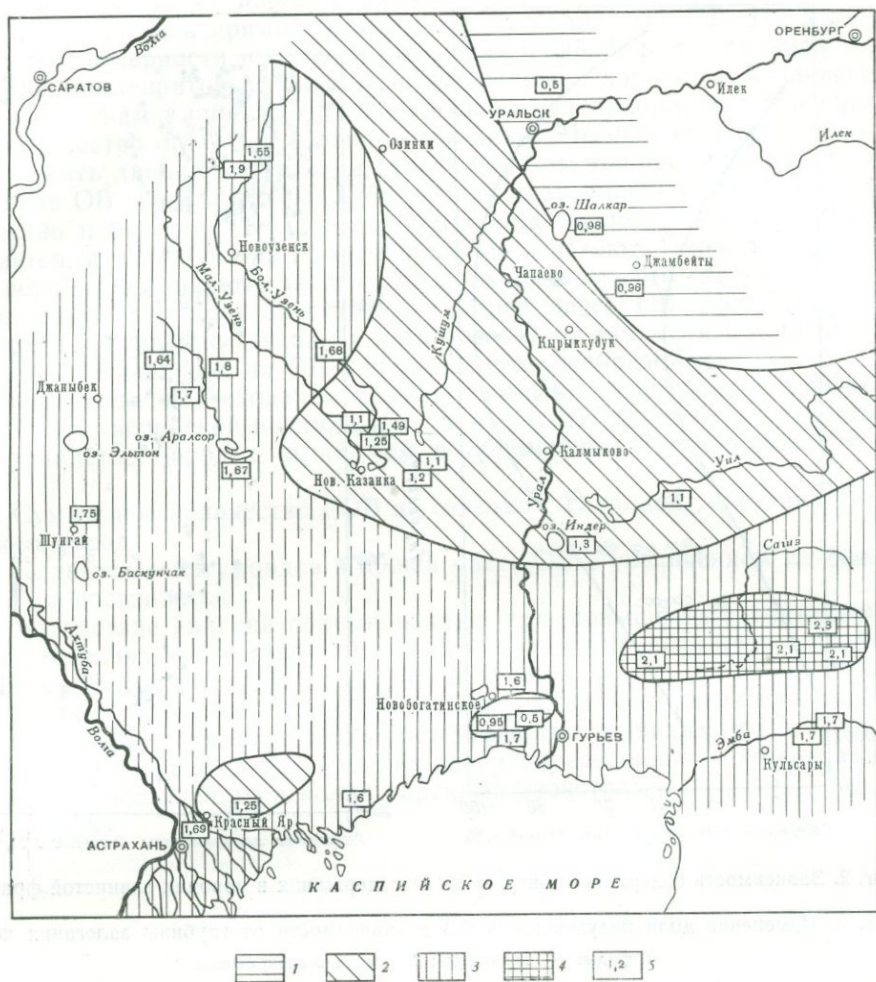
## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД В ПРИКАСПИЙСКОЙ ВПАДИНЕ

Горячие дискуссии по вопросу генезиса нефти привлекают все больший круг геологов и геохимиков. Поэтому вопросы, поставленные на настоящем симпозиуме, бесспорно являются своевременными. Познания вещества и процессов его превращения в различных геохимических и термодинамических условиях представляются сейчас осознанной необходимостью. В связи с этим нами изучались некоторые аспекты проблемы, в частности особенности распространения органического вещества (ОВ) и его постседиментационных преобразований в юрских породах Прикаспийской впадины. Вмещающие породы представляют собой сероцветные терригенные образования, залегающие на глубине от нескольких десятков до 2900 м, а в ряде пунктов возможно и ниже. Это обстоятельство связано с широко развитой соляной тектоникой, т. е. наличием на фоне структур второго порядка соляных тел — куполов, штоков и других образований. Большой диапазон глубин и связанных с этим широких колебаний температуры и давления позволяет оценить относительное влияние термодинамической обстановки на преобразование ОВ.

ОВ в горных породах находится в различном состоянии. Существенно преобладают тонкодисперсные (мельче 0,1 мм) обугленные растительные остатки, микропрослойки аморфной темно-коричневой массы, реже встречаются отпечатки растений, а на северо-востоке и юго-востоке впадины имеются прослой углистых глин и бурого угля. При обработке пород органическими растворителями и щелочами образуются вытяжки различной окраски и концентрации. В составе вытяжек установлены масла, смолы, асфальтены и гуминовые кислоты.

Макроскопические наблюдения и аналитические исследования показали, что максимальные концентрации рассеянного органического вещества (РОВ) приурочены к тонкодисперсным, глинистым породам. В обломочных осадочных образованиях, как и следовало ожидать, количество обугленного органического материала гораздо ниже. Это обстоятельство позволяет считать, что накопление большей части ОВ происходило в спокойной неаэрируемой обстановке. В областях накопления обломочного материала водная среда была более мобильной, поэтому обстановка для накопления ОВ была менее благоприятной. Количество ОВ в породах различных частей Прикаспийской впадины неодинаково. Максимальные среднеарифметические содержания ОВ<sup>1</sup> (2, 3%) зафиксированы в Южно-Эмбенском районе, минимальные (0,96%) — на левобережье р. Урал, в районах Джамбеты и Челкара (фиг. 1). Групповой состав ОВ в различных районах Прикаспия неодинаков (табл. 1).

<sup>1</sup> Для подсчета количества ОВ по содержанию  $C_{орг}$  нами использованы известные пересчетные коэффициенты, предложенные В. А. Усленским и О. А. Радченко.



Фиг. 1. Схематическая карта содержания ОБ в нижне-среднеурских отложениях Прикаспийской впадины, %

1 — <1; 2—1—1,5; 3—1,5—2; 4 — >2; 5 — среднее содержание ОБ в породах опорных разрезов

Максимальные концентрации битумоидов отмечены в Южно-Эмбенском районе, минимальные — в центральном междуречье Урал—Волга.

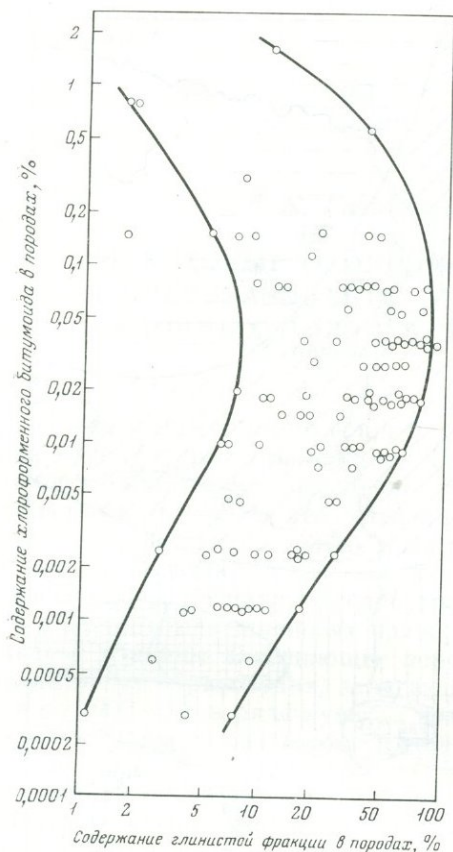
Количество нерастворимого ОБ (по усредненным данным), наоборот, максимально в последнем районе, здесь же отмечены минимальные содержания гуминовых кислот.

Групповой состав самих битумоидов в глинистых и песчано-алевритовых породах неодинаков, в то же время в однотипных осадочных образо-

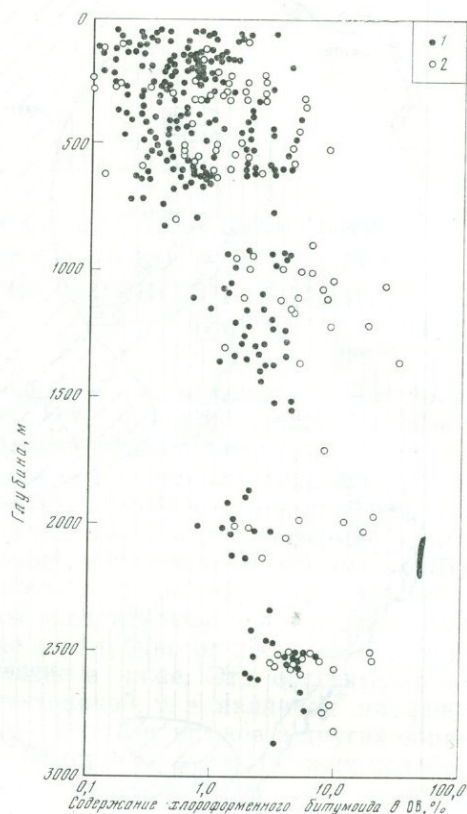
Таблица 1

Групповой состав ОБ отдельных районов Прикаспийской впадины

Район	Количество образцов	Групповой состав (пределы колебаний), %		
		битумоиды	гуминовые кислоты	нерастворимое ОБ
Южно-Эмбенский	223	1,16—60,8	11,8—54,35	39,2 — 95,2
Междуречье Урал—Волга	334	0,7—19,0	0—20,5	81,0 — 97,7
Левобережье р. Урал	70	0,62—19,0	0—52,5	47,24—97,06



Фиг. 2. Зависимость содержания битумоида от содержания в породах глинистой фракции



Фиг. 3. Изменение доли битумоидов в ОВ в зависимости от глубины залегания пород  
Породы: 1 — глинистые; 2 — песчано-алевритовые

ваниях различных районов он весьма близок (табл. 2). Характерной чертой битумоидов, извлеченных хлороформом из глинистых пород, является высокое содержание смол. Битумоиды из песчано-алевритовых образований отличаются преобладанием масел и по групповому составу они подобны тяжелым смолистым нефтям.

С целью выявления роли температуры и давления в процессе преобразования ОВ были использованы данные литолого-геохимического изучения образцов пород нижней и средней юры, отобранных с различных глубин в разных районах Прикаспийской впадины.

Проведенные нами исследования показали, что общее количество ОВ в породах не зависит от глубины их залегания.

Таблица 2

Групповой состав битумоидов

Породы	Количество образцов	Групповой состав (пределы колебаний), %		
		масла	смолы	асфальтены
Глинистые	276	8,3—41,7	41,7—73,2	3,5—29,2
Песчано-алевритовые	124	61,7—75,07	23,4—33,4	1,22—5,3

Битуминозность же пород, образовавшихся в восстановительных условиях, находится в прямой зависимости от количества ОВ. Но в этой общей закономерности имеется и ряд исключений. В ряде образцов пород песчано-алевритового состава, отличающихся хорошими коллекторскими свойствами, при относительно низком содержании валовой органики количество битумоидов довольно велико. Это обстоятельство можно объяснить лишь присутствием вторичных битумоидов (фиг. 2).

Состав ОВ с увеличением глубины залегания вмещающих пород существенно изменяется. Количество гуминовых кислот в ОВ постепенно снижается, а к 2500 м они почти полностью исчезают. Параллельно этому в породах повышается количество битумоидов и, что особенно интересно, повышается доля битумоидов в общей массе ОВ (фиг. 3). Эти изменения несомненно связаны с каталитическим влиянием повышенных температур и давлений на ОВ в процессе его преобразования.

Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. В Прикаспийской впадине (как и в других районах) количество ОВ в глинистых породах выше, чем в обломочных (песчано-алевритовых).

2. Суммарное количество РОВ не связано с глубиной залегания вмещающих пород.

3. Количество битумоидов в общей массе ОВ с увеличением глубины залегания повышается.

4. Вследствие явлений полимеризации при повышенных температурах и давлениях количество гуминовых кислот в ОВ снижается с глубиной. Ниже 2500 м они практически отсутствуют.

5. Доля битумоидов в общей массе ОВ из песчано-алевритовых пород выше, чем из глинистых. Это обстоятельство, по-видимому, является следствием миграции битумоидов, их перераспределения и концентрации в породах с повышенными коллекторскими свойствами.

Ю. И. Корчагина

## КАТАГЕНЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НЕФТЕМАТЕРИНСКИХ ПОРОД

Успехи геохимии органического вещества (ОВ) пород в последние годы позволили в значительной мере познать условия образования углеводородов (УВ) из биогенного вещества осадков на различных этапах его преобразования. Достаточно хорошо известно влияние геохимических условий в раннем диагенезе на захоронение в осадке определенных компонентов органической материи, влияние химического состава минеральной массы, а также термобарических условий на преобразование органических остатков в стадию катагенеза.

Наиболее перспективными для генерации основных количеств жидких УВ, способными при благоприятных условиях дать скопления нефти, являются толщи потенциально-материнских пород, находящиеся в зоне проявления главной фазы нефтеобразования (ГФН) (Вассоевич, 1967; Вассоевич и др., 1969). Наступление ГФН, скорость прохождения, а также ее завершение обусловлены величиной и длительностью воздействия температуры на ОВ пород.

Литолого-битуминологические исследования мощной глинистой толщи (до 3000 м) майкопского возраста в пределах Западно-Кубанского прогиба уточнили динамику изменения сапропелевого ОВ материнских пород под воздействием температуры недр (Вассоевич и др., 1971). Широкий диапазон температур (45—135°С) и глубин (1000—4000 м), характерный для изученного каменного материала, содержащего генетически однотипное (сапропелевое) ОВ, формировавшееся в сходных фациальных и геологических условиях, позволил уточнить начало ГФН, т. е. периода основной генерации жидких УВ из рассеянного ОВ.

В толще майкопских глин была выделена критическая зона, соответствующая наступлению ГФН. Выше этой зоны (до глубины 2000 м), где пластовые температуры менее 70—75°С, в составе ОВ отмечается незначительное содержание хлороформенного битумоида (ХБ) — до 0,03%, битумоидный коэффициент  $\beta_{ХБ}$  изменяется от 1,5 до 5%; содержание масел в ХБ менее 35%, а УВ в породе — до 200 г/м<sup>3</sup>. В зоне ГФН (ниже 2000 м) усиливается битуминизация ОВ ( $\beta_{ХБ}$  = 2—8%), количество новообразованных УВ в 4—8 раз больше, чем в докритической зоне (в среднем 780 г/м<sup>3</sup> высокомолекулярных УВ). В интервале глубин 3000—4000 м среди майкопских глин широко распространен паравтохтонный битумоид, существование которого вполне объяснимо как повышенным новообразованием УВ в нефтематеринских породах при существующих высоких температурах (105—135°С), так и ограниченной эмиграцией их вследствие удаленности емких коллекторов.

Общее содержание  $S_{орг}$  в майкопских глинах Западно-Кубанского прогиба обнаруживает тенденцию снижаться по мере погружения пород в область более высоких температур: от 1,52% (среднее) в докритической зоне до 1,08% в зоне ГФН, где широко развит паравтохтонный

битумоид. С. Г. Неручев (1969) объясняет такое явление «таянием» углевода вследствие образования УВ и их эмиграцией из нефтематеринских пород. Одновременно С. Г. Неручев наблюдает «покисление» ХБ, т. е. наиболее миграционноспособной части ОВ. В наших исследованиях такое покисление ХБ не наблюдалось, что вполне объяснимо высоким энергетическим потенциалом ОВ этих отложений, когда генерация УВ преобладает над их эмиграцией (особенно высокомолекулярных УВ) в породах, обедненных коллекторами.

Изучение ОВ майкопских глин Западно-Кубанского прогиба позволило наметить несколько общих закономерностей в изменении ОВ в процессе катагенеза. Наиболее интенсивная генерация УВ (в период ГФН) соответствовала этапу среднего катагенеза пород ( $t=78^{\circ}\text{C}$ , глубина погружения 2000 м, показатель преломления коллоальгинита  $n_R=1,648-1,708$ ) и активно продолжалась при погружении пород до 4200 м ( $t=134^{\circ}\text{C}$ ). В составе ОВ при этом увеличивается доля восстановленного битумоида и УВ при одновременном снижении в ОВ кислых компонентов: кислого битумоида, спиртобензольных смол ( $\beta_{\text{дсбв}}$  меняется от 5,7 до 4,50%; отношение нейтральных бензольных смол к спиртобензольным возрастает с глубиной — 0,4; 0,9 и 1,3).

Изучение ОВ кумских отложений проводилось по той же методике, что и майкопских глин<sup>1</sup>. Каменный материал отобран в узкой зоне Южного борта Западно-Кубанского прогиба (площади Черноморская, Ново-Дмитриевская, Левкинская и Карская).

Накопление осадков в среднем эоцене проходило в небольшом несколько опреснявшемся изолированном от океана водоеме, что способствовало захоронению дисперсного ОВ. Резкое снижение сноса обломочного материала в кумский век в пределах Западно-Кубанского прогиба привело к некомпенсированному прогибанию и углублению бассейна и накоплению в тонкозернистых илах большого количества сапропелевого ОВ. Аутигенно-минеральный комплекс эоценовых отложений представлен пиритом, хлоритом и в меньшей степени глауконитом (Жабров и др., 1966). Пирит в глинах кумских отложений встречается в виде мельчайших кристалликов и их скоплений, составляющих до 2,5% от веса породы. Содержание пирита, закисного и окисного железа в породах кумской свиты позволило Е. С. Ларской и др. (1966) рассматривать эти отложения как формировавшиеся в восстановительной, а порой и в резко восстановительной геохимической обстановке. Состав кумских отложений неоднороден. В восточной части прогиба они представлены коричневыми и темно-коричневыми битуминозными мергелями, с большей или меньшей примесью алевритового материала. На западе разрез кумских отложений обогащается прослоями алевролитов, переходящих в серые глины, иногда алевритистые, известковистые. По данным гранулометрического анализа в исследованных нами глинах содержится от 25 до 28% алевролитовых частиц (0,01—0,10 мм), от 24 до 40% крупнопелитовой фракции (0,01—0,001 мм) и 23—38% тонкопелитовой (<0,001 мм). В мергелях алевритовые частицы составляют 22—64%, крупнопелитовые 18—37% и тонкозернистые 17—41%.

Изучение петрографических шлифов показало, что глины тонкодисперсны, с небольшой примесью алевритового материала, насыщены тонкорассеянным ОВ, местами выполняющим мелкие линзочки и прослои. Мергелевые породы по петрографическому описанию похожи на глины, они тонкослоистые, сильно обогащены ОВ, которое также тонкодисперсно и выполняет микроскопические линзочки.

<sup>1</sup> Возможность получения керна была любезно предоставлена главным геологом Ахтырской конторы бурения С. Ф. Сидоренко. Отбор керна проводился в основном проф. Н. Б. Вассоевичем и Н. В. Лопатыным. Анализы выполнены в лаборатории МГУ. Н. Л. Дымовой, Н. В. Митюшиным, Н. П. Фадеевой.

Геотермические исследования в пределах Западно-Кубанского прогиба на протяжении нескольких лет проводились рядом исследователей (А. В. Бедчер, А. Я. Дубинский, Д. И. Дьяконов, В. С. Котов, В. С. Матвиенко, Г. М. Сухарев и др.). В настоящее время известно, что в пределах Западно-Кубанского прогиба изотермическая поверхность 50° С отмечается на глубинах 1000—1400 м, 100° С — на глубинах 2830—3000 м. На глубинах свыше 3000 м известны более высокие температуры — 100—130° С. Изотермическая поверхность 150° С проходит на глубинах от 3800 до 4700 м.

Изученные образцы кернов отобраны в диапазоне глубин от 1907—1915 до 4999—5005 м и пребывали в температурных условиях от 71 до 150° С, что соответствует проявлению ГФН. Исследованный материал распределяется в трех зонах (условно), отличных по месту отбора в вертикальном разрезе (глубины, температуры), что позволяет рассмотреть изменение состава РОВ пород в процессе катагенеза.

Образцы пород, отнесенные к первой зоне, отобраны в интервале глубин 1900—2400 м с современными температурами (а они являются мак-

ОВ в породах кумских отложений

Зона	Температура в недрах, °С	Глубина, м	Порода	Сорг. в породе, %	$\beta_{ДСББ} = \frac{ДСББ}{Сорг} \times 100, \%$	$\beta_{ХБ} = \frac{ХБ}{Сорг} \times 100, \%$	$\frac{ХБ}{ДСББ}$	$\omega = \frac{C+H}{N+O+S}$ (для ХБ)		
Первая	71—97	1907—2385	Глина известковистая	$\frac{1,65-6,44^*}{3,98(3)}$	$\frac{4,4-7,5}{5,5(3)}$	$\frac{2,9-3,5}{3,2(3)}$	$\frac{0,5-0,7}{0,6(3)}$	$\frac{8,45-9,7}{9,1(2)}$		
				2475—2489	То же	$\frac{1,22-4,27}{2,54(6)}$	$\frac{4,4-5,9}{5,2(4)}$	$\frac{3,7-12,2}{8,3(5)}$	$\frac{1,3-2,8}{1,9(4)}$	$\frac{9,1-20,7}{21,0(4)}$
Вторая	103—110	2517—2525	Алевролит глинистый	1,97 (1)	5,8 (1)	8,2 (1)	1,4 (1)	17,9 (1)		
				3100—3105	Мергель	$\frac{2,66-3,83}{3,2(3)}$	$\frac{2,9-3,6}{3,2(3)}$	$\frac{12,1-26,3}{14,6(3)}$	$\frac{3,6-10,0}{6,0(3)}$	$\frac{21,8-70,7}{39,0(3)}$
Третья	140	4497—4503	Глина известковистая	$\frac{1,20-3,93}{2,01(6)}$	$\frac{1,5-3,3}{2,3(6)}$	$\frac{11,3-26,9}{18,1(6)}$	$\frac{1,3-16,3}{6,7(6)}$	$\frac{16,7-93,3}{40,1(6)}$		
				4647—4651	Алевролит глинистый	$\frac{0,97-1,18}{1,08(3)}$	$\frac{3,76-4,5}{3,9(3)}$	$\frac{16,6-25,0}{12,5(3)}$	$\frac{4,5-5,5}{5,0(3)}$	$\frac{18,2-40,7}{27,4(3)}$
				4999—5005	Мергель	$\frac{0,19-3,33}{1,5(3)}$	$\frac{2,1-4,2}{2,8(3)}$	$\frac{14,1-33,9}{22,5(3)}$	$\frac{6,7-9,0}{7,9(3)}$	$\frac{24,3-73,6}{41,3(3)}$

\* В числителе — пределы колебаний; в знаменателе — среднее; в скобках — число определений, по \*\* Среднее для глин в интервале глубин от 2359 до 3561 м.

симальными за всю геологическую историю) 71—97°С. Вторая зона характеризуется глубинами отбора образцов 2475—3105 м и температурами 103—110°С. К третьей зоне отнесены образцы с глубин 4497—5005 м при температурах 140°С (табл. 1). В настоящей работе сопоставления отдельных параметров ОВ проводятся только по однофациальным и литологически однотипным разностям пород.

Во всех породах присутствует морфологически однотипное тонкодисперсное ОВ. Изучение концентратов нерастворимой части ОВ свидетельствует о сапропелевом типе исходного ОВ. В шлифах ОВ однородно, бесструктурно, с низким рельефом и шагренево-зернистой поверхностью. Цвет его от светло-коричневого, буроватого в центре шлифа переходит в желто-оранжевый к краям, что типично для сапропелевого ОВ. Состав нерастворимой части ОВ заметно меняется с глубиной: резко сокращается количество гетероатомов (с 34 до 23%) и повышается содержание С и Н (С от 60,48 до 70,01% и Н от 5,29 до 6,17%). Катагенез ОВ приводит к «облагораживанию» и нерастворимой части ОВ: повышается его восстановленность,  $\omega = \frac{C+H}{O+N+S}$  меняется от 1,9 до 3,2. Замеры показателя

Таблица 1

Западно-Кубанского прогиба

Масла в ХБ, %	Смолы бензолные спиртобензолные	Содержание УВ в породе г/м <sup>3</sup> (U <sub>4</sub> )	Нерастворимое ОВ, %				Показатель преломления коллоидыни- та $n_k$
			С	Н	N+O+S	$\omega = \frac{C+H}{O+N+S}$	
$\frac{25,2-40,0}{34,5(3)}$	$\frac{0,7-0,9}{0,8(3)}$	$\frac{184,0-1000,0}{716,0}$	67,71	6,38	25,91	1,9	1,679— —1,712
$\frac{38,4-46,3}{41,6(3)}$	$\frac{0,4-1,2}{0,8(3)}$	$\frac{1650-1656}{1653(2)}$	$\frac{66,8-72,07}{70,53(3)**}$	$\frac{6,80-7,05}{6,86(3)}$	23,8 (3)	3,2	1,654— 1,680
53,2 (1)	1,3 (1)	1470 (1)	—	—	—	—	—
$\frac{46,3-77,3}{61,8(2)}$	$\frac{0,6-2,0}{1,3(2)}$	$\frac{5144-8108}{6600(2)}$	—	—	—	—	—
$\frac{46,7-72,5}{70,1(5)}$	$\frac{0,8-1,5}{1,2(3)}$	$\frac{1470-8930}{4780(3)}$	—	—	—	—	1,689— 1,802
$\frac{66,3-68,7}{67,5(3)}$	$\frac{0,5-1,7}{1,1(3)}$	$\frac{2760-3500}{3020(3)}$	—	—	—	—	—
$\frac{64,7-71,5}{68,4(2)}$	$\frac{0,9-1,1}{1,0(2)}$	$\frac{1870-2800}{2335(2)}$	—	—	—	—	—

которым вычислены средние.

теля преломления коллоальгинита ( $n_k = 1,679 - 1,802$ ) позволяют рассматривать эти отложения как находящиеся на стадии среднего катагенеза, когда углефикации ОВ пород соответствует углям марок Д, Г и Ж.

Общее содержание ОВ в породах кумских отложений значительно превышает кларковое, для глин содержание  $C_{орг} = \frac{1,20 - 6,44^1}{2,65(14)}$  и для мергелей  $C_{орг} = \frac{0,96 - 6,25}{3,37(5)} \%$ . С увеличением глубины залегания

и соответственно с увеличением температуры в недрах содержание  $C_{орг}$  в породах снижается (см. табл. 1). Эти изменения выдерживаются для всех литологических типов пород (глины, мергели, алевролиты), что, видимо, обусловлено усиленной генерацией УВ в период ГФН и частичной потерей С в связи с уходом газообразных и низкокипящих УВ (учесть эти потери не представляется возможным). Значительная часть ОВ растворяется в низкокипящих растворителях (хлороформ, спиртобензол). Содержание битумоидов в расчете на  $C_{орг}$  (степень битуминизации ОВ— $\beta_{хв}$ ) изменяется от 10 до 20%. Фракционный состав битуминозных компонентов в породах кумских отложений заметно меняется с глубиной (см. табл. 1). Доля кислого битумоида в расчете на  $C_{орг}$ , извлекаемого из глин после хлороформа дополнительно спиртобензолом (ДСББ), в первой и второй зонах 5,5 и 5,2%, а в третьей зоне вдвое ниже ( $\beta_{дсбб} = 2,3\%$ ). Такие же изменения отмечаются и для других литологических разностей пород (мергелей, алевролитов), содержащих сингенетичное ОВ. Количество немиграционного битумоида в расчете на  $C_{орг}$  резко сокращается по мере погружения пород в зону более высоких температур. В то же время содержание восстановленного битумоида, извлекаемого из пород хлороформом и составляющего основу микроневти, значительно возрастает в более погруженных породах ( $\beta_{хв} = 3,2; 8,3$  и  $18,1\%$  для глин первой, второй и третьей зон соответственно). Такая же направленность выдерживается и для алевролитов и мергелей. Таким образом, в составе автохтонного ОВ, находящегося в зоне ГФН, отмечается перераспределение кислых и восстановленных компонентов ОВ — битумоидов.

В экспериментальных работах Б. Тиссо (1970) отмечалось, что с повышением температуры в составе ОВ в начале повышается, а потом резко сокращается доля кислого битумоида при одновременном возрастании восстановленного битумоида. Данные этого эксперимента нашли подтверждение в результатах изучения нефтематеринских пород майкопских и кумских отложений в пределах Западно-Кубанского прогиба.

В составе ХБ при погружении пород также происходят изменения: увеличивается содержание масел, углеводородов и сокращается количество смол и асфальтенов. Степень восстановленности ХБ ( $\omega$ ) в глинах по температурным зонам возрастает следующим образом: 9,1; 20,1 и 40,1; доля масел растет (соответственно 34,5; 41,6 и 70,1%). Отношение нейтральных бензольных смол к кислым спиртобензольным в ХБ также увеличивается от 0,8 до 1,2. Содержание высокомолекулярных УВ в породах кумского возраста очень велико и обнаруживает тенденцию повышаться с глубиной от 716 до 8900 г/м<sup>3</sup>.

Высокая битуминизация ОВ нефтематеринских пород в области повышенных температур при отсутствии емких коллекторов в рассматриваемом интервале (известно, что среди кумских отложений коллекторы слабо развиты и плохого качества) привела к развитию широкого фронта

<sup>1</sup> Эта «формула» означает:

$\frac{\text{минимальное—максимальное содержание}}{\text{среднеарифметическое (число анализов)}}$

бигумоида паравтохтонного типа. Последний фиксируется и по данным химико-битуминологических анализов и просмотром шлифов в ультрафиолетовом свете. Если в первой и второй температурных зонах обнаруживается в основном автохтонный битумоид, то в третьей зоне — исключительно паравтохтонный, с высоким содержанием ХБ в расчете на  $S_{орг}$  ( $\beta_{ХБ}$  до 26%), масел в ХБ (70%) и УВ в породах (до 8930 г/м<sup>3</sup>). В породах этой же зоны все поры и линзочки заполнены миграционным битумоидом (микронепть), ярко люминесцирующим голубым и желтым цветом. Карбонатные глины, мергели, богатые ОВ сапропелевого типа, попадая в зону повышенных температур (140—150° С), бурно генерируют УВ, которые в данном случае (кумские отложения), не имея достаточной области разгрузки, перераспределяются внутри материнской толщи. Энергетический потенциал этих отложений очень высок и, судя по данным элементарного состава нерастворимой части ОВ, далек от истощения.

Групповой состав УВ нефтематеринских пород кумских отложений изучался методом жидкостной хроматографии с последующей идентификацией метаново-нафтенных (МН) УВ физическими методами и расчетом их структурно-кольцевого состава по Фенске (табл. 2)

Таблица 2

**Структурно-кольцевой состав метаново-нафтенных углеводородов**

№ обр.	Зона	Глубина отбора образцов, м	Содержание углерода в усредненной молекуле, %		Количество нафтенных колец $K_n$	Количество атомов С в боковых цепях
			парафиновых цепях, $C_p$	нафтенных кольцах, $C_n$		
30	Первая	2375—2385	40	90	2,6	1,5
50	Вторая	2517—2525	40	60	2,4	8,6
39	»	2594—2599	60	40	1,6	13,0
158	Третья	4647—4651	60	40	1,6	13,0

В составе метаново-нафтенных УВ обнаруживается изменение структурных групп по мере погружения пород в область повышенных температур. Количество углерода в усредненной МН молекуле из пород относительно низкотемпературной зоны (71—97° С) и 90% и распределяется он в 2,6 нафтенных кольца. Углеводороды представлены в основном нафтенными кольцами, так как на алифатические цепи приходится только 1,5 атома углерода в расчете на усредненную молекулу.

В породах второй и третьей зон (103—110° С) автохтонные метаново-нафтенные УВ постепенно обогащаются боковыми цепями при одновременном снижении доли углерода (до 40%), занятого в нафтенных кольцах. Количество нафтенных колец сокращается до 1,6, а число атомов углерода в боковых цепях возрастает до 13. Имеющийся материал позволяет предположить, что в процессе катагенеза ОВ пород происходит алифатизация МН углеводородов и их дециклизация.

Таким образом, глубокое изучение однотипного дисперсного ОВ в процессе катагенеза позволило выявить определенные закономерности в изменении его состава, которые могут быть общими и для других соответствующих геологических объектов.

1. Сапропелевое ОВ нефтематеринских пород при погружении в область повышенных температур (определяемую как ГФН) способно генерировать как низкокипящие, так и высококипящие УВ. Процесс этот дли-

тельный и не находит завершения при погружении пород до 5000 м ( $t = 134^\circ \text{C}$ ).

2. В процессе катагенеза пород в составе дисперсного ОВ за счет диспропорционирования водорода происходит новообразование УВ.

3. В новообразовании УВ принимают участие все компоненты ОВ как растворимые, так и нерастворимые, в том числе кислый битумоид, спиртобензолные смолы ХБ, что приводит к снижению их содержания в рас-

чете на  $C_{\text{орг}} \left( \beta_{\text{ДСББ}}, \frac{\text{бензолные смолы}}{\text{спиртобензолные смолы}} \right)$ .

4. Завершение нефтеобразовательных процессов (ГФН) возможно ожидать по полному истощению липоидной части нерастворимого ОВ. В нефтематеринских породах кумских отложений до глубины 5000 м ОВ бурно генерирует УВ различных структурных групп, а энергетический потенциал нерастворимого ОВ еще достаточно высок ( $C = 70\%$  и  $H = 6,17\%$ ).

5. Частота встречаемости паравтохтонного битумоида зависит от ряда причин: от активной генерации УВ в процессе катагенеза ОВ, приводящей к отрыву микронепти от материнской породы, а также от отсутствия достаточно емких коллекторов вблизи материнской толщи, способных принять эти углеводороды.

6. Катагенез ОВ пород способствует как новообразованию УВ, так и их деструкции.

#### Л и т е р а т у р а

- Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Чернышев В. В. Главная фаза нефтеобразования.— Вестн. МГУ, серия геол., 1969, № 6.
- Вассоевич Н. Б., Корчагина Ю. И., Лопатин Н. В., Гладкова Е. Г., Дымова Н. Л., Аль-Шайбани Х., Чернышев В. В., Фадеева П. П. Проявление главной фазы нефтеобразования в майкопских глинистых отложениях Западно-Кубанского прогиба.— Нефтегазовая геология и геофизика, 1971, № 2.
- Ларская Е. С., Жабрев Д. В. О влиянии температуры и давления пластов на состав рассеянного органического вещества.— Докл. АН СССР, 157, 1964, № 4.
- Жабрев Д. В., Ларская Е. С. и др. Нефтематеринские свиты Западного Предкавказья. М., «Недра», 1966.
- Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. М., «Недра», 1969.
- Тиссо Б. Образование углеводородов при термическом распаде органического вещества. Опыт математического моделирования с помощью ЭВМ.— Изв. АН СССР, серия геол., 1970, № 5.

**Ю. А. Пряхина**

## ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО КАРБОНАТНЫХ ПОРОД ВЕРХНЕГО МЕЛА СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ

Органическое вещество (ОВ) в карбонатных породах верхнего мела Северо-Восточного Предкавказья встречается в рассеянном виде (РОВ), а его количество и состав тесно связаны с фациальными и петрографическими особенностями пород и их катагенетическими преобразованиями.

В таблице приведены содержания  $C_{орг}$  в различных типах карбонатных пород. Наиболее низкие содержания  $C_{орг}$  отмечаются в органогенно-детритусовых известняках; несколько больше  $C_{орг}$  в микрозернистых глинисто-алевритовых известняках, а также в фораминиферовых. Для микрозернистых глинистых известняков характерны более высокие концентрации  $C_{орг}$ , максимальные содержания  $C_{орг}$  приходится на мергели. В данном случае проявляется та общая закономерность, которая была сформулирована Н. Б. Вассоевичем (1958): среднее содержание  $C_{орг}$  в осадочных породах зависит при прочих равных условиях от количества в породах глинистых частиц. Оно падает по мере увеличения как песчано-алевритового материала, так и карбонатного.

Органическое вещество, заключенное в верхнемеловых породах, возникло в основном за счет планктона. Об этом свидетельствует, в частности, отсутствие в них остатков высшей растительности и широкое развитие ор-

**Статистическое распределение концентраций  $C_{орг}$  в верхнемеловых породах  
Северо-Восточного Предкавказья**

Порода	Количество анализов	Содержание $C_{орг}$ , % от породы									
		0—0,10	0,11—0,20	0,21—0,30	0,31—0,40	0,41—0,50	0,51—0,60	0,61—0,70	0,71—0,80	0,81—0,90	1,0
Мергели	33	—	3	4	4	5	5	4	3	3	2
Известняки микрозернистые «чистые»	43	3	5	11	10	7	3	2	2	—	—
Известняки микрозернистые глинистые	67	3	7	11	14	13	12	3	2	2	—
Известняки микрозернистые алеврито-глинистые	27	3	5	5	5	4	3	2	—	—	—
Известняки сферовые и фораминиферовые «чистые» и глинистые	30	3	5	10	6	4	2	—	—	—	—
Известняки органогенно-детритусовые	27	9	11	7	—	—	—	—	—	—	—



но глубоководных фаций составляют 0,3—0,5%, в других случаях они ниже 0,3%.

При рассмотрении количественного распределения  $C_{орг}$  в карбонатных породах необходимо отметить еще один интересный факт. В известняках верхнего мела встречаются диагенетические конкреционные стяжения минералов: пирита, глауконита, барита и кремнезема. Их неравномерное распределение даже в одинаковых петрографических типах пород обусловлено, по-видимому, по-разному протекавшими биохимическими процессами в карбонатном и глинисто-карбонатном осадке в диагенетическую фазу. Н. М. Страхов (1962) называет диагенетическую стадию гумидного породообразования биогенной, отмечая, что между различными частными проявлениями диагенетических процессов и захороненной в осадке органикой должны существовать не только качественные, но и в известной мере и количественные соотношения.

Анализ имеющегося у нас материала показывает прямую, хотя и не строго количественную связь между содержанием  $C_{орг}$  и аутигенными минералами, встречающимися в карбонатных породах верхнего мела. Так, максимальные количества пирита, барита и кремнистых конкреций наблюдаются в породах с повышенным содержанием  $C_{орг}$ , т. е. в породах сеноманского, сантон-кампанского и частично датского ярусов. Эту количественную связь между содержанием аутигенных минералов и  $C_{орг}$  в породах можно использовать для фациального анализа карбонатных отложений, а также с некоторой осторожностью для целей стратиграфии.

ОВ в карбонатных породах верхнего мела состоит из нерастворимой органической массы, хлороформенного битумоида [ХБ(А)] и битумоида С. Гуминовые соединения не обнаружены, что связано с характером первичного исходного, в основном планктонного материала; привнос наземного органического материала в верхнемеловой бассейн, видимо, не имел места.

Содержание ХБ(А) в породах из относительно глубоководных участков составляет 0,05—0,01%, из мелководных — менее 0,05%, в породах прибрежно-мелководных зон содержание ХБ(А) не более 0,0006%. Спиртобензольные экстракты из пород составляют 0,0001—0,0016%.

По распределению в породах и по соотношению отдельных компонентов битумоидов, по данным ультрафиолетовой микроскопии и компонентного анализа выделены два типа распределения битумоидов: равномерный и неравномерный.

Равномерным распределением характеризуются известняки слабоглинистые (содержание глинистой фракции 5—10%) кампанского яруса (скважина Карабудахкент, с. Мехельта и др.), имеющие межзерновую пористость 5—7% и диаметр пор менее 0,01 мм. Содержание  $C_{орг}$  в них составляет 0,3—0,4% и битумоидов — 0,005—0,01%. Известняки имеют равномерную коричневую окраску, под ультрафиолетовым микроскопом они люминесцируют светло-коричневым цветом. Элементарный анализ хлороформенного экстракта из них показал следующий состав: С — 81,15%; Н — 11,88%; N+O+S — 6,97%;

$$\frac{C+H}{N+O+S} = 13,3.$$

Равномерная битуминозность проявляется также в известняках микрозернистых, сильноглинистых (содержание глинистой фракции — 10—20%). Здесь битуминозность связана в основном с глинистым веществом, представленным в породах равномерно чередующимися прослоями. Пористость таких известняков небольшая (3—5%), содержание  $C_{орг}$  в них 0,5—0,6%, а ХБ(А) — 0,01—0,02%.

Элементный состав хлороформенного экстракта из глинистых известняков сеноманского яруса, залегающих на границе с глинами альба, следующий: С — 81,64%; Н — 11,9%; N+O+S — 7,27%;  $\frac{C+H}{N+O+S} = 12,7$ ;

а его компонентный состав такой: масла — 72%; смолы — 18% и асфальтены — 10%. В верхней части сеноманского яруса в глинистых известняках элементный состав ХБ следующий: С — 79,38%, Н — 11,81%; N+O+S — 8,81%;  $\frac{C+H}{N+O+S} = 10,3$ . Компонентный анализ показал такой состав ХБ: масла — 95,3%; смолы — 3,4%; асфальтены — 1,38%.

В сильноглинистых известняках кампанского яруса (реки Шаро-Аргун, Элистанжи) содержание  $C_{орг}$  — 0,4—0,6%, ХБ — 0,01—0,2%, элементный состав последнего: С — 58,34; Н — 9,30; N+O+S — 32,36%;  $\frac{C+H}{N+O+S} = 2,0$ .

В маастрихтском ярусе рассматриваемые породы (реки Шаро-Аргун и Элистанжи) содержат  $C_{орг}$  — 0,5%; ХБ — 0,01%; их элементный состав: С — 62,29%, Н — 9,90%, N+O+S — 27,81%,  $\frac{C+H}{N+O+S} = 2,0$ .

Неравномерное распределение битумоидного вещества проявляется в микрозернистых известняках, имеющих порово-кавернозную и трещинную пористость, образовавшуюся в результате катагенетических процессов. Высокая концентрация битумоидов наблюдается в трещинах и кавернах, при этом следует отметить, что битумоиды чаще концентрируются в трещинах более поздней генерации (третьей), в то время как трещины более ранних генераций (первой и второй) выполнены кальцитом, иногда глинисто-пиритовым веществом. Элементный состав битумоида из трещин «чистого» микрозернистого известняка маастрихтского яруса (скважина Карабудахкент) таков: С — 83,88%; Н — 12,59%; N+O+S — 3,53%;  $\frac{C+H}{N+O+S} = 27,3$ .

Реже наблюдается заполнение трещин первой и второй генераций битуминозным веществом, при этом заполнение таких трещин осуществляется, по-видимому, в три стадии.

На первой и второй стадиях циркуляции растворов трещины заполнялись крупнозернистым кальцитом, затем глинисто-пиритовым веществом, и уже на третьей стадии циркуляции растворов в трещины проникала нефть, которая заполняла их центральный канал. Битуминозное вещество, располагающееся в таких трещинах, люминесцирует желтыми и коричневыми цветами.

Микроскопическое изучение образцов дает следующую картину: более легкая часть ХБ, люминесцирующая голубым цветом, проникла в микрозернистый известняк из трещины, в то время как более тяжелая его часть осталась в трещине. Элементный состав такого битумоида следующий: — С — 87,39%, Н — 12,22%; N — нет; S — 0,07%.

Подобный характер распределения ХБ битумоида отмечался в микрозернистых «чистых» известняках маастрихтского яруса скважин Карабулак-Ачалуки, Хадумского купола и других.

Неравномерным распределением характеризуются также известняки органогенно-детритусовые со вторичной пористостью, составляющей 10—20%.

Некоторые исследователи исключают карбонатные верхнемеловые отложения из числа возможно нефтематеринских и нефтегазопроизводящих. Однако приведенные данные показывают, что количественное содержание битумоидов в известняках верхнего мела из относительно глубоководных зон с максимальными мощностями (с. Мехельта — 1000 м, реки Рубас-Чай — 1100 м, Шаро-Аргун и Чанты-Аргун — 1000 м, Эли-

станжи — 1400 м и др.) и наибольшей глинистостью превышает содержание битумоида в ааленских и бат-байосских породах, считающихся нефтегазоматеринскими в Северо-Восточном Предкавказье.

Известно, что районы Горного «Известнякового» Дагестана и прилегающая к ним территория юго-востока Чечено-Ингушетии испытывали в поздне меловую эпоху устойчивые нисходящие движения и характеризовались благоприятными условиями для накопления органического материала и преобразования его в нефть.

Накопление осадков происходило в условиях компенсированного прогибания и зональной расчлененности поздне мелового бассейна. Определение этапов катагенетического изменения карбонатных пород верхнего мела затруднено из-за отсутствия в них углистых включений. Изучение минерального состава глин, залегающих тонкими прослоями среди известняков, показало, что они по всему разрезу представлены фазой смешанно-слоистых минералов гидрослюда — монтмориллонит с содержанием разбухающих слоев от 20—30% (сеноман — сантон) до 30—50% (кампан — маастрихт). Кроме того, в них присутствует незначительная примесь каолинита и гидрослюда.

Качественный состав битумоидов в глинистых известняках и мергелях верхнего мела однотипный как в полосе их выходов, так и в месторождениях Селли Дагестанской АССР и Ачалуки-Карабулак Чечено-Ингушской АССР.

Изложенные факты позволяют нам отнести карбонатные отложения позднего мела в областях развития их максимальных мощностей к числу нефтегазопроизводящих. Следует полагать, что основными путями миграции служили микро- и макротрещины, по которым происходило движение микронепти из прогибающихся участков в сторону поднятий Внешней антиклинальной зоны Дагестана и передовых хребтов Чечено-Ингушетии.

Кроме того, перемещение битумоидов осуществлялось, вероятно, и в карбонатных породах, лишенных трещин. Так, присутствие в основной микрозернистой карбонатной массе известняков катагенетически новообразованных минералов кварца, полевого шпата и других свидетельствует о возможных процессах миграции вещества в плотной карбонатной массе.

Таковы некоторые выводы, которые можно сделать из данных по изучению ОВ в карбонатных породах позднего мела. Несомненно, что более детальные исследования ОВ, особенно стадийных его изменений в карбонатных породах и взаимодействие в этом процессе минеральной глинисто-карбонатной массы с ОВ, позволят пролить свет на условия образования в них нефти.

#### Л и т е р а т у р а

- Вассович Н. Б.* Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоев Терского передового прогиба). М., Гостоптехиздат, 1958.
- Конюхов И. А., Пряхина Ю. А., Москалев Н. П.* Литолого-битуминологические особенности верхнемеловых отложений Дагестана. — *Новости нефтяной и газовой техники. Геология*, 1962, № 4.
- Страхов Н. М.* Основы теории литогенеза. Т. II. М., Изд-во АН СССР, 1962.

*Г. М. Сырова, С. Н. Белецкая*

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХЛОРОФОРМНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ НЕДРОБЛЕННЫХ И ДРОБЛЕННЫХ ПОРОД СЕВЕРНОГО КАВКАЗА И ДАГЕСТАНА

Для генетической характеристики битумоидов и оценки состояния миграционных процессов в 16 образцах пород из третичных, меловых и юрских отложений Северного Кавказа и Дагестана был применен метод сравнительного изучения хлороформных экстрактов из недробленных и дробленных пород (Белецкая, Сырова, 1972).

Ранее нами было показано, что извлечение битумоида из недробленных пород в значительной степени зависит от количества и характера распределения органического вещества (ОВ).

В данной статье рассматривается группа пород (табл. 1), для которой характерно в основном точечное или беспорядочное распределение ОВ. Экстракция битумоида из недробленных пород идет без значительного нарушения поровой структуры. Соотношение хлороформных экстрактов из недробленных ( $X_{Б_{нд}}$ ) и дробленных ( $X_{Б_{д}}$ ) пород ( $X_{Б_{нд}}/X_{Б_{д}}$ ) соответствует соотношению открытых и закрытых пор ( $P_o/P_z$ ).

Последовательное извлечение битумоида проводилось следующим образом: около 200 г недробленной породы в виде кусочков около  $1,5 \times 3$  см экстрагировалось хлороформом в аппарате Сокслета ( $X_{Б_{нд}}$ ) почти до полного исчезновения свечения под люминесцентной лампой. Затем порода дробилась и проводилось повторное извлечение битумоида ( $X_{Б_{д}}$ ) в аппарате проточного типа конструкции Н. П. Силовой (Силовой, Кайданова, 1964). Для контроля параллельно проводилось извлечение битумоида из сразу раздробленной породы также в аппарате проточного типа [ $X_{Б}$  (А)]. Для экстракции использовался очищенный разгонкой хлороформ, который менялся дважды в неделю. В полученных экстрактах определялись: элементный, групповой (Силовой, 1969) и групповой углеводородный состав (Жестков, 1959). Анализ битумоидов проводился при участии Л. И. Сергеенок, Э. Н. Борисовой и С. Г. Сылко.

Результаты анализа битумоидов  $X_{Б_{нд}}$ ,  $X_{Б_{д}}$  и  $X_{Б}$  (А) показывают, что количества экстрактов  $X_{Б_{нд}} + X_{Б_{д}}$  и  $X_{Б}$  (А) не всегда совпадают: в 40% случаев из сразу раздробленной породы извлечено столько же или несколько больше битумоида, чем при последовательной экстракции, а в 60% случаев выход  $X_{Б}$  (А) меньше выхода битумоида  $X_{Б_{нд}} + X_{Б_{д}}$  в среднем на 11% относительных. Для половины образцов пород происхождения в выходе составляют тысячные доли в абсолютных процентах. При достаточно хорошей сходимости выходов  $X_{Б_{нд}} + X_{Б_{д}}$  и  $X_{Б}$  (А), как правило, наблюдается вполне удовлетворительная сходимость в составе этих битумоидов например, скважина Краснодарская — обр. 14 и 15, скважины Южно-Советская, Карабудахкент — обр. 73 и 476 и др.). В трех образцах (скважины Краснодарская — обр. 13 и 16 и Отказненская) состав битумоидов  $X_{Б_{нд}} + X_{Б_{д}}$  и  $X_{Б}$  (А) отличался значительно. Одной из основных причин подобного различия является то, что для извлечения битумоида открытых пор используется недробленная порода,

что лишает возможности взять на дробную экстракцию и на извлечение битумоида ХБ (А) две абсолютно усредненные пробы. Поэтому в случае неоднородности породы и неравномерного распределения в ней ОВ различия в составе битумоидов  $ХБ_{нд} + ХБ_{д}$  и ХБ (А) могут быть достаточно большими.

Наблюдаемые различия в элементарном составе этих экстрактов незначительные (в среднем 0,46%) для водорода и весьма ощутимые (от 0,4 до 7,6%, в среднем 3,5%) для углерода, вероятно, являются следствием использования аппарата Сокслета (из устного сообщения Н. П. Силиной и по данным К. Ф. Родионовой, 1969).

Таким образом, достаточно хорошая сходимости в выходе и составе битумоидов  $ХБ_{нд} + ХБ_{д}$  и ХБ (А) для однородных пород дала нам возможность опираться на полученные данные, хотя мы при интерпретации результатов учитывали возможное влияние различных способов экстракций, а в дальнейшем перешли к извлечению битумоида из недробленной породы без кипячения, при комнатной температуре.

Из майкопских отложений было исследовано девять образцов, отобранных из четырех скважин (см. табл. 1). Образцы из Дивненских скважин, возможно, имели палеоглубину на 300—400 м больше, остальные породы не испытывали инверсии. С погружением наблюдается падение общей и открытой пористости, а для закрытой пористости определенной закономерности не выявляется.

В шлифах пород, отобранных из скважин Дивненской (К-103), Краснодарской (1-Р, обр. 15 и в меньшей мере в обр. 16 и 17) была обнаружена вторичная пористость (поры выщелачивания), а в образцах скважины Отказненской и особенно Краснодарской (обр. 17) обнаружены микротрещины, что, конечно, повлияло на показатели пористости (в табл. 1 для примера приведены результаты, показывающие разброс величин пористости для двух обр. 15 и 17 скважины Краснодарской). Содержание  $S_{орг}$  в породах колеблется в небольших пределах (0,65—2,30%), однако для Краснодарской скважины характерно превышение общего количества извлеченного битумоида в 3—4 раза по сравнению с менее погруженными породами и соответственно большая величина  $\beta$  (до 18).

По данным А. В. Жуковой и Г. М. Парпаровой, ОВ в породах относится к классу собственно сапропелитов, кроме образца из скважины Отказненской, где оно по составу отвечает сапропелито-гумитам. Степень метаморфизма ОВ изменяется с глубиной от бурогоугольной до отощенно-спекающейся стадии.

Доля битумоида, извлеченного из недробленной породы для дивненских и отказненского образцов, составляет в среднем 75%, для краснодарских — 88% (колебание от 82,2 до 94%).

Юрские и меловые отложения Северного Кавказа представлены тремя образцами пород, отобранными из разных скважин в районе Восточно-Кубанского прогиба. Для всех трех пород характерны очень низкие показатели пористости: породы уплотненные и хотя отобраны приблизительно с тех же глубин, что и из скважины Краснодарской, но  $P_{обп}$  в 3 раза меньше. Обращает на себя внимание превышение доли закрытых пор в общей пористости для этой группы пород ( $P_o/P_z = 0,2—0,4$ ). Содержание  $S_{орг}$  в образце из скважины Митрофановской равно 5,32%, для остальных — близко к 1. ОВ в породах преимущественно сапропелито-гумусового состава и находится на жирной стадии «метаморфизма» (катагенеза).

Из недробленных пород извлечено от 17,9 до 47,2% от суммарного хлороформного экстракта ( $ХБ = ХБ_{нд} + ХБ_{д}$ ).

Из юрских и меловых отложений Дагестана было исследовано четыре образца пород, отобранных из разных участков структуры Карабудах-

Характеристика образцов пород из третичных, юрских

Скважина, № обр	Интервал отбора, м	Палеоглубина, м	Литология	Возраст отложений	Плотность	
Дивненская (К-103)	308—316	700	Известковистые глины	Pg <sub>3</sub> mk	1,8	
Дивненская (К-26)	730—736	1100			1,8	
Та же	754—760	1100			2,0	
Отказненская (1-Р)	1442—1446				1,9	
Краснодарская (1-Р), обр. 13	3504—3510	Та же, что и глубина отбора	Аргиллиты		2,4	
Та же, обр. 14	3380—3633				2,2	
Та же, обр. 15	3334—3940				2,5	
Та же, обр. 16	4056—4031				2,3	
Та же, обр. 17	4161—4165	Алевролиты	Алевритовые глины	J <sub>3</sub>	2,4	
Ново-Алексеевская (3), обр. 5	3342—3349				2,6	
Южно-Советская (18), обр. 2	3411—3417				2,6	
Митрофановская (4), обр. 10	3637 / 3391				2,6	
Карабудахкент (34), обр. 382	334—348	3500—3800	Глины	K <sub>1</sub>	2,4	
Карабудахкент (35), обр. 73	642—750,5				3700—4400	2,3
Гелли-Параул (47), обр. 476	1320—1347				5000	2,6
Капчугай (26), обр. 37	1335—1346,9				4600—5200	2,6

Примечания. 1. Класс и стадия «метаморфизма» ОВ для образца из скважины Капчугай отложений и палеоглубин с остальными образцами пород из этой структуры.

СХБ-100

2. Битумоидный коэффициент  $\beta = \frac{C_{орг}}{C_{орг} \cdot 1,33}$ , где 1,33—переходный коэффициент от

От редактора: К сожалению, авторы не учли нецелесообразность перехода от  $C_{орг}$  в ОВ зависит, во-первых, от фациального типа ОВ, а во-вторых, от степени коэффициента неразумно (вносится искажение).

кент — Гелли-Параул. Глубина отбора образцов колеблется от 334 до 1346,9 м. Все отложения испытали палеопогружение на глубину от 3500 до 5200 м. В породах содержится ОВ класса сапропелито-гумитов, «метаморфизованное» до стадий от жирной до полуантрацитовой. Содержание  $C_{орг}$  колеблется от 0,46 до 1,86%.

Показатели пористости исследованных пород небольшие, но несколько выше, чем в образцах из однотипных отложений Северного Кавказа.

В шлифе породы из скв. 34 (Карабудахкент) обнаружены редкие поры выщелачивания и микротрещины. В образцах из скв. 34 и 35 (Карабудахкент) очень низкие величины  $P_0$  (0,5—1,2).

Из недробленных пород извлечено от 33,3 до 66,1% от ХБ.

Предварительное суждение о природе битумоида можно сделать на основании сравнения отношений  $X_{Бнд}/X_{Бд}$  и  $P_0/P_3$  и таким образом проследить наличие или отсутствие соответствия между распределением битумоида в породе и характером распределения пор.

Таблица 1  
и меловых отложений Северного Кавказа и Дагестана

Пористость, %	Содержание нерастворимого в HCl остатка, %	$C_{орг}$ , %	$\beta$	Углетипологическая характеристика ОВ пород		Коллекция		
				класс ОВ	степень «метаморфизма»			
$P_{общ}$	$P_0$	$P_3$						
34,6	31,7	2,9	86,2	2,30	1,8	Сапропелит	Б	С. Г. Неручева
37,5	31,2	6,3	72,7	1,00	2,5	»	Б	
17,5	15,5	2,0	74,0	0,65	1,9	»	Б	
23,3	19,3	4,0	88,0	2,20	1,3	Сапропелито-гумит	Б	
12,7	10,0	2,7	73,2	0,83	10,2	Сапропелит	Г <sub>2</sub> —Ж	С. Н. Белецкой
17,7	15,7	2,0	79,3	0,74	17,5	»	Г <sub>2</sub> —Ж	
16,5	15,2	1,3	82,1	1,00	10,3	»	Г <sub>2</sub> —Ж	
20,6	14,0	6,6	82,4	0,88	13,7	»	К	
13,6	11,0	2,6	84,8	1,55	10,1	»	ОС	
13,5	10,9	2,6	90,0	0,94	3,8	Гумито-сапропелит	Г <sub>2</sub> —Ж	
4,7	1,3	3,4	85,0	1,30	4,2	Сапропелито-гумит	Ж	
5,3	1,5	3,8	97,1	5,32	1,0	»	Ж	
2,6	0,4	2,2	83,1	1,11	2,0	»	Ж—К	
8,3	7,8	0,5	86,6	0,46	4,4	»	К	
7,5	6,3	1,2	84,8	1,00	3,7	»	Т—ПА	В. Н. Петрова
6,2	1,5	4,7	18,0	1,86	7,6	»	Т—ПА	

установлена сугубо ориентировочно по сходству фациальных условий осадконакопления, истории содержания  $C_{орг}$  к содержанию ОВ.

точных аналитических данных о содержании  $C_{орг}$  к содержанию ОВ. Как известно, содержание его катагенетической измененности. Поэтому ориентироваться на какой-либо один переходный

Максимальные отклонения в величинах  $P_0/P_3$  и  $X_{Бнд}/X_{Бд}$  наблюдаются для тех образцов пород, где обнаружены поры выщелачивания и микротрещины (например, Карабудахкент, скв. 34) и показатели пористости для которых вследствие этого являются сугубо ориентировочными. Кроме того, нужно отметить, что из всей рассматриваемой коллекции только в породах из Краснодарской скважины наблюдались нитевидные включения ОВ, расположенные вдоль напластования. Экстракция хлороформом сопровождалась незначительным расслаиванием этих пород вдоль по слоистости, что могло привести к частичному попаданию битумоида из труднодоступных участков в битумоид  $X_{Бнд}$  и несколько завысить величину отношений  $X_{Бнд}/X_{Бд}$ .

Тем не менее, как правило, величины  $P_0/P_3$  и  $X_{Бнд}/X_{Бд}$  большинства образцов пород одного порядка: выявляется определенная зависимость между показателями пористости и экстракции (табл. 2), что свидетельствует о сингенетичности битумоидов в целом.

Наблюдаемое небольшое превышение  $P_0/P_3$  над  $X_{Бнд}/X_{Бд}$  для ряда образцов (например, из скважин Дивненской, К-103 и К-26, Отказненской, Карабудахкент, 34) может указывать на возможную остаточность

битумоида открытых пор, их равенство — на сингенетичность битумоида (скважины Ново-Алексеевская, Митрофановская), а в остальных породах, где  $\frac{\Pi_o}{\Pi_3} < \frac{XB_{нд}}{XB_d}$  — на возможное обогащение битумоидом открытых пор (образцы из скважин Краснодарской, Капчугай).

Таблица 2

Сравнение показателей пористости и экстракции

$\frac{\Pi_o}{\Pi_{общ}} \cdot 100$	$\frac{XB_{нд}}{XB} \cdot 100$	$\frac{\Pi_o}{\Pi_3}$	$\frac{XB_{нд}}{XB_d}$
97,1—78,8	74,7 (11)*	15,0—7,8	5,1 (6)
28,3—15,4	39,4 (5)	5,2—3,7	3,2 (5)
		0,4—0,2	0,8 (5)

\* В скобках — число опытов.

Более полное представление о природе битумоида может дать сравнение экстрактов  $XB_{нд}$  и  $XB_d$ , причем различия битумоидов открытых пор и труднодоступных участков нагляднее выявляются при пересчете состава в граммах на килограмм породы (табл. 3). В случае сингенетичности битумоида и при условии его равномерного распределения в породе состав битумоидов  $XB_{нд}$  и  $XB_d$  должен быть одинаковым и должно соблюдаться равенство отношений  $\frac{XB_{нд}}{XB_d}, \frac{УВ_{нд}, \varepsilon}{УВ_d, \varepsilon}, \frac{Асф_{нд}, \varepsilon}{Асф_d, \varepsilon}$  и т. п.<sup>1</sup>

Полагая, что битумоид из труднодоступных участков ближе по составу к сингенетичному, можно охарактеризовать генетическую природу битумоида открытых пор и всего битумоида в целом и путем простого расчета по наименее подвижным асфальтовым или асфальто-смолистым компонентам определить недостающее или избыточное количество подвижных углеводородных компонентов в открытых порах.

По соотношению всех показателей (табл. 4) с учетом состава битумоидов  $XB_{нд}$  и  $XB_d$  (см. табл. 3) исследованные породы были распределены на четыре группы:

- |   |  |
|---|--|
| I. $\frac{\Pi_o}{\Pi_3} > \frac{XB_{нд}}{XB_d} \approx \frac{УВ_{нд}, \varepsilon}{УВ_d, \varepsilon}$ при $\frac{УВ_{нд}, \%}{УВ_d, \%} \leq 1$            | Скважины Дивненская (К-103, К-26), Карабудахкент (35)    |
| II. $\frac{\Pi_o}{\Pi_3} > \frac{УВ_{нд}, \varepsilon}{УВ_d, \varepsilon} > \frac{XB_{нд}}{XB_d}$ при $\frac{УВ_{нд}, \%}{УВ_d, \%} > 1$                    | Скважины Карабудахкент (34), Отказненская                |
| III. $\frac{\Pi_o}{\Pi_3} \approx \frac{XB_{нд}}{XB_d} \approx \frac{УВ_{нд}, \varepsilon}{УВ_d, \varepsilon}$ при $\frac{УВ_{нд}, \%}{УВ_d, \%} \approx 1$ | Скважины Ново-Алексеевская, Митрофановская, Гелли-Параул |
| IV. $\frac{УВ_{нд}, \varepsilon}{УВ_d, \varepsilon} > \frac{XB_{нд}}{XB_d} > \frac{\Pi_o}{\Pi_3}$ при $\frac{УВ_{нд}, \%}{УВ_d, \%} \gg 1$                  | Скважины Краснодарская, Южно-Советская, Капчугай         |

Соотношение показателей, характерное для I группы, означает, что открытые поры обеднены битумоидом и в основном за счет углеводородных компонентов. Действительно, в образце из скважины Дивненской (К-103) битумоид  $XB_{нд}$  содержит вдвое меньше УВ, чем битумоид  $XB_d$  (19 и 37,7% соответственно). Довольно низкое отношение  $\frac{Me + Nn}{Ar} = 3,5$

в  $XB_{нд}$  по сравнению с битумоидом  $XB_d$ , где  $\frac{Me + Nn}{Ar} = 6$ , свидетельствует

<sup>1</sup> УВ — метаново-нафтеновые и ароматические углеводороды, Асф — асфальтены.

Таблица 3

## Состав битумоида из недробленных и дробленных пород Северного Кавказа и Дагестана

Скважина, № обр. или глубина	Характер экстракта	Выход, %	Состав битумоида, %					Состав битумоида, г/кг породы			Элементный состав битумоида, %		Содержание свободной серы в битумоиде, %	% ХБ <sub>нд</sub> от ХБ
			Ме+Нп	Аг	УВ	смолы	асфальтены	УВ	смолы	асфальтены	С	Н		
Дивненская (К-103), 308—316 м	ХБ <sub>нд</sub>	0,044	14,8	4,2	19,0	69,4	11,6	0,0834	0,3056	0,0510	79,12	10,68	0,020	78,6
	ХБ <sub>д</sub>	0,012	32,3	5,4	37,7	52,1	10,2	0,0453	0,0625	0,0122	79,38	11,22	0,004	
	ХБ	0,056	18,6	4,4	23,0	65,7	11,3	0,1287	0,3681	0,0632	79,19	10,81	0,024	
Дивненская (К-26), 730—736 м	ХБ <sub>нд</sub>	0,025	14,6	5,0	19,6	61,5	18,9	0,0491	0,1537	0,0472	75,55	11,09	0,002	75,7
	ХБ <sub>д</sub>	0,008	17,0	4,5	21,5	64,0	14,5	0,0172	0,0512	0,0116	78,00	11,59	Следы	
	ХБ	0,033	15,2	4,9	20,1	62,1	17,8	0,0663	0,2049	0,0588	76,15	11,21	—	
Та же, 754—760 м	ХБ <sub>нд</sub>	0,012	19,6	6,6	26,2	59,0	14,8	0,0314	0,0708	0,0178	75,31	10,43	0,012	75,0
	ХБ <sub>д</sub>	0,004	19,6	4,4	24,0	64,0	12,0	0,0095	0,0256	0,0048	77,20	11,80	0,002	
	ХБ	0,016	19,6	6,0	25,6	60,3	14,1	0,0410	0,0964	0,0226	75,88	10,83	0,014	
Отказненская (1-Р)	ХБ <sub>нд</sub>	0,028	16,2	7,0	23,2	61,1	15,7	0,0650	0,1711	0,0439	76,89	10,65	0,002	73,7
	ХБ <sub>д</sub>	0,010	9,1	4,4	13,5	72,0	14,5	0,0135	0,0720	0,0145	78,75	10,60	0,001	
	ХБ	0,038	14,4	6,3	20,7	64,0	15,3	0,0785	0,2431	0,0584	77,35	10,62	0,003	
	ХБ „А“	0,027	17,8	10,4	28,2	68,4	3,4	0,0762	0,1848	0,0090	81,51	10,54	—	
Краснодарская (1-Р), обр. 13	ХБ <sub>нд</sub>	0,093	43,4	14,3	57,7	37,1	5,2	0,5369	0,3451	0,0480	85,57	11,25	0,002	82,2
	ХБ <sub>д</sub>	0,020	6,0	4,0	10,0	49,3	40,7	0,0200	0,0986	0,0814	82,07	8,56	Следы	
	ХБ	0,113	36,8	12,5	49,3	39,2	11,5	0,5569	0,4437	0,1294	84,95	10,77	—	
	ХБ „А“	0,093	38,5	18,1	56,6	36,4	7,0	0,5250	0,3370	0,0650	85,92	10,92	—	
Та же, обр. 14	ХБ	0,153	47,2	14,4	61,6	34,0	4,4	0,9430	0,5200	0,0670	81,77	11,59	Кристаллы серы	89,0
	ХБ <sub>д</sub>	0,019	33,1	11,6	44,7	44,5	10,8	0,0850	0,0840	0,0210	80,47	11,54	—	
	ХБ	0,172	45,7	14,1	59,8	35,1	5,1	1,0280	0,6040	0,0880	84,63	11,57	—	
	ХБ „А“	0,136	46,0	13,6	59,6	37,8	2,6	0,8110	0,5140	0,0350	84,68	12,10	—	

Таблица 3 (продолжение)

Скважина, № обр. или глубина	Характер экстракта	Выход, %	Состав битумоида, %					Состав битумоида, г/кг породы			Элементный состав битумоида, %		Содержание свободной серы в битумоиде, %	% ХБ <sub>нд</sub> от ХБ
			Me+Np	Ag	УВ	смолы	асфальтены	УВ	смолы	асфальтены	С	Н		
Краснодарская (1-Р) обр. 15	ХБ <sub>нд</sub>	0,123	58,2	6,3	64,5	31,3	4,2	0,7930	0,3850	0,0520	81,65	12,75	0,095	89,8
	ХБ <sub>д</sub>	0,014	30,7	8,6	39,3	49,3	11,4	0,0550	0,0390	0,0160	78,80	11,96	0,003	
	ХБ	0,137	55,3	6,6	61,9	33,2	4,9	0,8480	0,4540	0,0680	81,31	12,70	0,098	
	ХБ <sub>нд</sub> , А <sup>с</sup>	0,137	58,3	5,3	63,6	34,3	2,1	0,8720	0,4700	0,0280	85,56	12,73	—	
Та же обр. 16	ХБ <sub>нд</sub>	0,133	60,9	7,4	68,3	29,6	2,1	0,9080	0,3940	0,0280	84,68	12,94	0,090	83,2
	ХБ <sub>д</sub>	0,027	17,4	6,7	24,1	63,3	12,6	0,0650	0,1710	0,0340	79,65	11,18	0,006	
	ХБ	0,160	53,6	7,2	60,8	35,3	3,9	0,9730	0,5650	0,0620	83,82	12,62	0,096	
	ХБ <sub>нд</sub> , А <sup>с</sup>	0,140	60,7	10,4	71,1	28,9	—	0,9960	0,4040	—	85,93	13,16	0,085	
Та же, обр. 17	ХБ <sub>нд</sub> *	0,197	71,7	7,0	78,7	17,3	4,0	1,5500	0,3410	0,0790	83,57	12,71	Кристаллы серы	94,2
	ХБ <sub>д</sub>	0,012	25,0	5,0	30,0	56,7	13,3	0,0360	0,0680	0,0160	78,02	11,51	—	
	ХБ	0,209	69,6	6,8	75,9	19,6	4,5	1,5860	0,4090	0,0950	83,20	12,63	—	
	ХБ <sub>нд</sub> , А <sup>с</sup>	0,170	68,3	9,5	77,8	22,2	—	1,3220	0,3780	—	86,06	13,20	0,060	
Ново-Алексеевская (3), обр. 5	ХБ <sub>нд</sub>	0,014	11,4	12,2	23,6	56,4	20,0	0,0330	0,0790	0,0280	73,29	8,60	0,001	29,2
	ХБ <sub>д</sub>	0,034	6,2	22,9	29,1	28,5	42,4	0,0990	0,0970	0,1440	85,11	7,97	Следы	
	ХБ	0,048	7,7	19,8	27,5	36,7	35,8	0,1320	0,1760	0,1720	81,50	8,25	—	
	ХБ <sub>нд</sub> , А <sup>с</sup>	0,038	—	—	—	—	29,5	—	—	—	83,16	8,72	—	
Южно-Советская (18), обр. 2	ХБ <sub>нд</sub> *	0,034	36,2	24,4	60,6	27,4	12,0	0,2060	0,0930	0,0410	80,32	10,30	—	47,2
	ХБ <sub>д</sub>	0,038	10,8	7,1	17,9	38,5	43,6	0,0680	0,1460	0,1660	80,91	8,23	—	
	ХБ	0,072	22,8	15,3	38,1	33,2	28,7	0,2740	0,2390	0,2070	80,60	9,17	—	
	ХБ <sub>нд</sub> , А <sup>с</sup>	0,068	25,3	14,2	39,5	33,5	27,0	0,2690	0,2280	0,1830	85,70	9,10	—	
Митрофановская (4), обр. 10	ХБ <sub>нд</sub>	0,012	17,5	6,7	24,2	48,3	27,5	0,0290	0,0580	0,0330	76,88	10,17	0,008	17,9
	ХБ <sub>д</sub>	0,055	3,8	11,1	14,9	27,3	57,8	0,0820	0,1500	0,3180	84,34	6,89	Следы	
	ХБ	0,067	6,3	10,3	16,6	31,0	52,4	0,1110	0,2080	0,3510	83,10	7,50	—	
	ХБ <sub>нд</sub> , А <sup>с</sup>	0,095	5,1	5,8	10,9	34,8	54,3	0,1030	0,3310	0,5160	86,06	7,01	—	

Таблица 3 (окончание)

Скважина, № обр. или глубина	Характер экстракта	Выход, %	Состав битумоида, %					Состав битумоида, г/кг породы			Элементный состав битумоида, %		Содержание свободной серы в битумоиде, %	% ХБ <sub>нд</sub> от ХБ
			Me+Np	Ag	УВ	смолы	асфальтены	УВ	смолы	асфальтены	С	Н		
Карабудахкент (34) обр. 382	ХБ <sub>нд</sub> *	0,014	36,4	6,4	42,8	45,0	12,2	0,0600	0,0630	0,0170	77,71	11,25	0,004	46,6
	ХБ <sub>д</sub>	0,016	21,2	9,4	30,6	46,3	23,1	0,0490	0,0740	0,0370	80,93	10,02	Следы	
	ХБ	0,030	28,3	8,0	36,3	45,7	18,0	0,1090	0,1370	0,0540	79,70	10,66	—	
	ХБ <sub>нд</sub> , А <sup>с</sup>	0,026	26,9	11,2	33,1	41,6	20,3	0,0390	0,1080	0,0530	83,68	10,49	—	
Карабудахкент (35), обр. 73	ХБ <sub>нд</sub> *	0,009	22,2	11,1	33,3	45,6	21,1	0,0300	0,0410	0,0190	76,50	9,95	—	33,3
	ХБ <sub>д</sub>	0,018	23,9	14,4	33,3	40,6	21,1	0,0690	0,0730	0,0380	79,06	10,00	—	
	ХБ	0,027	23,4	13,3	36,7	42,2	21,1	0,0990	0,1140	0,0570	78,15	10,00	—	
	ХБ <sub>нд</sub> , А <sup>с</sup>	0,029	22,8	13,8	36,6	44,8	18,6	0,1060	0,1300	0,0540	79,31	9,93	—	
Гелли-Параул (47), обр. 476	ХБ <sub>нд</sub>	0,018	15,6	8,9	24,5	41,1	34,4	0,0440	0,0740	0,0620	66,46	7,95	0,001	36,7
	ХБ <sub>д</sub>	0,031	8,4	11,9	20,3	28,7	51,0	0,0630	0,0390	0,1580	80,71	7,45	Следы	
	ХБ	0,049	11,0	10,8	21,8	33,3	44,9	0,1070	0,1630	0,2200	75,51	7,55	—	
Капчугай (26), обр. 37	ХБ <sub>нд</sub> *	0,125	54,6	19,8	74,4	21,0	4,6	0,9310	0,2620	0,0570	85,25	11,92	0,002	66,1
	ХБ <sub>д</sub>	0,034	23,0	12,6	35,6	41,1	23,3	0,2280	0,2630	0,1490	85,27	9,33	0,002	
	ХБ	0,189	43,9	17,4	61,3	27,8	10,9	1,1590	0,5250	0,2060	85,25	11,05	0,004	
	ХБ <sub>нд</sub> , А <sup>с</sup>	0,205	—	—	—	—	—	—	—	—	84,80	11,06	0,006	

\* Битумонд раскислялся на легкую подвижную часть и твердый осадок.

о том, что потеря УВ из открытых пор произошла в основном за счет метаново-нафтеновых компонентов и составляет 18,8% от суммарного хлороформного экстракта. Битумоид классифицируется как сингенетичный остаточный в открытых порях.

В гораздо меньшей степени фиксируется остаточность битумоида открытых пор в образцах 730 и 754 из скважины Дивненской (К-26) и в образце из скважины 35 (Карабудахкент). Подсчитанные потери УВ из открытых пор небольшие (6; 2,5 и 2,5% соответственно) и о битумоиде последних двух пород можно говорить как о сингенетичном со следами остаточности в открытых порях.

Соотношение показателей II группы пород указывает на повышенное содержание углеводородных компонентов в открытых порях при недостатке в них битумоида.

В битумоиде ХБ<sub>нд</sub> пород из скважин Отказненской и Карабудахкент (34) приблизительно в 1,5 раза больше УВ, а соотношение  $\frac{Me+Nn}{Ag}$  в экстрактах свидетельствует, что в основном обогащение открытых пор происходило за счет перераспределения подвижных компонентов между порами.

Избыток углеводородов в открытых порях составляет 6,4 и 12,3% от ХБ соответственно. Нужно учесть, что показатели пористости этих пород ориентировочные вследствие наличия в породах пор выщелачивания и микротрещин. Тем не менее, слишком большая разница в показателях пористости и экстракции для образца скважины Карабудахкент (34) и остаточность битумоида из скважины Отказненской, зафиксированная при экстракции битумоида сжатым газом (Белецкая и др., 1971), позволяет охарактеризовать битумоид этих пород как сингенетичный перераспределенный, возможно, остаточный.

III группа пород. Равенство всех показателей должно свидетельствовать о сингенетичности битумоида. Из трех пород, вошедших в эту группу, битумоид образца из скважины Гелли-Параул ближе всех по составу к сингенетичному, но и здесь заметно небольшое перераспределение подвижных, в основном метаново-нафтеновых УВ между порами ( $\frac{Me+Nn}{Ag}$  в ХБ<sub>нд</sub> — 1,8, в ХБ<sub>д</sub> — 0,7).

Битумоид открытых пор образца из скважины Ново-Алексеевской несколько обеднен УВ ( $УВ_{нд}, \% / УВ_{д}, \% = 0,8$ ), а из скважины Митрофановской — обогащен ими ( $УВ_{нд}, \% / УВ_{д}, \% = 1,6$ ).

Подсчет по сумме асфальтово-смолистых компонентов показывает, что в открытых порях образца из скважины Ново-Алексеевской недостает около 2,3% УВ, а в образце из скважины Митрофановской наблюдается избыток ~ 1,9% УВ от ХБ. На примере этой группы пород наглядно видно, что битумоид из труднодоступных участков породы участвует в процессе перераспределения.

В целом же, нам кажется, что в случае столь небольших расхождений битумоид можно считать сингенетичным. Нужно только учитывать, что мы улавливаем состояние миграционных процессов на конкретном участке породы после последней перестройки поровой системы.

Соотношение показателей IV группы свидетельствует о превышении доли битумоида, извлеченного из открытых пор породы, над долей самих открытых пор, причем открытые поры содержат повышенное по сравнению с труднодоступными участками породы количество УВ. В эту группу вошли образцы из скважин Краснодарской, Южно-Советской и Капчугай. В открытых порях всех пород наблюдается значительный избыток УВ ( $УВ_{нд}, \% / УВ_{д}, \%$  колеблется от 1,4 до 5,8). Отношение  $\frac{Me+Nn}{Ag}$

в битумоидах ХБ<sub>нд</sub> и ХБ<sub>д</sub> свидетельствует о наличии перераспределения

между порами метаново-нафтеновых УВ. Избыток подвижных УВ в открытых порах образцов из скважин Южно-Советской и Капчугай составляет 24,6 и 37,4% от ХБ соответственно по сумме асфальтово-смолистых компонентов, для образцов из скважины Краснодарской — колеблется от 27,2 до 65,6% от ХБ.

В газовых экстрактах из краснодарских пород (Белецкая и др., 1971) также был зафиксирован избыток УВ в открытых порах, но он не превышал 29% от ХБ. По-видимому, реальная величина избытка УВ для этих пород где-то между данными по газовым и хлороформным экстрактам.

Выделенные Н. Б. Вассоевичем (Вассоевич, Абрамсон, 1964) в самостоятельную категорию паравтохтонные битумоиды неоднократно обсуждались в литературе (Успенский, 1964; Неручев, 1969), но, к сожалению, какие-либо количественные характеристики, позволяющие определить границу между перераспределенным (паравтохтонным) и эпигенетичным битумоидом, отсутствуют. Учитывая результаты экстракции битумоидов сжатым газом из краснодарских пород, мы сочли возможным все битумоиды этой группы охарактеризовать как сингенетичные перераспределенные (паравтохтонные).

Интересно отметить, что в ряде случаев хлороформный экстракт из недробленной породы расслаивался на легкую подвижную маслянистую часть и твердый черный осадок в виде отдельных частиц, при полной однородности битумоида из труднодоступных участков. Это явление наблюдалось только в битумоидах пород, содержащих высокометаморфизованное ОВ, независимо от его генетического класса, причем для сапропелитов на отощенно-спекающейся стадии метаморфизма, а для сапропелито-гумитов — начиная с жирной стадии. Явление расслаивания битумоида уже отмечалось ранее и свидетельствует о том, что асфальтовые компоненты на высоких стадиях метаморфизма ОВ теряют способность растворяться как в масляно-смолистых компонентах, так и в растворителях и переходят, по-видимому, в нерастворимый остаток.

Метод последовательной экстракции показал, что явление это в первую очередь связано с открытыми порами породы.

Из табл. 4 видно, что распределение асфальтовых компонентов в породе, выраженное отношением  $\frac{\text{Асф}_{\text{нд}, \text{г}}}{\text{Асф}_{\text{д}, \text{г}}}$ , для пород с высокометаморфизованным ОВ значительно отличается от  $\frac{\text{ХБ}_{\text{нд}}}{\text{ХБ}_{\text{д}}}$ , а поэтому подсчет недостатка или избытка углеводородов в открытых порах этих пород только по асфальтовым компонентам будет неверным. Большая близость отношений  $\frac{(\text{См} + \text{Асф})_{\text{нд}, \text{г}}}{(\text{См} + \text{Асф})_{\text{д}, \text{г}}}$  и  $\frac{\text{ХБ}_{\text{нд}}}{\text{ХБ}_{\text{д}}}$  позволила проводить подсчеты для таких пород по сумме асфальтово-смолистых компонентов. Тем не менее для пород из скважин Краснодарской (образ. 16 и 17) и Капчугай отличие этих показателей в 2—3 раза привело к некоторому завышению вычисленного избытка УВ в открытых порах. Если бы для этих пород наблюдалось равенство  $\frac{\text{Асф}_{\text{нд}, \text{г}}}{\text{Асф}_{\text{д}, \text{г}}} = \frac{\text{ХБ}_{\text{нд}}}{\text{ХБ}_{\text{д}}}$ ,

то избыток УВ составлял бы 37, 47 и 25% соответственно, вместо 48, 65 и 37%, рассчитанных по асфальтово-смолистым компонентам.

Таким образом, метод последовательной экстракции позволяет с достаточной уверенностью выявить сингенетичность битумоида вмещающей породе, а в случае остаточности открытых пор породы или избытка в них подвижных УВ — дать им ориентировочную количественную оценку.

При сравнении битумоидов из труднодоступных участков однотипных пород (например, группы пород из скважин Карабудахкент, Капчугай, Ново-Алексеевской, Митрофановской, Южно-Советской или обр. 14—17 скважины Краснодарской) выявляется близость их состава для каждой группы пород при большом разнообразии состава битумоида открытых пор. Это является достаточно убедительным подтвержде-

Соотношения различных аналитических показателей

Скважина, № обр. или глубина	$\frac{P_o}{P_3}$	$\frac{ХБ_{нд}}{ХБ_d}$	$\frac{УВ_{нд}, \text{ г}}{УВ_d, \text{ г}}$	$\frac{УВ_{нд}, \%}{УВ_d, \%}$	$\frac{Асф_{нд}, \text{ г}}{Асф_d, \text{ г}}$	$\frac{(См^* + Асф)_{нд}, \text{ г}}{(См + Асф)_d, \text{ г}}$	$\frac{Me + Np}{Ag}$		Избыток или недостаток УВ в открытых порых, % от ХБ		Характер битумоида
							ХБ <sub>нд</sub>	ХБ <sub>d</sub>	по Асф	по (См + Асф)	
Дивненская (К-103)	11,0	3,7	1,8	0,5	4,2	4,8	3,5	6,0	-18,8	—	Сингенетичный остаточный
Дивненская (К-26), 730 м	5,0	3,1	2,9	0,9	4,1	3,8	2,9	3,8	-6,0	—	» »
Та же, 754 м	7,8	3,0	3,3	1,1	3,7	2,9	3,0	4,5	-2,5	—	Сингенетичный со следами остаточности в открытых порых
Отказненская (1-Р)	4,8	2,8	4,8	1,7	3,0	2,5	2,3	2,1	6,4	—	Сингенетичный перераспределенный, возможно, остаточный
Краснодарская (1-Р), обр. 13	3,7	4,6	26,8	5,8	0,6	2,2	3,0	1,5	—	43,6	Сингенетичный перераспределенный (паравтохтонный)
Та же, обр. 14	7,8	8,0	11,1	1,4	3,2	5,6	3,3	2,9	—	27,2	То же
Та же, обр. 15	4,2—11,7	8,8	14,4	1,6	3,3	5,1	9,2	3,6	—	36,3	» »
Та же, обр. 16	4,2	4,9	14,0	2,8	0,8	2,1	8,3	2,6	—	48,4	» »
Та же, обр. 17	4,2—16,0	16,4	43,0	2,6	4,9	5,0	10,3	5,0	—	65,5	» »
Ново-Алексеевская (3), обр. 5	0,4	0,4	0,3	0,8	0,2	0,4	0,9	0,3	—	-2,3	Сингенетичный
Южно-Советская (18), обр. 2	0,4	0,9	3,0	3,4	0,3	0,4	1,5	1,5	—	24,6	Сингенетичный перераспределенный
Митрофановская (4), обр. 10	0,2	0,2	0,4	1,6	0,1	0,2	2,6	0,3	—	1,9	Сингенетичный
Карабудахкент (34), обр. 382	15,6	0,9	1,2	1,4	0,5	0,7	5,7	2,3	12,3	—	Сингенетичный перераспределенный, остаточный (?)
Карабудахкент (35), обр. 73	5,2	0,5	0,4	0,9	0,5	0,5	2,0	1,7	-2,5	—	Сингенетичный со следами остаточности в открытых порых
Гелли-Параул (47), обр. 476	0,3	0,6	0,7	1,2	0,4	0,6	1,8	0,7	—	1,8	Сингенетичный
Капчугай (26) обр. 37	0,2	2,0	4,1	2,1	0,4	0,8	2,8	1,8	—	37,4	Сингенетичный перераспределенный

\* См—см-л

нием того, что битумоид из труднодоступных участков меньше подвержен всякого рода воздействиям и ближе к сингенетичному.

На примере пород из майкопских отложений, содержащих сапропелевое ОВ, метаморфизованное от буроугольной до отощенно-спекающей стадии, можно видеть различные тенденции в изменении состава битумоида открытых пор и труднодоступных участков.

Если на буроугольной стадии метаморфизма битумоиды  $X_{B_{нд}}$  и  $X_{B_{л}}$  имеют близкий состав, то с глубиной в открытых порах содержание смол и асфальтенов падает с 69 до 17% и с 11—19 до 2—4% соответственно. В труднодоступных участках содержание асфальтенов остается неизменным (10—14%, кроме обр. 13 из Краснодарской скважины), а смол — увеличивается от 49 до 60% и превышает в 1,5—3 раза их содержание в битумоиде  $X_{B_{нд}}$ . Содержание УВ в труднодоступных участках имеет тенденцию к увеличению с глубиной, но в зависимости от степени участия в перераспределении подвижных компонентов в поровой структуре пород их количество колеблется.

Интересно отметить очень низкое содержание ароматических УВ (4—14%) в майкопских отложениях, где общее содержание УВ достигает 76%. По-видимому, это обуславливается чисто сапропелевым типом исходного ОВ. Обращает также на себя внимание тот факт, что на высоких стадиях метаморфизма природа исходного ОВ значительно резче проявляется в соотношении асфальтово-смолистых компонентов битумоида  $X_{B_{л}}$ : в случае сапропелевого ОВ основную роль играют смолистые компоненты (майкопские породы), а в случае сапропелито-гумитового асфальтовые (юрские, меловые отложения).

Кроме того, следует отметить, что при наличии в породе свободной серы основная доля ее извлекалась из открытых пор (см. табл. 3).

Таким образом, сравнительное изучение хлороформных экстрактов из недробленных и дробленных пород Северного Кавказа и Дагестана дало возможность установить следующее:

1) существует определенная зависимость между распределением пор и битумоида в породе;

2) в исследованных породах отсутствуют сингенетичные битумоиды, абсолютно не затронутые процессами миграции и перераспределения наиболее подвижных углеводородных компонентов;

3) описанный метод позволяет дать развернутую генетическую характеристику битумоида для каждого конкретного образца породы без привлечения статистического битуминологического материала по изучаемым отложениям.

#### Л и т е р а т у р а

- Белецкая С. Н., Сырова Г. М. Сравнительное изучение хлороформных экстрактов из недробленных и дробленных пород. — Геология нефти и газа, 1972, № 3.
- Белецкая С. Н., Сырова Г. М., Сергеенок Л. И. Изучение распределения битумоидов в поровой системе майкопских глин Северного Кавказа. — В сб. «Геохимические исследования нефти и газа», № 12, под ред. В. А. Успенского. Л., изд. ВНИГРИ, 1971.
- Вассоевич Н. Б., Абрамсон Б. Я. Критерии для опознания аллохтонных битумоидов в осадочных породах. — В сб. «Геологические исследования на нефть и газ». Изд. ЦНИИТЭ, 1964.
- Жестков Д. К. Опыт исследования битумов в малых навесках. Южно-Сахалинск, 1959.
- Неручев С. Г. Нефтематеринские свиты и миграция нефти. Л., «Недра», 1969.
- Силина Н. П. Методика определения группового состава битумоидов на колонке. Труды ВНИГРИ, вып. 279, 1969, № 10.
- Силина Н. П., Кайданова С. Н. Опыт применения давления и ультразвука при экстракции битумов из пород. — Нефтегазовая геология и геофизика, 1964, № 2.
- Родионова К. Ф. Современное состояние исследований органических веществ осадочных пород. М., «Недра», 1969.
- Успенский В. А. Основы генетической классификации битумов. — Труды ВНИГРИ, вып. 230, 1964.

*П. Н. Куркин, Л. И. Потапова*

## **О НЕКОТОРЫХ ЧЕРТАХ ДИАГЕНЕЗА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОСАДКАХ ЮЖНЫХ МОРЕЙ**

Процесс изменения органического вещества (ОВ) в донных морских осадках, происходящий с момента захоронения исходного материала до стабилизации продуктов его разрушения и синтеза в формирующейся горной породе, чрезвычайно разнообразен. Установление особенностей превращения ОВ в осадках из различных фациальных зон моря, отличающихся к тому же по литологическому составу, позволяет выявить некоторые черты ОВ, определяющиеся его взаимодействием с минеральными компонентами осадков в процессе диагенеза.

В диагенезе осадков Черного моря существенную роль играют процессы образования сульфидов железа. Особенности морфологии возникающих минералов и их распределение, по мнению ряда исследователей (Страхов, 1959; Волков, Остроумов, 1957; Волков, 1961, 1964; Бутузова, 1969), во многом определяются составом и свойствами ОВ в осадках. Тесная связь ОВ с минералами сульфидов железа позволяет исследовать соотношения между ними как с химической стороны процесса, так и в минералогическом аспекте.

Для осадков Каспийского моря характерна довольно высокая карбонатность, незначительно меняющаяся по разрезу отложений и существенно — по площади их распространения. Эта особенность осадков накладывает свои черты на состав и распределение ОВ, преобразующегося в процессе диагенеза (Али-Заде и др., 1967).

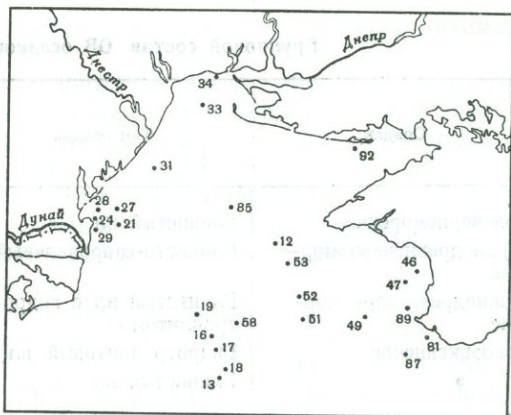
Нами исследованы осадки шельфа и континентального склона Черного моря, отличительной чертой которых является резкая изменчивость литологического состава по разрезу и площади, а также осадки аналогичных фаций Каспийского моря, которым свойственна монотонность в пределах значительной мощности отложений.

Разрез осадков Черного моря начинается в зоне шельфа (фиг. 1) ракушняками, а на континентальном склоне — маломощным прослоем (10—15 см) серых глинистых илов новочерноморского возраста. Их сменяют глинисто-сапропелевые илы зеленоватой и коричневатой окраски, обогащенные ОВ. По мощности они не превышают 50—70 см и соответствуют каламитским или верхнедревнечерноморским осадкам. Ниже по разрезу залегают глинисто-известковые осадки (50—150 см), имеющие темно-серую окраску и полосчатый облик, придаваемый им гидротроилитом. Эти осадки относятся к бугазско-витязевским, или нижнедревнечерноморским, отложениям. Полосчатые илы вниз по разрезу сменяются тонкими глинистыми илами черной окраски, обусловленной высоким содержанием гидротроилита. Этот горизонт соответствует верхней границе новозвксинских отложений, мощность его 10—30 см. Залегающие ниже собственно новозвксинские осадки характеризуются коричневой окраской и большой дисперсностью слагающего их глинистого материала.

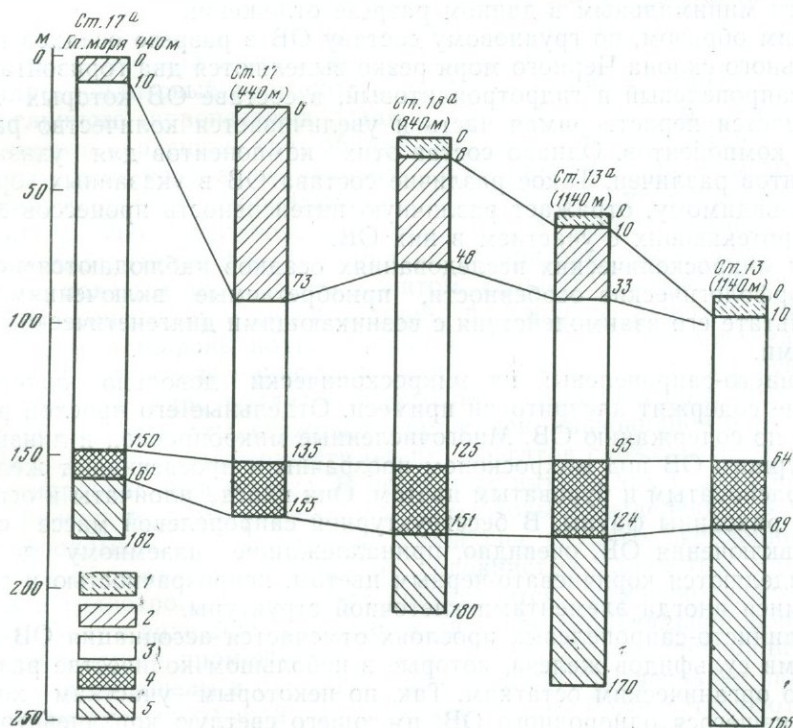
На фиг. 2 показаны литология и мощность отдельных прослоев осадков. В более глубоководной части континентального склона отмечается уменьшение мощности сапропелевого прослоя и серых полосчатых илов и увеличение мощности гидротроилитового горизонта и новоэвксинских осадков.

Различие в литологическом составе осадков и их мощностях сопровождается изменением состава и содержания ОВ. Групповой состав ОВ (табл. 1) довольно специфичен для каждого горизонта, что, по-видимому, отражает не только особенности исходного материала, но и степень его диагенетической преобразованности в осадках.

В глинистых новочерноморских илах содержание гуминовых кислот составляет 12% на ОВ и битумоидов более 6%. На долю нерастворимой части ОВ приходится свыше 60%. В прослоях глинисто-сапропелевых илов количество битумоидов (4,1%) значительно меньше, а содержание гуминовых кислот (13,2%) и углеводов (27,2%) увеличивается. Очевидно, высокое содержание ОВ в илах не способствует его глубокому пре-



Фиг. 1. Схематическая карта расположения станций в северо-западной части Черного моря



Фиг. 2. Схема сопоставления некоторых разрезов осадков континентального склона Черного моря

1 — глинистый ил ( $Q_{IV}^{nh}$ ); 2 — глинисто-сапропелевый ил ( $Q_{IV}^{kl}$ ); 3 — глинистый ил с гидротроилитом ( $Q_{IV}^{bg-vt}$ ); 4 — гидротроилитовый ил ( $Q_{III}^{nev}$ ); 5 — глинистый ил ( $Q_{III}^{nev}$ ).

Групповой состав ОВ осадков Черного моря, %

Осадки	Тип осадка	Количество определений	Битумоиды	Гуминовые кислоты	Углеводы	Нерастворимое ОВ
Новочерноморские	Глинистый ил	9	6,3	12,1	20,9	60,7
Верхнедревнечерноморские	Глинисто-сапропелевый ил	8	4,1	13,2	27,2	55,5
Нижнедревнечерноморские	Глинистый ил с гидротроилитом	31	4,6	12,5	19,9	63,0
Новоэвксинские	Гидротроилитовый ил	6	12,6	11,1	17,7	58,6
»	Глинистый ил	13	4,2	9,3	13,2	73,3

образованию. Возможно также, что различия в составе ОВ указанных слоев обусловлены различиями в исходном органическом материале.

В серых полосчатых илах нижнедревнечерноморских отложений вновь возрастает содержание битумоидов и нерастворимого ОВ. Особым групповым составом ОВ отличается гидротроилитовый горизонт. В нем значительна роль гуминовых кислот (11,1%) и особенно битумоидов (12,6%), а содержание нерастворимого ОВ уменьшается (58,6%). В залегающих ниже новоэвксинских отложениях содержание гуминовых кислот достаточно высокое (9,3%), а содержание битумоидов уменьшается до 4,2%. Содержание углеводов в осадках составляет 13,2%, что является минимальным в данном разрезе отложений.

Таким образом, по групповому составу ОВ в разрезе осадков континентального склона Черного моря резко выделяются два горизонта: глинисто-сапропелевый и гидротроилитовый, в составе ОВ которых резко уменьшается нерастворимая часть и увеличивается количество растворимых компонентов. Однако состав этих компонентов для указанных горизонтов различен. Такое различие состава ОВ в указанных горизонтах, по-видимому, отражает различную интенсивность процессов диагенеза, протекающих с участием в них ОВ.

При микроскопических исследованиях осадков наблюдаются некоторые морфологические особенности, приобретаемые включениями ОВ, в результате его взаимодействия с возникающими диагенетическими минералами.

Глинисто-сапропелевый ил микроскопически довольно однороден, почти не содержит алевритовой примеси. Отдельные его прослои различаются по содержанию ОВ. Многочисленные микропрослои и линзы бесструктурного ОВ под микроскопом прозрачны и просвечивают желтоватым, красноватым и буроватым цветом. Они иногда плейчатые и огибают мелкие раковины фауны. В бесструктурной сапропелевой массе содержатся включения ОВ, очевидно, принадлежащие наземному детриту. Они выделяются коричневато-черным цветом, непрозрачностью и сохранившимися иногда элементами клеточной структуры.

В глинисто-сапропелевых прослоях отмечается ассоциация ОВ с минералами сульфидов железа, которые в небольшом количестве развиваются по органическим остаткам. Так, по некоторым участкам хорошо разложившегося однородного ОВ, имеющего светлую коричневато-желтую окраску и нечеткие контуры, избирательно развивается гидротроилит в виде тонкодисперсных включений. В меньшей степени этот процесс затрагивает участки слабо разложившегося ОВ с более темной окраской и четкими контурами. И почти не наблюдается ассоциация сульфидов железа с органическими включениями черной окраски, непро-

зрачными, очевидно, принадлежащими органическому детриту наземного происхождения.

В тонкослоистых илах, которым свойственно чередование глинистых и известковистых микропрослоев с различным содержанием ОВ, развитие глобул гидротроилита по центральным частям слоев бесструктурного ОВ идет более интенсивно. Очевидно, для процесса новообразования сульфидов железа необходимо не только присутствие ОВ, но и определенное соотношение с минеральными компонентами осадков.

В участках, наиболее обогащенных ОВ, которое пропитывает всю массу осадка, количество сульфидов железа незначительно. Зато в этих прослоях появляются органические образования в виде линзовидных включений черного непрозрачного вещества. Эти образования имеют резкие четкие контуры, иногда нарушающие структурные элементы осадка. В отличие от всех других форм ОВ эти включения не замещаются гидротроилитом.

В подошве глинисто-сапропелевого ила в составе ОВ отмечается более высокое содержание включений, принадлежащих наземному растительному детриту. В этом прослое гидротроилит частично развивается даже по включениям наземной органики. Если гидротроилит обнаруживается в участках скопления ОВ, то крупные агрегаты пирита отмечаются преимущественно в участках осадка, обедненных ОВ. Возможно, переход гидротроилита в пирит требует дальнейшего окисления и расхода ОВ вплоть до исчезновения микроскопически различимых частиц.

Распределение битумоидов в верхней части разреза имеет неупорядоченный характер. Мелкие включения их разобщены и встречаются довольно редко. В слоистых разностях глинисто-сапропелевых осадков количество и размеры включений увеличиваются, происходит некоторое сгущение включений в отдельных участках осадков.

Гидротроилитовый горизонт, в противоположность описанному прослою глинисто-сапропелевых осадков, сложен глинистым илом, имеющим черную окраску за счет обилия гидротроилита. Ил вязкий во влажном состоянии, со слабым запахом сероводорода, при высыхании — хрупкий, плотный и рассыпающийся на агрегаты. Гидротроилитовый ил состоит из тонкого пелитового материала с небольшой примесью карбонатов и алевроитовой фракции. Редкие алевроитовые зерна представлены кварцем, полевым шпатом, глауконитом, кальцитом и слюдой. Зерна обломочных минералов с краев частично растворены, а остатки раковин моллюсков растворены почти полностью. Небольшая примесь карбонатного материала тонкозернистая и равномерно распределена в осадке.

Включения гидротроилита чрезвычайно многочисленны. Это отдельные глобулы, агрегаты, стяжения удлиненной, линзовидной и неправильной формы. Центральные части одних агрегатов сложены пиритом, других — гидроокислами железа. В некоторых интервалах осадка наблюдается прожилковидная форма гидротроилитовых выделений. В осадках глубоководных частей моря вокруг наиболее крупных скоплений гидротроилита образуются оторочки из волокнистых глинистых минералов.

ОВ в гидротроилитовых илах определяется микроскопически. Оно присутствует в виде довольно редких частичек неправильной формы, как бы заполняющих промежутки между агрегатами гидротроилита. Эти включения окрашены в буроватые цвета, слабо просвечивают по краям, состоят из бесструктурной органической массы. Реже встречаются мелкие включения более светлой желтовато-коричневатой окраски, сохраняющие структуру растительного детрита, но отличающиеся нечеткими контурами и следами интенсивного растворения. Во всех включениях ОВ проявляется значительная изменчивость первоначального материала. Однако нигде в них не отмечается прямая связь с сульфидами железа. Очевидно, ОВ гидротроилитовых илов представляет собой продукты

распада органических соединений, характеризующиеся слабой реакционной способностью, а частично и вновь образованные соединения нейтрального характера, возникшие в результате синтеза осколков органических молекул.

Битумоиды в гидротроилитовых илах имеют неравномерный характер распределения. Они представлены редкими, но относительно крупными (до 0,5 мм) включениями округлой, изометричной и неправильной формы, с чрезвычайно расплывчатыми очертаниями и интенсивной люминесценцией. Битумоидам гидротроилитовых горизонтов свойственна более высокая восстановленность, чем битумоидам других осадков (табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав хлороформенного битумоида осадков Черного моря, %

Осадки	Тип осадка	Количество определений	C	H	N+O+S	$\frac{C+H}{N+O+S}$	C/H
Новочерноморские	Глинистый ил	3	72,37	10,77	16,86	4,9	6,7
Верхнедревнечерноморские	Глинисто-сапропелевый ил	3	73,10	11,59	15,31	6,3	5,5
Нижнедревнечерноморские	Глинистый ил с гидротроилитом	5	74,18	11,43	14,37	5,9	6,5
Новозвксинские	Гидротроилитовый ил	2	73,21	10,53	16,26	5,1	6,9
»	Глинистый ил	7	68,58	10,17	21,25	3,7	6,7

Изменение состава ОВ в гидротроилитовых илах, несомненно, связано с процессом интенсивного образования сульфидов железа. Однако не исключено, что обогащение илов восстановленными компонентами битумоидов происходит в результате остаточного накопления липидов, унаследованных от ОВ, преобразующегося при диагенезе осадков.

Сопоставление полученных наблюдений по двум горизонтам показывает, что для глинисто-сапропелевых илов, отличающихся повышенной концентрацией ОВ, характерно сравнительно слабое развитие процесса образования сульфидов железа. В них проявляется самая начальная стадия этого процесса, на которой еще сохранена ассоциация ОВ и образующихся по нему минералов. При этом устанавливается даже избирательное развитие сульфидов железа по органическим включениям различной природы.

В гидротроилитовых горизонтах, наоборот, фиксируется конечная стадия процесса образования сульфидов железа, связанная с почти полным разрушением ОВ. Здесь отсутствует основная масса исходного органического материала и сохраняются лишь не израсходованные на реакцию компоненты нейтрального характера. При явном дефиците ОВ имеет место избыток сульфидов железа, что приводит к прекращению реакции редукции.

Процесс взаимодействия органической и минеральной масс осадка, приводящий к образованию сульфидов железа, сопровождается разрушением ОВ и изменением его группового состава. Происходит увеличение содержания гуминовых кислот, очевидно, в значительной мере за счет их новообразования. Отмечается также увеличение содержания битумоидов, главным образом их восстановленных нейтральных компонентов, возможно, за счет их остаточного накопления.

Некоторые новые черты в изменении ОВ проявлены в осадках шельфа и континентального склона Каспийского моря в связи с развитием

процесса диагенетического карбонатообразования. Осадки западного и восточного побережий Каспийского моря довольно резко различаются по содержанию карбонатов. Если на восточном шельфе отлагаются хемогенные карбонатные илы, то в пределах западного шельфа развиты слабокарбонатные песчаные, алевритовые и глинистые осадки. Они соответствуют новокаспийскому и хвалынскому ярусам четвертичной системы, а также современным отложениям. Карбонатность новокаспийских осадков западного шельфа составляет 30—40%, уменьшаясь в отложениях хвалынского яруса до 20—30%.

С переходом от зоны западного шельфа к континентальному склону и глубоководной котловине моря в разрезе осадков растет содержание пелитовой фракции и хемогенного карбоната. В глубоководных впадинах Среднего и Южного Каспия современные и новокаспийские осадки представлены тонкодисперсными диатомовыми глинисто-карбонатными илами. В осадках восточной части моря карбонатность возрастает до 40—80% (Бруевич, 1946).

Выпадение диагенетического карбоната происходит уже в самых верхних горизонтах донных отложений. В поверхностном слое осадков мощностью 5 см наблюдается частичное растворение обломочного материала и образование вокруг обломочных зерен крустификационных кальцитовых каемок. Иногда кальцит почти полностью замещает обломки минералов и горных пород. Основной глинисто-карбонатный материал осадков представляет собой однородную тонкодисперсную массу с микрозернистой структурой. Тончайшие включения карбонатов разобщены и относительно равномерно распределены в осадке. С глубины примерно 5 м в осадке отмечаются конкреционные и оолитоподобные стяжения карбонатов (1—1,5 мм), сложенные криптозернистым кальцитом. Количество их заметно возрастает в интервале 5—15 м, благодаря чему основная глинисто-карбонатная масса осадков приобретает пятнистую и сугстовую текстуру.

На глубине 15—20 м в осадках западного шельфа Каспийского моря определяются хорошо образованные кристаллы кальцита ромбической формы. Количество их также постепенно увеличивается вниз по разрезу осадков, а в интервале 80—100 м в разрезе отложений участками присутствует кристаллический кальцитовый цемент базального или порового типа.

Отмечено, что в площадном распространении осадков увеличение карбонатности у восточного побережья моря ведет к заметной их литификации. По разрезу отложений западного шельфа карбонатность осадков существенно не меняется. В диагенезе осадков отмечаются перераспределение карбонатного материала, возникновение стяжений и новых минеральных форм, а также существенное изменение характера залегания кристаллизующихся карбонатов.

С увеличением глубины погружения и развитием процессов диагенеза в осадках происходит изменение группового состава ОВ. В относительно однородной толще осадков сверху вниз по разрезу наблюдается хотя и постепенное, но ясно видимое уменьшение количества нерастворимых компонентов и относительное увеличение в составе ОВ битумоидов, гуминовых кислот и легкогидролизуемых компонентов. В верхней части разреза относительно пониженные содержания этих групп органических соединений обусловлены интенсивным разрушением ОВ. Примерно с глубины 30 м происходит некоторое замедление данного процесса и увеличение в составе ОВ доли растворимых компонентов (табл. 3). В составе растворимых компонентов ОВ ведущая роль принадлежит легкогидролизуемым веществам. Содержание битумоидов здесь несколько понижено, что обусловлено, очевидно, их переходом в связанную с карбонатами форму.

Групповой состав ОБ осадков Каспийского моря по скв. 7, %

Интервал, м	Тип осадка	Легко- гидроли- зуемые вещества	Биту- моиды	Гуминовые кислоты	Нераство- римое ОБ
0,5—0,9	Глинистый ил	6,1	3,0	7,8	83,1
2,5—2,9	То же	12,1	4,1	5,3	78,5
4,1—4,4	То же с гидротроилитом	12,3	4,4	3,3	80,2
9,3—9,6	Глинистый ил	12,7	5,2	3,7	78,4
13,2—13,6	То же	15,4	6,2	5,5	72,9
18,1—18,5	То же с ракушей	9,4	2,9	5,1	82,6
21,9—22,1	То же с гидротроилитом	9,6	3,4	4,7	82,3
28,5—29,0	Глинисто-алевроитовый ил	10,3	4,3	8,4	77,0
34,5—34,8	То же	13,1	4,0	7,3	73,6
38,1—38,3	»	15,0	3,2	11,3	70,5
44,7—45,0	Глинистый ил с гидротроилитом	26,0	2,4	5,2	66,3
49,6—50,8	То же	14,2	3,4	6,5	75,9
54,7—54,8	Алевроито-глинистый ил	19,4	7,0	6,0	67,6
61,5—61,7	Глинистый ил с гидротроилитом	15,4	5,3	4,3	75,0

Процесс преобразования ОБ, по данным микроскопических наблюдений, в глинисто-карбонатных илах Каспийского моря также сопровождается заметными изменениями в свойствах и морфологии включений органического материала различной природы. Эти включения претерпевают постепенное растворение, утрачивают первоначальные морфологические формы и превращаются в бесструктурную органическую массу. Здесь также хорошо видно замещение органических остатков сульфидами железа, хотя и менее интенсивное, чем в осадках Черного моря. Вместе с тем в осадках Каспия устанавливается отчетливая связь между формирующимися карбонатными минералами и битуминозными компонентами ОБ. Характер залегания битумоидов отражает интенсивность развития процессов перераспределения карбонатного материала в осадках и возникновение его новых минеральных форм.

В верхнем полуметровом слое осадков битумоиды образуют многочисленные мелкие включения в участках распространения микрозернистого карбоната. Эти включения битумоидов характеризуются люминесцентными свойствами, свидетельствующими о наличии в их составе кислых смолистых компонентов. В интервале 0,5—1 м, где начинается образование мелких карбонатных стяжений, отмечается крайне неравномерное распределение битумоидов, образующих скопления мелких точечных включений или заполняющих вместе с карбонатами микротрещины.

В осадках на глубине 1—5 м преобладают точечная и пятнистая битуминозные текстуры. Происходит постепенное укрупнение размеров битуминозных включений одновременно с увеличением размеров карбонатных стяжений. Примерно с глубины 3—5 м значительная часть битумоидов приурочена к новообразованным ромбическим кристаллам кальцита. Появление все новых форм карбонатных выделений и усложнение характера их залегания отмечаются уже начиная с 8 м от поверхности осадков шельфа. При этом все минеральные формы выделения карбонатов обнаруживают тесную связь с битумоидами. Наряду с мелкими точечными включениями битумоидов в порах замечена их приуроченность к неправильной формы карбонатным стяжениям, участкам селективного развития карбонатов, ромбическим кристаллам и выполнениям неправильных микротрещин.

В интервале 15—20 м зафиксированы некоторые признаки фракционирования битумоидов в свободных поровых пространствах и их фильтрация во вмещающую минеральную массу осадка. Начиная с глубины 30—40 м часть битумоидов связана с карбонатными раковинками отмершей фауны. В интервале 80—100 м битумоиды характеризуются преимущественным залеганием в порах осадка, а в ассоциации с карбонатами — в микротрещинах и участках формирующегося цемента осадков.

Процесс разрушения ОВ, происходящий при диагенезе осадков, способствует освобождению нейтральных битуминозных компонентов, которые в условиях осадкообразования Каспийского моря легко захватываются кристаллизующимися карбонатами. Характер распределения битумоидов в различных минеральных формах карбонатов позволяет проследить некоторые особенности процесса взаимодействия между минеральной и органической частями осадков.

\* \* \*

Преобразование ОВ при диагенезе осадков Черного моря во многом определяется литологией вмещающих отложений. Степень диагенетического изменения осадка также влияет на состав ОВ. Это выражается в появлении различных соотношений между составляющими ОВ группами органических соединений.

Развитие процесса образования сульфидов железа ведет к быстрому разрушению ОВ, расходу его реакционноспособных компонентов и накоплению нейтральных соединений. На начальной стадии процесса отмечается тесная связь ОВ с возникающими минеральными формами сульфидов железа, которая утрачивается к концу процесса.

При диагенезе осадков Каспийского моря, где нет резкой смены литологических типов, происходит постепенное изменение состава ОВ. Оно состоит в уменьшении доли нерастворимых компонентов и увеличении значения легкогидролизующихся компонентов, битумоидов и гуминовых кислот вниз по разрезу. Благодаря интенсивному перераспределению карбонатного материала и возникновению разнообразных минеральных форм часть битумоидов захватывается карбонатами, переходя в связанное состояние.

#### Литература

- Али-Заде А. А., Алиханов Э. Н., Шойхет П. А. Исследование условий преобразования органического вещества в современных осадках Южного Каспия (в аспекте происхождения нефти). М., «Недра», 1967.
- Бруевич С. В. Карбонаты в осадках Каспийского моря.— Докл. АН СССР, 54, 1946, № 2.
- Бутузова Г. Ю. К минералогии и геохимии сульфидов железа в осадках Черного моря.— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 4.
- Волков И. И. Сульфиды железа, их взаимосвязь и превращения в осадках Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 50, 1961.
- Волков И. И. Закономерности образования и химический состав конкреций сульфидов железа в осадках Черного моря.— Труды Ин-та океанологии АН СССР, 67, 1964.
- Волков И. И., Остроумов Э. А. Конкреции сульфида железа в отложениях Черного моря.— Докл. АН СССР, серия геол., 116, 1957, № 4.
- Страхов Н. М. Формы железа в отложениях Черного моря и их значение для теории литогенеза.— В сб. «К познанию диагенеза осадков». М., Изд-во АН СССР, 1959.

Е. М. Заславский, Я. М. Аммосова

## СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ КАСПИЙСКОГО МОРЯ

Исследования по геохимии рассеянного органического вещества (РОВ) субаквальных отложений имеют многоплановый характер, но чаще всего они проводятся в аспекте проблемы генезиса нефти. Изучение ОВ осадков современных водоемов в основном преследует цель установить состав захороняющегося ОВ и его зависимость от условий осадкообразования.

Объектом наших исследований послужили пробы донных отложений Каспийского моря. Поскольку на современном этапе развития теории нефтегазообразования большое значение придается небитумоидным компонентам ОВ, основное внимание было уделено именно им.

Комплекс анализов ОВ включал в себя следующие определения:

1. Определение  $C_{орг}$  и группового состава ОВ путем выделения фракций битумоидов, легкогидролизующихся (растворимых в 10%-ной HCl) веществ, растворимых в щелочи гуминовых соединений, нерастворимой в этих растворителях части ОВ.

2. Определение в исходных образцах осадков содержания углеводов, спирторастворимых кислот и феофитина.

3. Изучение фракций группового состава ОВ: битумоиды характеризовались по элементарному составу; легкогидролизующиеся вещества исследовались на содержание углеводов, аминокислот и битумоидов; гуминовые соединения разделялись на фракции гуминовых кислот и фульвокислот и исследовались на содержание углеводов и величину оптической плотности; нерастворимое ОВ подвергалось попеременной обработке щелочью и кислотой для выделения прочно связанных гуминовых соединений (так называемого гумина), а также гидролизу в HCl. В гидролизатах определялись углеводы, аминокислоты и битумоиды.

Многочисленные исследования, проводившиеся на Каспийском море, показали, что в распределении  $C_{орг}$  по площади моря наблюдается прямая зависимость от гранулометрического состава осадков. Дисперсность отложений увеличивается от периферии бассейна к центральным частям котловин Среднего и Южного Каспия и в том же направлении возрастает концентрация  $C_{орг}$ , достигая местами 4—5% (Горшкова, 1959; Пахомова, 1961; Куприн, Багиров, 1970; Бордовский, 1969; Заславский, 1969).

С увеличением глубины моря и дисперсности осадков изменяется не только концентрация ОВ, но и его состав.

**Битумоиды.** Битуминозность осадков возрастает от периферии к центральным частям впадин, обнаруживая прямую связь с дисперсностью осадков и содержанием  $C_{орг}$ . В то же время значения битумоидного коэффициента ( $\beta = \left( \frac{\text{битумоид}}{C_{орг}} \cdot 100\% \right)$ ) уменьшаются от крупнозернистых осадков прибрежных областей к глубоководным глинистым илам, т. е. проявляется закономерность В. А. Успенского — Н. Б. Вассоевича (Бордовский, 1969; Заславский, 1969; табл. 1).

Сравнительная характеристика ОВ осадков шельфа и котловины Среднего Каспия  
(по среднемедианным данным)

Состав ОВ		Алевритово-глинистые осадки шельфа	Глинистые осадки котловины	
C <sub>орг</sub> , %		1,42	2,47	
Групповой состав ОВ	Содержание в осадке, %	Битумоид	0,01	0,02
		Легкогидролизуемые вещества	0,13	0,28
		Гуминовые вещества	0,03	0,42
		Нерастворимое ОВ	0,24	1,74
	Содержание в ОВ, %	Битумоид	1,4	0,9
		Легкогидролизуемые вещества	30,0	11,8
		Гуминовые вещества	7,7	17,0
		Нерастворимое ОВ	59,9	70,3
Содержание органических кислот, усл. ед.	В осадке	0,6	1,1	
	В ОВ	1,3	0,5	
Содержание углеводов в ОВ, %		7,8	10,0	
Содержание углеводов в составе фракций, %	Легкогидролизуемые вещества	10,7	20,8	
	Фульвокислоты	44,0	42,4	
	Гуминовые кислоты	15,0	14,6	
	Нерастворимое ОВ	4,6	3,0	

При исследованиях ОВ современных осадков и осадочных пород основное внимание, как правило, уделяется фракции битумоидов, поскольку именно в ней сосредоточены все элементы микро нефти, существующие в данный момент истории осадка (породы).

Из-за сложности системы веществ, образующих битумоиды, фракционирование их носит характер группового анализа. Групповой состав битумоидов характеризуется рядом последовательно выделяемых компонентов — масел, смол и асфальтенов. Масла, в свою очередь, подразделяются на фракции неомыляемых кислот и низших спиртов, а неомыляемые — на углеводородную и неуглеводородную части. Последняя, по-видимому, в значительной мере представлена высшими спиртами (Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород, 1966).

Соотношение кислых и нейтральных компонентов в составе соответствующей совокупности аналитических фракций служит мерилем степени восстановления битумоидов и в ряде случаев предлагается в качестве признака, позволяющего отличать сингенетичные (автохтонные) битумоиды от смешанных, содержащих примесь мигрирующей микро нефти. В связи с этим представляют особый интерес те закономерности изменения состава битумоидов, которые закладываются на стадии донных осадков.

Увеличение битуминозности осадков от грубозернистых отложений к тонкодисперсным сопровождается ростом содержания в осадках всех компонентов битумоидов (табл. 2). Однако соотношение кислых и ней-

## Сравнительная характеристика состава битумоидов (в %) осадков шельфа и склона котловины Южного Каспия

(по данным Али-заде и др., 1967; среднемедианные величины)

Содержание компонентов ОВ	Компонент битумоида	Алеприговые осадки шельфа	Глинистые осадки склона	Содержание компонентов ОВ	Компонент битумоида	Алеприговые осадки шельфа	Глинистые осадки склона
В осадке	Битумоид *	0,062	0,142	В битумоиде	Масла	31,9	49,4
	Масла	0,019	0,029		Смолы	43,9	40,0
	Смолы	0,021	0,058		Асфальтены	23,7	35,6
	Асфальтены	0,015	0,047	В маслах	Неомыляемые	79,7	55,2
	Кислоты	0,001	0,003		Низшие спирты	10,6	32,3
	Низшие спирты	0,002	0,009		Кислоты	9,2	10,9
	Неомыляемые	0,012	0,016	В неомыляемых	Высшие спирты	26,5	33,0
	Высшие спирты	0,004	0,006		Углеводороды	73,5	67,0
	Углеводороды	0,008	0,010				

\* Бензольная часть спиртобензольного битумоида А+С.

тральных компонентов в каждой совокупности аналитических фракций (битумоид, масла, неомыляемые) при этом меняется вполне определенным образом.

В групповом составе битумоидов уменьшается содержание масел и смол, а количество асфальтенов возрастает. В маслах снижается относительное количество неомыляемых, а кислот и низших спиртов — увеличивается.

В неомыляемых уменьшается доля углеводов, а роль неуглеводородной компоненты соответственно возрастает (см. табл. 2).

Таким образом, по мере увеличения содержания в осадках каждой совокупности аналитических фракций в ее групповом составе снижается относительное содержание восстановленных компонентов, увеличивается соотношение: кислые/нейтральные фракции. Эта зависимость сходна с закономерностью В. А. Успенского — Н. Б. Вассоевича.

«Поокисление» группового состава битумоидов по мере увеличения битуминозности осадков установлено и в других бассейнах седиментации (Бордовский, 1968).

Закономерность В. А. Успенского — Н. Б. Вассоевича применяется для выявления аллохтонных битумоидов в осадочных породах и прослеживания путей миграции микронепти (Вассоевич, 1958; Неручев, 1969). Зависимость величины  $\beta$  от  $S_{орг}$ , по-видимому, в значительной мере наследуется породами со стадии донных отложений (Бордовский, 1964; Карцев, 1969). Если взаимосвязь состава битумоидов с их концентрацией в осадках сохраняется в породах, то соответствующие отклонения от этой зависимости могут использоваться в рамках методики, предложенной для закономерности В. А. Успенского — Н. Б. Вассоевича, для диагностики нефтепроизводящих отложений и определения следов миграции микронепти.

Обогащение битумоидов глинистых осадков кислыми компонентами отражается и на элементарном составе битумоидов, главным образом на содержании гетероэлементов. В результате величина  $\omega = \frac{C + H}{O + N + S}$  уменьшается (табл. 3).

*Легкогидролизующие вещества.* Легкогидролизующие вещества — часть ОВ, растворимая на 10%-ной HCl — составляют 10—50%  $S_{орг}$ .

Таблица 3

Зависимость элементного состава хлороформенного битумоида „А” от дисперсности осадков (по средним данным)

Элементный состав, %	Содержание фракции <0,01 мм, %		Элементный состав, %	Содержание фракции <0,01 мм, %	
	36,4—43,4	78,7—87,2		36,4—43,1	78,7—87,2
С	80,4	78,4	С/Н	7,6	7,6
Н	10,6	10,3	$\frac{С+Н}{О+N+S}$	10,3	7,9
О+N+S	9,0	11,3			

От прибрежных грубозернистых осадков к глинистым илам центральных частей моря процентная (на осадок) концентрация легкогидролизующих веществ возрастает одновременно с увеличением содержания  $S_{орг}$ . В то же время в составе ОВ глинистых осадков доля легкогидролизующей фракции меньше, чем в ОВ алевритистых отложений (см. табл. 1). Таким образом, характер изменения содержания легкогидролизующих веществ в осадках и в ОВ аналогичен изменению соответствующих содержаний битумоидов.

В составе легкогидролизующих веществ установлено присутствие аминокислот, углеводов и веществ, извлекаемых из гидролизата хлороформом, т. е. битумоидов.

Битумоиды легкогидролизующих веществ образуют на капиллярной вытяжке узкую зону, люминесцирующую под ультрафиолетовой лампой. Цвет люминесценции бледно-голубой, что свойственно соединениям, входящим в масляную фракцию битумоидов, извлекаемых обычным способом («Руководство по методике люминесцентно-битумологических исследований», 1966).

Растворимые в хлороформе вещества декальцината, по-видимому, представляют собой наиболее подвижную низкомолекулярную часть битумоидов, содержащихся в осадке. Совместное извлечение битумоида А+С приводит к потере этой фракции, важной как в качественном, так, вероятно, и в количественном отношении. Поэтому правильнее проводить раздельную экстракцию битумоидов А и С, как это предусмотрено стандартной схемой анализа («Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород», 1966). Эти же потери следует учитывать и при определении битумоида С.

Одним из путей эмиграции созревшей микроневфти из нефтематеринских пород в коллекторе является миграция в водных растворах. Возможно, что именно «легкогидролизующие» битумоиды наиболее способны к такого рода перемещениям. Как сообщают В. С. Вышемирский, А. Э. Конторович, А. А. Трофимук (1971), в осадочных породах присутствуют водорастворимые битумоиды (что в принципе соответствует нашим «легкогидролизующим» битумоидам), выход которых достигает 50% хлороформенного экстракта.

Углеводы составляют 5—22% легкогидролизующих веществ<sup>1</sup>, причем в глинистых илах глубоководных областей моря доля углеводов в легкогидролизующих веществах выше, чем в алевритистых осадках периферии впадин (см. табл. 1).

*Щелочнорастворимые гуминовые вещества.* Содержание в осадках гуминовых веществ тесно связано с количеством фракции <0,01 мм и  $S_{орг}$ . Это предопределяет характер площадного распределения гумино-

<sup>1</sup> Здесь и далее фактически рассматривается процентное отношение углерода углеводов к углероду фракции группового состава ОВ.

вых веществ, совпадающего с планом распределения типов осадков и содержания ОВ (Куприн, Багиров, 1970; Бордовский, 1969; Заславский, 1969).

В составе ОВ на долю гуминовых соединений приходится 5—18%. Значения гуминового коэффициента возрастают от алевролитистых отложений шельфа к глинистым илам центральных впадин (см. табл. 1).

Щелочнорастворимая фракция ОВ делится на две группы соединений: гуминовые кислоты, выпадающие в осадок при подкислении щелочной вытяжки, и фульвокислоты, остающиеся в растворе.

По современным воззрениям, гуминовые вещества — это высокомолекулярные соединения сложной своеобразной структуры, основными конституционными блоками которых являются ароматические и гетероциклические кольца и алифатические цепи. В настоящее время считается, что в образовании гуминовых веществ могут принимать участие все органические соединения, входящие в состав отмерших растений и животных (Манская, Дроздова, 1964).

Гуминовые вещества субаквальных отложений могут быть как автохтонными, т. е. продуктами преобразования морского биоса, так и аллохтонными, т. е. привнесенными с речным стоком. По мнению ряда исследователей, гуминовые вещества автохтонной природы являются главным образом продуктами конденсации аминокислот и углеводов (Ваксман, 1937; Виноградов, 1968; Бордовский, 1964).

Для характеристики растворимых фульвокислот и гуминовых кислот донных отложений мы использовали определение оптической плотности этих соединений и количественное определение углеводов, входящих в качестве структурных звеньев в молекулы гуминовых и фульвовых кислот.

Анализ электронных спектров поглощения гуминовых соединений применяют для сравнительной характеристики гуминовых веществ различного генезиса и как метод изучения их состава и строения (Кононова, 1963; Орлов и др., 1969).

Электронные спектры поглощения гуминовых веществ морских осадков имеют характер пологих кривых без четко выраженных максимумов и отличаются от спектров почвенных гуминовых веществ меньшей крутизной падения.

Для сопоставления степени ароматичности гуминовых соединений используется коэффициент поглощения растворов с концентрацией 1 мг углерода гуминовой (фульвовой) кислоты в 100 мл раствора при толщине слоя 1 см и длине волны 465 мкм, так называемые E-величины (Орлов и др., 1969).

По полученным в последнее время данным величина оптической плотности фракций гуминовых кислот и фульвокислот в значительной мере определяется соотношением низко- и высокомолекулярных соединений. Чем выше доля высокомолекулярных компонентов в составе данной фракции, тем выше значение E (Орлов и др., 1971).

Величина  $E_{1 \text{ см. } 465}^{0,001 \% \text{ C}}$  для фульвокислот донных отложений Каспия колеблется от 0,010 до 0,015, а для гуминовых кислот — от 0,053 до 0,069. Для почвенных гуминовых кислот характерны E-величины от 0,100 до 0,260 (Орлов и др., 1969). Из сопоставления этих цифр видно, что гуминовые кислоты поверхностного слоя осадков Каспия отличаются значительно меньшей долей высокомолекулярных соединений по сравнению с гуминовыми кислотами почв. То же можно сказать и о различиях между гуминовыми кислотами и фульвокислотами осадков. Оптическая плотность фульвокислот близка к нулевой, что указывает на полное отсутствие высокомолекулярных компонентов.

Одним из структурных звеньев макромолекул гуминовых соединений являются углеводы, количество которых может служить показателем

структуры молекулы. В составе фульвокислот морских осадков на долю углеводов приходится 31,5—46%. В гуминовых кислотах количество углеводов значительно ниже — 10—20%. Эти данные, а также низкая оптическая плотность гуминовых веществ осадков и высокое содержание азота в гуминовых кислотах — 2,2—6,8%, на наш взгляд, подтверждают мнение о том, что гуминовые вещества субаквальных отложений имеют в основном автохтонную природу и представляют собой углеводо-протеиновый комплекс преимущественно алифатического строения.

**Нерастворимое ОВ.** В распределении процентных концентраций нерастворимого ОВ наблюдается прямая связь с дисперсностью осадков и количеством  $C_{орг}$  (см. табл. 1).

Площадное распределение содержаний нерастворимого ОВ в осадках, по-видимому, должно совпадать с распределением гранулометрических типов осадков и концентраций  $C_{орг}$ . Одновременно с увеличением дисперсности осадков и количества  $C_{орг}$  возрастает роль нерастворимой фракции в составе ОВ (см. табл. 1).

В состав нерастворимого ОВ могут входить фрагменты тканей исходных организмов, рассеянные высокомолекулярные нерастворимые (в принятых растворителях) органические соединения, органо-минеральные комплексы.

Ряд авторов (Бордовский, 1964; Богданов, Лисицин, 1968) предполагают, что нерастворимые в щелочи гуминовые соединения (гумин) присутствуют уже в свежееотложенных донных осадках. Происхождение гумина связывается с возникновением прочных органо-минеральных комплексов, образующихся, вероятно, еще в водной толще.

Д. В. Хан (1945) и Н. Г. Зырин (1948) показали, что, обрабатывая нерастворимую фракцию почвенного ОВ слабыми кислотами и щелочами, можно перевести в раствор практически все соединения гумина. Аналогичной обработке мы подвергли нерастворимое ОВ донных отложений. Исследование показало, что гумин входит в состав нерастворимого ОВ донных отложений, а выход гумина достигает 30% от нерастворимой фракции ОВ.

Структурными элементами гуминовых и фульвовых кислот, в числе других соединений, являются аминокислоты и углеводы. Поэтому естественно, что при кислотном гидролизе нерастворимого ОВ мы во всех случаях обнаруживали в гидролизатах и углеводы и аминокислоты.

Аминокислоты и углеводы могут и самостоятельно образовывать достаточно прочные органо-минеральные связи (Дегенс, 1967). Однако главная часть углеводов и аминокислот, по-видимому, связана с соединениями гумина.

Исследование солянокислых гидролизатов (6н HCl, 105°С) нерастворимого ОВ донных отложений Каспийского моря показало, что в гидролизатах содержатся органические соединения, извлекаемые хлороформом — битумоиды. Очевидно, эти новообразованные кислоторастворимые битумоиды представляют собой продукты гидролитического расщепления нерастворимых полимерлипоидов. Эти новообразованные подвижные битумоиды, так же как и «легкогидролизуемые» битумоиды, люминесцируют в голубых тонах.

Полимерлипоиды рассматриваются как один из важнейших продуцентов катагенетических битумоидов, в том числе и углеводородов (Вассоевич, 1967; Успенский, 1970). В этом плане представляется интересной способность полимерлипоидов образовывать при гидролитической деструкции низкомолекулярные, подвижные, кислото-(водо-) растворимые соединения.

По-видимому, водорастворимые битумоиды можно рассматривать как наиболее миграционноспособную часть рассеянных битумоидов осадочных пород, а полимерлипоиды нерастворимого ОВ — как источник их

дополнительной катагенетической генерации, так как можно предполагать близкие свойства у продуктов катагенетической деструкции полимерлипоидов и продуктов их лабораторного гидролиза.

*Спирторастворимые кислоты.* Органические кислоты, содержащиеся в современных осадках, могут быть представлены аминокислотами, высокомолекулярными кислотами жирного ряда и низкомолекулярными карбоновыми кислотами.

В поверхностном слое осадков Каспия количество спирторастворимых органических кислот увеличивается от алевроито-глинистых илов к глинистым одновременно с возрастанием содержания  $C_{орг}$ . В составе ОВ содержание кислот, наоборот, падает от грубозернистых осадков к тонкодисперсным (см. табл. 1).

Характер изменения содержаний кислот в осадках и в ОВ совпадает с изменением содержаний в осадках и в ОВ фракций битумоидов и легкогидролизруемых веществ. Такое совпадение вполне естественно, так как органические кислоты принадлежат именно этим фракциям группового состава ОВ.

*Зеленые пигменты (феофитин).* Пигменты присутствуют только в глинистых илах как центральных частей моря, так и прибрежной части шельфа. Алевроито-глинистые отложения шельфа и склона пигментов не содержат. Хлорофилл и продукты его окислительной дегградации являются хорошим индикатором газового режима вод. Очевидно, спокойная гидродинамическая обстановка, в которой отлагаются глинистые илы, способствует и относительно меньшей аэрации вод.

Проведенные исследования позволили получить некоторые дополнительные характеристики состава ОВ морских отложений и выявить определенную зависимость между составом ОВ осадков и фаціальными условиями осадконакопления.

Рассеянное ОВ осадков (осадочных пород) представляет собой сложную смесь самых разнообразных низко- и высокомолекулярных органических и органо-минеральных соединений. Некоторые из них унаследованы от живого вещества, но значительно большая их часть является новообразованиями, возникшими на базе соединений, присущих исходным организмам. Изучение этой гетерогенной смеси представляет собой чрезвычайно сложную задачу. При этом нельзя замыкаться в рамках какой-то одной части ОВ, например битумоидов. Необходимо исследовать все ОВ в целом, все его компоненты.

## Л и т е р а т у р а

- Али-Заде А. А., Алиханов Э. Н., Шойхет П. А. Исследование условий преобразования органического вещества в современных осадках Южного Каспия (в аспекте происхождения нефти). М., «Недра», 1967.
- Богданов Ю. А., Лисицын А. П. Распределение и состав взвешенного органического вещества в водах Тихого океана.— Океанологические исследования, 1968, № 18.
- Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М., «Недра», 1964.
- Бордовский О. К. К проблеме генезиса битумизации компонентов осадочных отложений.— В сб. «Генезис нефти и газа». М., «Наука», 1968.
- Бордовский О. К. Органическое вещество современных осадков Каспийского моря.— Океанология, 1969, № 6.
- Ваксман С. А. Гумус. М., Сельхозгиз, 1937.
- Вассоевич Н. Б. Образование нефти в терригенных отложениях (на примере чокракско-караганских слоев терского передового прогиба).— Труды ВНИГРИ, вып. 128, 1958.
- Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти.— Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. М., «Наука», 1968.
- Вышемирский В. С., Конторович А. Э., Трофимук А. А. Миграция рассеянных битумоидов. Новосибирск, «Наука», 1971.

- Горшкова Т. И. Карбонаты и органическое вещество в осадках Среднего и Южного Каспия.— Труды ВНИРО, 38, 1959, вып. 1.
- Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. М., «Мир», 1967.
- Заславский Е. М. К характеристике органического вещества донных отложений Каспийского моря.— Конфер. по проблеме Мирового океана. Тезисы докл. Изд-во МГУ, 1969.
- Зырин Н. Г. Гумин органического вещества почвы.— Вестн. МГУ, 1948, № 21.
- Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969.
- Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Куприн П. Н., Багиров В. И. Геохимическая характеристика органического вещества донных отложений Среднего и Южного Каспия.— В сб. «Комплексные исследования Каспийского моря», вып. 1. Изд-во МГУ, 1970.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964.
- Неручев С. Г. Нефтепроизводящие свиты и миграция нефти. М., «Недра», 1969.
- Орлов Д. С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л. Практикум по биохимии гумуса. Изд-во МГУ, 1969.
- Орлов Д. С., Аммосова Я. М., Глебова Т. И., Горшкова Е. И., Ильин Н. Т., Колесников М. Т. Молекулярные веса, размеры и конфигурация частиц гумусовых кислот.— Почвоведение, 1971, № 11.
- Пахомова А. С. Органическое вещество в донных отложениях Каспийского моря.— Труды ГОИН, вып. 59, 1961.
- Руководство по анализу битумов и рассеянного органического вещества горных пород. М., «Недра», 1966.
- Руководство по методике люминесцентно-битуминологических исследований. М., «Недра», 1966.
- Успенский В. А. Введение в геохимию нефти. М., «Недра», 1970.
- Хан Д. В. К вопросу о методике выделения из подзолистых почв нерастворимой фракции (гумин).— Докл. ВАСХНИЛ, 1945, вып. 7—8.

И. З. Сергиенко, А. Г. Вологдин,  
И. А. Егоров, М. И. Бобылева

## ОТКРЫТИЕ АМИНОКИСЛОТ И САХАРОВ В ПОРОДАХ ДОКЕМБРИЯ КАРЕЛИИ

Историю Земли можно разделить на два периода: период, когда отсутствовало органическое вещество (ОВ), и период, когда появилось ОВ, в результате эволюции которого возникла жизнь на Земле.

Как говорит акад. А. Н. Опарин (1957), в конечную стадию формирования планеты первичная атмосфера Земли содержала в себе некоторый остаток водорода, воды, аммиака, метана и сероводорода. Таким образом, она носила резко восстановительный характер. Наличие газов и восстановительной среды в сочетании с энергией Солнца и других источников энергии явились стимулирующим началом абиогенного зарождения и возникновения ОВ на Земле. Эволюция ОВ в постоянно меняющихся условиях первичной Земли привела к возникновению жизни. Возникшее ОВ стало постоянно оказывать значительное влияние на все процессы, происходившие и происходящие на нашей планете.

За последние три десятилетия получено много новых данных о количественном распределении биохимических компонентов в морских и пресноводных осадочных отложениях в зависимости от типа осадка и условий осадочной среды (рН, Eh, соленость). Эти исследования сопровождались переходом от оценок общего содержания  $C_{орг}$  и азота к выделению различных групп ОВ, например аминокислот, углеводов, сахаров и порфиринов, и определению их содержания. Стало ясно, что прежняя теория неустойчивости некоторых «непрочных» ОВ, таких, как белки, углеводы и жиры, должна быть пересмотрена.

В настоящее время из осадочных отложений почв и природных вод выделено более 500 органических соединений. В это число не входят ОВ, получаемые из угольных смол и нефтей. Все эти вещества обнаружены в основном в результате исследований последних 15 лет. Резкое усиление активности в области органической геохимии и аналитической химии позволяет ожидать, что в ближайшем будущем дополнительно к уже известным 500 органическим соединениям прибавятся новые.

Наиболее древние осадочные породы земной коры, по утверждению акад. А. П. Виноградова (1964), лежат в так называемой зеленокаменной формации. Это гнейсы Кольского полуострова, амфиболитовая серия КМА, днепровские гнейсы Украины и др. Их абсолютный геологический возраст около 3 млрд. лет.

В настоящее время изучению ОВ древнейших пород, в частности аминокислот и углеводов, посвящено большое количество работ. Особенно следует отметить работы Эйбельсона (Abelson, 1954), связанные с изучением и характеристикой ископаемых аминокислот в прошлом Земли; Дегенса и Рейтера (Degens, Reuter, 1964), составивших общую схему анализа аминокислот и других органических соединений в осадочных породах; С. М. Манской и Т. В. Дроздовой (1964) по геохимии ОВ; А. С. Фоминой и Л. А. Наппа (1967) по керогенам древних горючих

сланцев; И. З. Сергиенко и др. (1970) и ряда других исследователей. Особо следует подчеркнуть работу «Organic geochemistry. Methods and Results» (1969).

Несмотря на это, сведения о типе и характере распределения ОВ в осадочных породах и природных водах недостаточны, а между тем накопление этих сведений позволяет уяснить основные механизмы распределения, изменения, сохранения и образования ОВ на всем протяжении геологической истории Земли.

Кроме того, для решения проблемы синтеза ОВ на ранних стадиях существования Земли или других планет и происхождения жизни на Земле, а также ее биохимической эволюции нужно знать, какие органические молекулы сохраняются на ранних и поздних стадиях диагенеза. Настоящая работа посвящена изучению аминокислот и сахаров в породах докембрия.

Для исследований были взяты образцы пород Карелии, так как на ее территории широко распространены горные породы докембрия, особенно нормальноосадочные, в той или иной степени преобразованные вторичными процессами. В ряде районов Карельской АССР в последние годы в этих породах обнаружены остатки организмов, в частности водорослей и некоторых групп беспозвоночных животных (Вологдин, 1967). Местами осадочно-метаморфические породы окрашены в темные цвета, до угольно-черного, что позволяет предполагать сохранение в них остаточных ОВ как продуктов распада отмерших организмов или рассеяния их в водной среде древнего водоема.

В составе разреза протерозойских отложений Карелии обращают на себя внимание две очень интересные свиты, представленные черными метаморфическими породами. Это свита контиосари ладожской серии нижнего протерозоя (абсолютный возраст около 1850—2000 тыс. лет) и свита карельских шунгитов онежской серии верхов среднего протерозоя (абсолютный возраст около 1400 тыс. лет).

Свита контиосари, обнаженная частично в районе г. Сортавала у озера Хие-Ярви и тянущаяся вдоль северного побережья Ладожского озера, имеет мощность около 450 м. Из лучших обнажений был получен каменный материал (Вологдин, 1967). Породы — черные кристаллические сланцы, то довольно плотные, то слегка слоистые. Во взятых образцах были выявлены остатки одноклеточных и колониальных водорослей и первоначально неясные остатки беспозвоночных животных. Из таких пород были выделены и описаны остатки водорослей семейства *Ptilophytonceda Vologdin* и губкообразных организмов семейства *Ladogaeltaceda Vologdin* (Вологдин, 1967). По типу вмещающие породы оказались близкими к лагунным, т. е. сформировавшимся в условиях полузамкнутого мелководного бассейна, напоминающего современные сапропелевые озера (Вологдин, 1967).

Для выяснения природы угольно-черной окраски пород свиты некоторые образцы ее исследовали на присутствие битумоидов методом люминесцентного анализа в лаборатории МГУ В. Н. Флоровской. В результате исследования были обнаружены растворимые битумоиды. В связи с этим целесообразно было исследовать породы свиты контиосари на наличие компонентов ОВ: общего азота, а также «свободных» и «связанных» аминокислот и сахаров. Для этой цели образец черного кристаллического сланца, взятый с северного берега оз. Хие-Ярви был исследован в Институте биохимии им. А. Н. Баха.

Образец № 21 (коллекция А. Г. Вологодина) со шлифованными поверхностями, без трещин, весом 330 г очищали от поверхностных загрязнений погружением на 14—20 мин в свежеприготовленный хромпик. После этого отмывали бидистиллятом и высушивали в эксикаторе над фосфорным ангидридом, соблюдая условия, исключающие загрязнение

его поверхности. Для измельчения образца до размеров 100—200 меш была изготовлена стальная полированная ступка, позволяющая предохранять измельчаемую породу от возможных загрязнений. Подготовленный таким образом образец хранили в холодильнике при 2° С. Содержание общего азота определяли по Кьельдалю сжиганием навески в 200—300 мг.

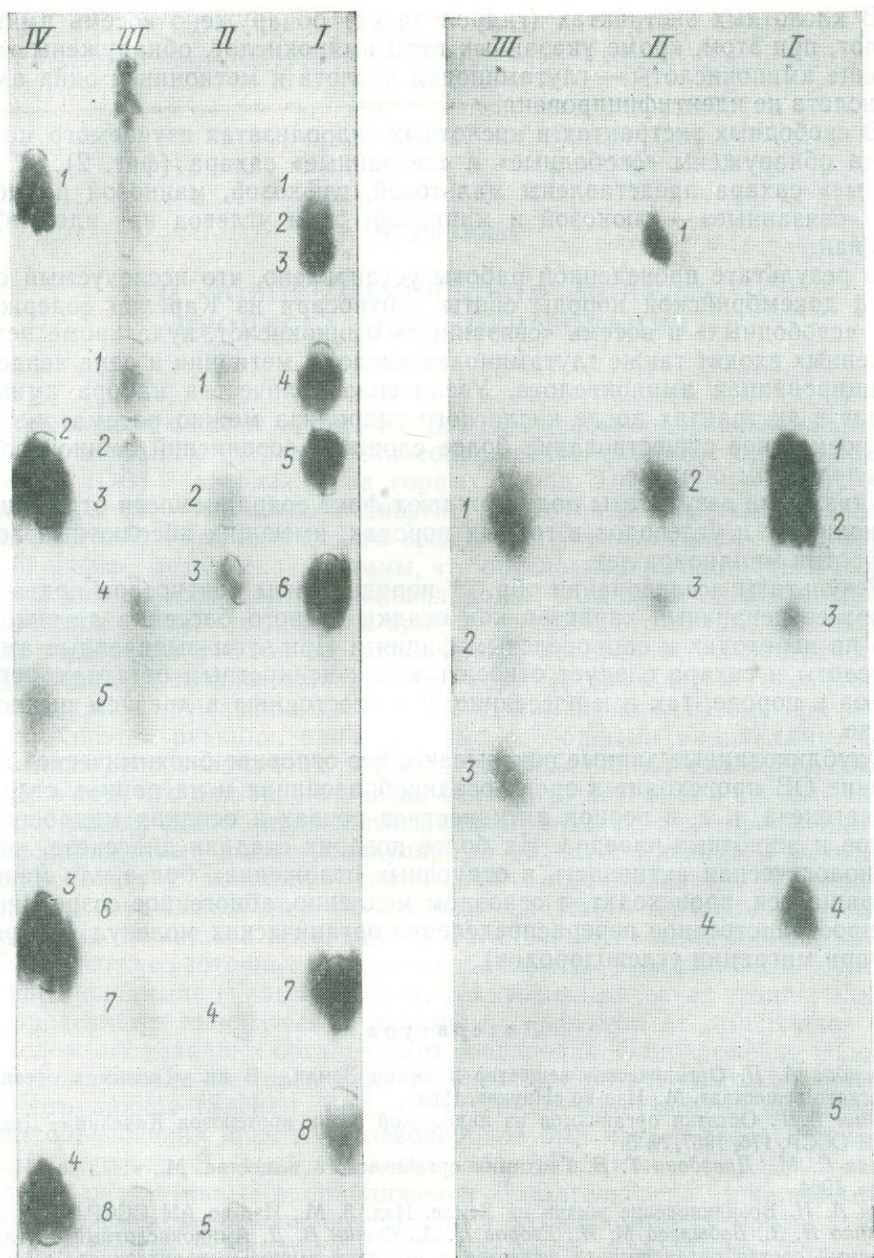
С помощью хроматографии на бумаге качественно определяли «свободные» и «связанные» аминокислоты, а также углеводы.

Навеску образца от 5 до 20 г экстрагировали 82%-ным подкисленным этанолом (150—200 мл) на кипящей водяной бане в течение 2 час при энергичном перемешивании. После охлаждения осадок центрифугировали, промывали два раза горячим этанолом (по 20 мл), надосадочную жидкость и смывы объединяли и в смеси определяли «свободные» углеводы и «свободные» аминокислоты, предварительно разделив их и очистив по методу Дегенса (Degens, Reuter, 1964). Осадок, полученный в результате центрифугирования, промывали этанолом и гидролизовали в течение 10—12 час раствором 2 н  $H_2SO_4$  (150—300 мл) при 100° С с энергичным перемешиванием. Охлажденный гидролизат вновь центрифугировали, осадок дважды промывали 2 н раствором  $H_2SO_4$  (по 20 мл), гидролизат и смывы объединяли и нейтрализовали насыщенным раствором  $Ba(OH)_2$  до pH 4,5—5,5 при энергичном перемешивании.

После удаления сернокислого бария центрифугированием, а также очистки и разделения на ионообменных колонках согласно методике Дегенса, в гидролизате определяли «связанные» углеводы и «связанные» аминокислоты. Принцип очистки и разделения по методике Дегенса основан на последовательном пропускании раствора через три ионообменные колонки, содержащие сначала ионообменную смолу АД-50 W×8 (H<sup>+</sup>), затем через колонку, содержащую ионообменную смолу Дауэкс 3(OH) и, наконец, снова через колонку, содержащую смолу АД-50 W×8 (H<sup>+</sup>). Важно, чтобы раствор, вытекающий через последнюю колонку, всегда был слабокислым (pH—3,5—5,5). Пропускаемые растворы очищаются от анионов и катионов, и происходит отделение углеводов от аминокислот. Углеводы беспрепятственно проходят через все три колонки и собираются на выходе последней колонки полностью (при достаточном промывании водой), аминокислоты же прочно удерживаются смолой. Для удаления аминокислот через колонки пропускали 6 н раствор  $NH_4OH$  (200—300 мл). Аммиак из собранного раствора удаляли выпариванием досуха в вакууме, после чего остаток несколько раз растворяли в воде и выпаривали.

Во всех случаях после пропускания каждого раствора через колонки или после элюции аминокислот из колонки все растворы выпаривали досуха в вакууме при 35° С, дважды перерастворяли в 82%-ном этаноле и хранили при 5° С. Для хроматографического анализа сухой остаток растворяли в 1 мл 82%-ного этанола и наносили на хроматографическую бумагу марки Ватман № 1 обычным способом. Растворителем служила смесь н-бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Для углеводов в качестве проявляющего раствора применяли раствор азотнокислого серебра, для аминокислот — 2%-ный раствор нингидрина в ацетоне. Контролем служили очищенные на ионообменных колонках этанольные экстракты из отмытого и прокаленного кварцевого песка или 10—12-часовые гидролизаты этого песка 2н  $H_2SO_4$ , обработанные подобно опытному.

Исследованиями образца установлено, что содержание общего азота в среднем составляет 0,033%. В спиртовых экстрактах и кислотных гидролизатах изучаемого материала с помощью хроматографии на бумаге установлено наличие «свободных» и «связанных» аминокислот (фиг. 1). Как видно из фиг. 1, в спиртовых экстрактах обнаружено пять «свободных» аминокислот: аминокислота, треонин, аланин, валин и лейцин.



Фиг. 1. Хроматограмма «свободных» и «связанных» аминокислот из обр. 21

- I* — свидетели: 1 — гистидин; 2 — аргинин; 3 — аспарагин; 4 — аминокислотная кислота; 5 — глутаминовая кислота; 6 — аланин; 7 — валин; 8 — фенил-аланин.
- II* — «свободные» аминокислоты: 1 — аминокислотная кислота; 2 — треонин; 3 — аланин; 4 — валин; 5 — лейцин.
- III* — «связанные» аминокислоты: 1 — аминокислотная кислота; 2 — глутаминовая кислота; 3 — трионин; 4 — аланин; 5 — идентифицированная аминокислота; 6 — метионин; 7 — валин; 8 — лейцин.
- IV* — свидетели: 1 — лизин солянокислый; 2 — треонин; 3 — метионин; 4 — лейцин

Фиг. 2. Хроматограмма «свободных» и «связанных» сахаров в обр. 21

- I* — свидетели: 1 — галактоза; 2 — глюкоза; 3 — манноза; 4 — рибоза; 5 — рамноза.
- II* — «свободные» сахара: 1 — мальтоза; 2 — глюкоза; 3 — манноза; 4 — рибоза.
- III* — «связанные» сахара: 1 — глюкоза; 2 — манноза; 3 — неидентифицированный сахар

В кислотных экстрактах (гидролизатах) обнаружено восемь аминокислот, при этом, кроме указанных пяти аминокислот, обнаружены также еще аминокислоты — глутаминовая кислота и метионин и одна аминокислота не идентифицирована.

В свободных экстрактах и кислотных гидролизатах изучаемого материала обнаружены «свободные» и «связанные» сахара (фиг. 2). «Свободные» сахара представлены мальтозой, глюкозой, маннозой и рибозой, «связанные» — глюкозой и маннозой; один углевод не идентифицирован.

В результате проведенной работы установлено, что исследуемый образец докембрийской породы свиты контиосари из Карелии содержит пять «свободных» и восемь «связанных» аминокислот, куда кроме перечисленных входят также глутаминовая кислота, метионин и одна неидентифицированная аминокислота. Увеличение количества набора аминокислот в экстрактах после кислотного гидролиза можно рассматривать как возможное существование более сложных соединений аминокислот в исследуемом образце.

Указанные результаты подтверждают факт сохраняемости отдельных аминокислот и углеводов в горных породах, имеющих абсолютный возраст сотни миллионов лет.

Результаты исследования обр. 21 породы свиты контиосари подтверждают ее первичный характер как осадка водного бассейна лагунного типа на переходах к сапропелевым фациям. При этом выявленные аминокислоты и сахара следует относить как к конкретным остаткам организмов в породе, так и к рассеянному их состоянию в древнем рыхлом осадке.

Опубликованные данные показывают, что основное биохимическое изменение ОВ происходит в среде осадкообразования и на ранних стадиях диагенеза, т. е. в период активности в почвах и осадках микроорганизмов и животных-илоедов. На более поздних стадиях диагенеза, когда биологическая активность в осадочных отложениях более или менее прекращается, происходит, в основном медленно, абиогенное созревание или пространственное перераспределение органических молекул (например, при миграции углеводов).

### Л и т е р а т у р а

- Виноградов А. П. Органическое вещество в химии Земли.— В кн. «Геохимия органического вещества». М., Изд-во «Наука», 1964.
- Вологдин А. Г. Остатки организмов из ладожской серии протерозоя Карелии.— Докл. АН СССР, 175, 1967, № 5.
- Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Изд-во «Наука», 1964.
- Опарин А. Н. Возникновение жизни на Земле. Изд. 3. М., Изд-во АН СССР, 1957.
- Сергиенко И. З., Бобылева М. И., Егоров Н. А., Фонин В. Д. Аминокислотный и углеводный состав органического вещества в скелетах тенниальных археоциат.— Докл. АН СССР, 190, 1970, № 3.
- Фомина А. С., Ханна Л. А. Углеводы и аминокислоты в керогенах древних горючих сланцев.— В кн. «Химия твердого топлива», т. 1. М., изд-во «Наука», 1967.
- Abelson P. H. Amino acids in fossils.— Science, 119, 1954.
- Degens E. T., Reuter I. H. Analytical techniques in the field of organic geochemistry.— In «Advances in Organic Geochemistry». U. Colombo, G. D. Hobson (Eds). Pergamon Press, 1964.
- Organic geochemistry. Methods and results. G. Eglinton, M. T. J. Murphy (Eds). Berlin — Heidelberg — N. Y. Springer-Verlag, 1969.

Э. М. Галимов

## О НОВОЙ ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ

Суть модели состоит в том, что процесс нефтеобразования рассматривается в рамках энергетически сопряженной системы: органическое вещество (ОВ) — твердая фаза горных пород. Последняя служит индуктором, а ОВ — акцептором энергии. В результате уменьшается свободная энергия кристаллического вещества и увеличивается запас внутренней энергии химической системы, что обуславливает протекание эндотермических реакций синтеза углеводородов. Механизм энергопередачи заключается в том, что дефекты кристаллической структуры, возникающие в ходе геологической эволюции пород, порождают на поверхности твердой фазы свободные валентности, которые приводят к генерированию радикалов, передающихся в объем. В химической системе при этом осуществляются реакции, инициируемые свободными радикалами. Существенная особенность этих радикальных реакций, по нашему мнению, состоит в том, что они энергетически асимметричны, т. е. в систему вводится активный слабосопряженный радикал типа  $H^{\cdot}$ , а воспроизводится сильносопряженный высокомолекулярный радикал. Разница в энергиях их сопряжения, остающаяся в химической системе, является тем дополнительным источником энергии, который снижает термодинамические ограничения с реакцией превращения органических соединений в нефть.

*Кинетические изотопные эффекты радикальных реакций.* Было высказано предположение (Галимов, 1968), что изотопный состав низших алканов определяется кинетическим изотопным эффектом их отщепления от более сложных исходных органических соединений. Одновременно подобное предположение высказал Саккет (Sackett, 1968). В работах Саккета и его сотрудников (Sackett, 1966; Frank, 1968) кинетический изотопный эффект образования простых углеводородов был изучен теоретически и экспериментально. В одной из наших работ (Галимов и др., 1970) приводились рассчитанные в приближении Д. Бигеляйзена кинетические изотопные эффекты образования метана и его низкомолекулярных гомологов при отрыве от гипотетической молекулы бесконечно большой массы. Эти данные в целом отвечали тенденциям, наблюдаемым в природных углеводородных системах.

Однако совершенно необъяснимыми оставались значительные отличия абсолютных величин кинетически изотопных эффектов от действительно наблюдаемых значений коэффициентов распределения изотопов углерода в природных углеводородах. В самом деле, как видно из таблицы, коэффициенты разделения, отвечающие величинам кинетических изотопных эффектов образования  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$  из молекулы бесконечно большой массы существенно превышают величины, определенные как отношения изотопных составов соответствующих соединений к изотопному составу ОВ, которое можно рассматривать как аналог этой гипотетической молекулы. Еще более важно то, что изотопный со-

Коэффициенты распределения изотопов углерода в низших алканах, полученные теоретически, найденные опытным путем и рассчитанные из соотношений  $\delta C^{13}$ , наблюдаемых в природных углеводородах

Способ расчета	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
1. За исходное принято ОВ с $\delta C^{13} = -2,4\%$ (из данных по изотопному составу углерода нефтяных газов, свыше 200 определений)	1,022	1,013	1,006	1,004
2. $K_{12}/K_{13}$ для модели отрыва от исходного соединения бесконечно большой массы при $t = 25^\circ C$	1,095	1,063	1,055	1,050
3. То же, для $t = 1000^\circ K$	1,033	1,017	1,011	1,008
4. $\sqrt[4]{K_{12}/K_{13}}$ при $t = 25^\circ C$	1,023	1,016	1,012	1,011
5. Измерено в эксперименте по крекингу				
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> 25°C	1,080	—	—	—
100°C	1,062	—	—	—
350°C	1,034	—	—	—

став углеводородов (метана), образующихся при крекинге, т. е. в процессе, предположительно моделирующем их образование в природе, существенно отличается при низких температурах от изотопного состава соответствующих природных углеводородов, оставаясь при этом в хорошем согласии с теоретически предсказанными величинами.

Эти факты наводят на мысль о том, что простые диссоциативные реакции отщепления низкомолекулярных фрагментов не являются адекватными реальному механизму образования этих углеводородов в природе.

Удовлетворительное объяснение находится, если предположить, что образование природных углеводородов происходит в результате радикальных реакций. Мы имеем в виду реакции типа



Подобные реакции существенно отличаются от мономолекулярных реакций распада ( $C_n H_{2n+2} \rightarrow C_{n-1} H_{2n-1} \cdot + CH_3$ ) тем, что свободный радикал выступает здесь в качестве реагирующего компонента, а это предполагает зарождение радикалов вне рассматриваемой системы.

Теория переходного комплекса дает следующее выражение для константы скорости:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}, \quad (1)$$

где  $\kappa$  — коэффициент трансмиссии;  $k$  — постоянная Больцмана;  $h$  — постоянная Планка;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\Delta S^\ddagger$  и  $\Delta H^\ddagger$  — соответственно энтропия и теплота активации реакции.

Константа равновесия реакции  $K$  связана с величиной изменения изобарного потенциала  $\Delta Z$  соотношением

$$-\Delta Z = RT \ln K,$$

или из соотношения  $-\Delta Z = -\Delta H + T\Delta S$  можно записать, что

$$K = e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}}, \quad (2)$$

где  $\Delta S$  и  $\Delta H$  — соответственно изменение энтропии и энтальпии реакции.

В общем случае между  $\Delta H$  и  $\Delta H^\ddagger$  нет связи, так как первая из них определяет разность теплосодержаний продуктов и исходных веществ (т. е. тепловой эффект реакции), а вторая — разность теплосодержаний исходных веществ и активированного комплекса (т. е. с точностью до постоянной слагаемой — энергию активации процесса).

Однако для реакции с участием свободных радикалов устанавливается эмпирическая связь между тепловым эффектом и активационным барьером. Н. Н. Семенов (1958) на основе обобщения данных по значительному числу радикальных реакций указывает на следующую зависимость:

$$\varepsilon \simeq 11,5 \text{ ккал} - 0,25|q|,$$

где  $\varepsilon$  — активационный барьер;  $q$  — тепловой эффект.

Так как положительный тепловой эффект реакции соответствует уменьшению энтальпии, то для экзотермической реакции

$$\Delta H^\ddagger \simeq 11,5 - 0,25(-\Delta H). \quad (3)$$

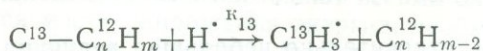
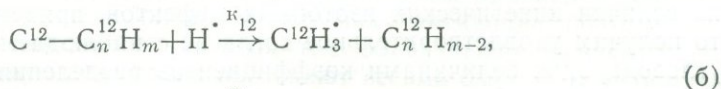
Введем это соотношение в выражение (1) для константы скорости:

$$k \simeq \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{11,5 - 0,25(-\Delta H)}{RT}}. \quad (4)$$

Учитывая выражение (2), можно представить теперь константу скорости в зависимости от константы равновесия реакции:

$$k \simeq \kappa \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{11,5}{RT}} e^{-\frac{0,25\Delta S}{R}} K^{0,25}. \quad (5)$$

Кинетический изотопный эффект реакции (а) определяется отношением вероятностей разрыва связей  $C^{12}-C^{12}$  и  $C^{13}-C^{12}$  в исходном соединении, т. е. отношением скоростей реакций следующих изотопных форм:



Принимая во внимание выражение (5) для константы скорости реакции, активируемой радикалом, получим:

$$\frac{K_{12}}{K_{13}} = e^{\frac{\Delta S_{12}^\ddagger - \Delta S_{13}^\ddagger}{R}} e^{\frac{0,25(\Delta S_{12} - \Delta S_{13})}{R}} K_{12}^{0,25} K_{13}^{-0,25}. \quad (6)$$

Вкладом энтропийных членов в различие кинетики реакций изотопных форм можно пренебречь (Меландер, 1964), поэтому

$$\frac{K_{12}}{K_{13}} = K_{12}^{0,25} K_{13}^{-0,25}. \quad (7)$$

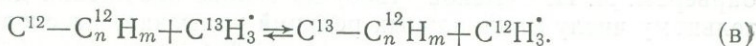
Константы равновесия для реакций изотопных форм, выраженные через концентрации, равны соответственно

$$K_{12} = \frac{[C^{12}H_3 \cdot][C_n^{12}H_{m-2}]}{[C^{12}-C_n^{12}H_m][H \cdot]}, \quad K_{13} = \frac{[C^{13}H_3 \cdot][C_n^{12}H_{m-2}]}{[C^{13}-C_n^{12}H_m][H \cdot]}.$$

Отношение этих констант дает соотношение

$$K = \frac{K_{12}}{K_{13}} = \frac{[C^{13}H_3][C^{13} - C_n^{12}H_m]}{[C^{12} \cdot C_n^{12}H_m][C^{12}H_3]}$$

служащее константой равновесия реакции изотопного обмена вида



Отсюда

$$\frac{K_{12}}{K_{13}} = K^{0,25}. \quad (8)$$

Таким образом, выясняется, что кинетический изотопный эффект в реакции типа (а) можно выразить через термодинамический изотопный эффект реакции типа (в). Установленная связь носит формальный характер и определяется приближением, из которого мы исходим, а именно, эмпирическим характером зависимости между энергией активации и тепловым эффектом радикальных реакций.

Выражение (8) имеет несколько иной вид для эндотермических и экзотермических радикальных реакций. В частности, из правила знака вытекает, что при соответствующем подборе реагирующих и образующихся радикалов отщепляющиеся фрагменты могут обогащаться не только легким, но и тяжелым изотопом (Галимов, 1972). Мы не будем отвлекаться на детальный анализ этого соотношения и подчеркнем главное — относительно низкую абсолютную величину кинетических изотопных эффектов радикальных реакций. Обычно термодинамические изотопные эффекты меньше или в предельном случае имеют один порядок величины с кинетическими изотопными эффектами. В случае радикальных реакций, как следует из выражения (8), величина кинетического изотопного эффекта приблизительно в 4 раза меньше изотопного эффекта соответствующей обменной реакции. Если извлечь корень четвертой степени из величин кинетических изотопных эффектов, приведенных в таблице, то получим удовлетворительное согласие с наблюдаемыми в природных углеводородах величинами коэффициентов разделения для соответствующих соединений.

Таким образом, относительно небольшая величина наблюдаемых кинетических изотопных эффектов в низших алканах нефти свидетельствует об их образовании путем радикальных реакций. Поскольку более высокие гомологи метана, как это следует, в частности, из изотопных данных (Галимов, 1968), образуются в совокупности с другими углеводородами нефти, можно полагать, что радикальные реакции характерны в целом для процесса нефтеобразования.

*Энергопередача в реакциях с изменяющимся сопряжением радикалов.* Полученные выше свидетельства участия свободных радикалов в реакциях синтеза углеводородов позволяют развить совершенно новый подход к пониманию энергетической стороны процесса нефтеобразования.

Проблема эта всегда вызывала особый интерес. Как известно, углеводороды принадлежат к числу соединений, обладающих высоким уровнем свободной энергии. Напротив, многие гетероорганические соединения (жиры, аминокислоты, спирты, сахара и т. п.) имеют низкий уровень свободной энергии. Можно показать, что во многих случаях превращение органических соединений в углеводороды при нормальных температурах невозможно за счет запаса внутренней энергии. В других случаях энергетический баланс оказывается весьма напряженным. Здесь и далее мы

говорим о первичном процессе превращения ОВ в нефть и не касаемся вопроса эволюции самой нефти.

Чтобы реакция была существенно сдвинута в сторону образования продукта, необходимо уменьшение изобарно-изотермического потенциала приблизительно на 10 ккал/моль. При нормальных условиях можно назвать немного самопроизвольно протекающих реакций синтеза углеводородов, удовлетворяющих этому условию. Вопреки распространенному мнению, к числу термодинамически неблагоприятных относятся реакции образования парафиновых углеводородов из высокомолекулярных жирных кислот.

Лишь при температурах 100—150°С и выше органические реакции синтеза углеводородов, в том числе образование углеводородов из липидов, становятся термодинамически допустимыми. По этой причине известные схемы нефтеобразования так или иначе связывают этот процесс с воздействием на ОВ повышенных температур.

Вместе с тем в большинстве случаев современные условия залегания нефти и предполагаемые условия ее образования не отвечают тем температурам, которые представляются необходимыми с термодинамической точки зрения.

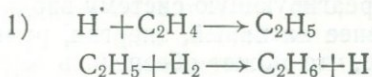
На необоснованность эндотермического синтеза углеводородов в низкотемпературных условиях осадочных пород как на одну из слабых сторон теории органического происхождения нефти неоднократно указывали исследователи, отстаивающие гипотезу неорганического синтеза нефти (Кудрявцев, 1967; Чекалюк, 1967).

Представление о нефтеобразовании как процессе, протекающем по механизму радикальной реакции особого типа, позволяет, на наш взгляд, разрешить эти трудности.

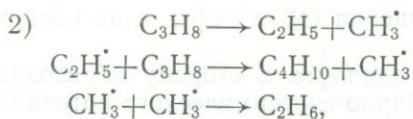
Радикальные реакции применительно к химии и геохимии нефти рассматривались неоднократно (Андреев и др., 1958; Максимов и др., 1959; Прайер, 1970). Свободные радикалы, так называемые стабильные долгоживущие радикалы, были обнаружены в нефтях (Вдовыкин и др., 1967; Gutowsky, 1958). Внимание исследователей привлекла благоприятная кинетика радикальных реакций. Реакции свободных радикалов, как известно, характеризуются небольшими энергиями активации, поэтому, если имеется способ инициирования цепи, т. е. образования первичных радикалов, все последующие стадии протекают весьма быстро. В этом случае как бы меняется место приложения энергии, необходимой для активации химической реакции. Вместо возбуждения межмолекулярных столкновений эта энергия затрачивается на генерирование свободных радикалов. Разница лишь в том, что межмолекулярные столкновения возбуждаются только путем теплопередачи в систему, в то время как радикалы могут генерироваться разными способами. Ряд исследователей, например, указывали на возможность зарождения радикалов в результате воздействия радиоактивного излучения. Некоторые варианты механизма гетерогенного катализа предусматривают образование радикалов на катализаторе.

Все это, однако, не имеет отношения к энергетической стороне нефтеобразования. Сам по себе тот или иной механизм реакции, радикальный или каталитический, не определяет ни общего направления, ни равновесных концентраций продуктов реакций, т. е. тех параметров, которые определяются термодинамикой процесса.

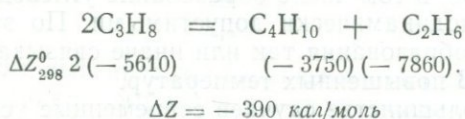
Если, например, имеют место реакции



или



то, несмотря на радикальный механизм прохождения, термодинамика их совершенно аналогична соответствующим молекулярным реакциям гидрирования ( $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_6$ ) и диспропорционирования водорода ( $2\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_6$ ). Константа равновесия последних определяется балансом свободных энергий (изобарно-изотермических потенциалов). В частности, при температуре  $25^\circ\text{C}$  вне зависимости от механизма реакции

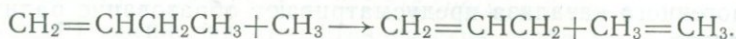


характеризуется приблизительно эквимолекулярными концентрациями компонентов.

Обращаясь к радикальным реакциям как к фактору, определяющему не только кинетику, но и термодинамику процесса, мы хотим указать на особый тип радикальных реакций, при которых свободная валентность переходит от активного радикала, характеризующегося слабым сопряжением неспаренного электрона, к менее активному — сильно сопряженному радикалу.

Понятие об энергиях сопряжения радикалов было введено в химическую кинетику акад. Н. Н. Семеновым. Сущность его заключается в следующем. Как известно, теплосодержание определяется энергией, выделенной при образовании межатомных связей. Поэтому энтальпия — величина аддитивная в том смысле, что она пропорциональна произведению числа данных связей на среднюю энергию этих связей. Однако разрыв одной и той же связи  $\text{C} - \text{C}$  сильно зависит от локализации ее в молекуле. Энергия разрыва связей  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$  составляет  $83 \text{ ккал/моль}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{C}_3\text{H}_7 - 76 \text{ ккал/моль}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 - \text{CH}_3 - 63 \text{ ккал/моль}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2 - \text{CH}_2\text{CHCH}_2 - 38 \text{ ккал/моль}$  при средней энергии связи  $\text{C} - \text{C} - 84 \text{ ккал/моль}$  (Семенов, 1958). Разница между средней энергией связи и реальной энергией, затраченной на разрыв ее, определяется сопряжением радикала, т. е. энергией связи неспаренного электрона в образующемся радикале.

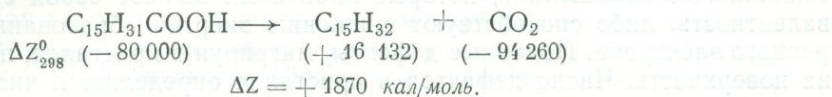
Если в ходе реакции между соединениями одна связь заменяется на другую, то выделяется тепловая энергия, равная разности энергий этих связей. Однако возможны такие реакции, при которых, хотя и образуются новые продукты, но число и характер связи остаются теми же самыми. Например,



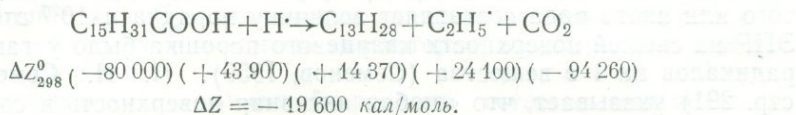
В ходе этой реакции разрывается одна связь  $\text{C} - \text{C}$  в молекуле бутилена, но эта же связь возникает вновь при образовании молекулы этана. Казалось бы, эта реакция не должна иметь теплового эффекта. Однако на самом деле он есть и численно равен величине, определяющей разность энергий сопряжения электрона в алкильном радикале  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2^\cdot$  и метильном радикале  $\text{CH}_3^\cdot$ .

Отсюда становится ясным, что, если в реагирующую систему вводится активный радикал, а воспроизводится менее активный, энергия, равная разности сопряжений, останется в системе, что может обеспечить осуществление реакций, термодинамически запрещенных при данных температурах.

Покажем это на следующем примере. Непосредственное декарбонирование пальмитиновой кислоты и образование соответствующего углеводорода при 25°С термодинамически запрещено (реакция не может идти с увеличением изобарно-изотермического потенциала).



Но, если реакция протекает с участием активного свободного радикала с образованием более сильносопряженного радикала, выход продуктов становится возможным:



Можно показать на примере многих других органических реакций, что участие свободных радикалов в качестве реагентов повышает на 10—20 ккал запас внутренней энергии исходных соединений, что делает термодинамически осуществимым широкий круг возможных реакций синтеза углеводородов из ОВ при низких температурах.

*Генерация радикалов на поверхности твердой фазы.* Из сказанного ясно, что энергетическая сторона процесса нефтеобразования находит удовлетворительное толкование, если принять изложенный принцип энергопередачи за счет обмена свободными радикалами, отличающимися энергией сопряжения.

Но при этом необходимо ответить на два вопроса: 1) как возникают радикалы? 2) откуда берется та энергия, которая передается в реагирующую систему?

Источниками свободных радикалов, как указывают Г. М. Панченков и В. П. Лебедев (1961), являются: 1) термическое разложение органических соединений; 2) фотодиссоциация; 3) реакции в электрическом разряде; 4) действие металлов на органические галоидопроизводные; 5) иницирующие соединения типа перекиси бензоила, перекиси тетралина, гексафенилэтана, диазоминбензола и т. п.; 6) радиолит под воздействием  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения.

Ни один из этих способов по очевидным причинам не приемлем для природных условий (включая радиолит, на котором мы остановимся отдельно).

Однако в химической практике широко известна иницирующая роль стенок реакционных сосудов. Методом отдельного калориметрирования было установлено, что скорость протекания реакции у стенки значительно выше, чем в объеме. В некоторых случаях стенка оказывает тормозящее действие. Активность стенки обусловлена тем, что она служит источником радикалов и местом их стока (гибели радикалов). Концентрация свободных валентностей на 1 см<sup>2</sup> поверхности оценивается величиной  $10^{13} e^{\frac{-U}{2RT}}$ , где  $U$  — энергия образования неспаренного электрона на поверхности. Передача радикала в объем осуществляется путем взаимодействия соединения со стенкой:  $MR + V \rightarrow MV + R\cdot$ , где  $V$  обозначает свободную валентность. Энергия активации этого процесса мала. Так как  $U$ , имеющая обычно величину 20—30 ккал, значительно меньше величины энергии разрыва связи, например, связи С—С (84 ккал), скорость генерации радикалов на стенке на несколько порядков превышает скорость образования их в объеме в результате межмолекулярных столкновений.

Как легко подсчитать из приведенного выражения, при  $U=20$  ккал и  $t=25^\circ\text{C}$  число свободных валентностей на  $1\text{ см}^2$  поверхности составит  $n \cdot 10^5$ . Это число невелико. Однако в реальном кристалле всегда имеются дефекты (вследствие наличия примесей или смещения атомов в интерстициальные положения), которые либо сами являют собой свободную валентность, либо способствуют снижению энергии образования неспаренного электрона. Подобные дефекты, мигрируя в кристалле, поступают на поверхность. Число дефектов в кристалле определяется числом теп-

ловых дефектов  $n = ae^{\frac{-b}{T}}$  ( $a$  и  $b$  — коэффициенты,  $T$  — абсолютная температура), плюс число примесных атомов в кристаллической решетке, плюс число свободных валентностей на внутрискристаллических поверхностях дислокаций, каверн, микротрещин. Общее количество дефектов того или иного рода составляет величину порядка  $n \cdot 10^{20}\text{ г}^{-1}$ . Методом ЭПР на свежей поверхности кварцевого порошка было установлено  $10^{18}$  радикалов на  $1\text{ г}$  вещества (Семенов, 1959). Н. Н. Семенов (1958, стр. 291) указывает, что «любая активная поверхность в соприкосновении с любыми молекулами будет в той или иной мере служить генератором свободных радикалов. Под активной мы понимаем поверхность, состоящую из кристаллов, для которых  $U$  значительно меньше энергии диссоциации молекулы на радикалы, или поверхность, которая имеет любое (может быть и высокое) значение  $U$ , но содержит достаточно большое число дефектов».

Роль стенок реакционного «сосуда», в котором протекает процесс превращения ОВ, играет поверхность минеральной части горных пород.

Механизм гетерогенной радикальной реакции можно представить следующим образом:

- 1)  $V + H_2O \rightarrow VOH + H\cdot$
- 2)  $H\cdot + OB \rightarrow UB + R\cdot$
- 3)  $V + R\cdot \rightarrow VR$
- 4)  $VR + VOH \rightarrow ROH + VV\cdot$

На первой стадии инициируется радикал за счет свободной валентности  $V$  и образуется хемосорбированное соединение  $VOH$ . В качестве исходной, конечно, может быть не только молекула воды, но и любое другое соединение. Далее радикал передается в объем и происходит описанная реакция преобразования  $OB$  в углеводород ( $UB$ ) с возникновением сильносопряженного высокомолекулярного радикала  $R$ . Третья стадия — гибель этого радикала в стенке. Миграция на поверхности  $VR$  и  $VOH$  приводит к отложению окисленного кокса  $ROH$  и уничтожению свободной валентности. На третьей стадии можно было бы представить другой процесс —  $R\cdot + VOH \rightarrow ROH + V$  с регенерацией свободной валентности. Однако он ввиду сильного сопряжения радикала  $R\cdot$  термодинамически неблагоприятен. Чтобы осуществлялась регенерация  $V$ , процесс должен идти следующим образом:

- 1)  $V + H_2O \rightarrow VOH + H\cdot$
- 2)  $H\cdot + OB \rightarrow UB + H\cdot$
- 3)  $H\cdot + VOH \rightarrow V + H_2O$

В этом случае мы имеем дело с радикальным механизмом гетерогенного катализа. Свойства катализатора остаются неизменными, но неизменной остается также и термодинамика реагирующей системы на второй стадии.

Таким образом, изложенное понимание роли твердой фазы приближается к представлению о роли гетерогенного катализа. Однако имеются существенные различия.

1. Действие катализатора требует непосредственного контакта вещества с поверхностью, в то время как радикалы с поверхности передаются в объем. При заполнении поверхности хемосорбированными соединениями каталитический процесс затухает. Радикалы могут, как показали исследования С. З. Рогинского (1956), передаваться в объем даже через закоксованную поверхность.

2. Активность катализатора почти исключительно определяется свойствами его поверхности, в частности величиной  $U$ . Способность к генерации свободных радикалов зависит от структуры кристаллов в целом, в частности от числа структурных дефектов, примесей, наличия микроверн, дислокаций и т. п. При этом имеют значение не только данное состояние кристалла, но и его геологическая история, возникновение в ходе ее новых дефектов и т. п.

3. Катализатор в ходе химической реакции остается неизменным. Если же процесс сопровождается энергопередачей, как в рассматриваемом нами случае, то это неизбежно должно вести к необратимым изменениям в состоянии кристаллической фазы или, лучше сказать, необратимые изменения твердой фазы являются источником той энергии, которая передается в объем.

Таким образом, генерирующая способность твердой фазы горных пород тесно связана с эволюцией в течение геологического времени. Активность породы не ограничивается только ресурсами свежей поверхности. В ходе реакции наступает достаточно быстрое насыщение поверхности связываемыми молекулами реагирующего вещества. Поэтому весьма эффективны в лабораторных условиях катализаторы могут не иметь никакого геохимического значения. Возникновение свободных валентностей в кристаллах, в частности дефектов, и их миграция может быть обусловлена процессами раскристаллизации и перекристаллизации пород, растворения и вторичного минералообразования, влиянием постоянно нарастающего геостатического давления, знакопеременными напряжениями, связанными с тектоническими условиями, влиянием температуры, т. е. в конечном счете, всем комплексом факторов, определяющих процесс литогенеза.

*Энергообмен в системе ОВ — твердая фаза.* Активность поверхности в рассматриваемом нами смысле сопряжена с постоянным уменьшением свободной поверхности энергии. Предстоит, следовательно, оценить сопоставимость величины свободной энергии кристаллической фазы с величиной энергопередачи, осуществляемой в реагирующую систему за счет радикального обмена.

В химической термодинамике энергия образования единицы поверхности тела оценивается удельной полной поверхностной энергией  $\varepsilon_{hkl}$  ( $\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2}$ )

$$\Delta\varepsilon_{hkl} = \Delta\sigma_{hkl} - T \left( \frac{\partial \sigma_{hkl}}{\partial T} \right)_p, \quad (9)$$

где  $\sigma_{hkl}$  — удельная свободная поверхностная энергия. Символ  $hkl$ , характеризующий кристаллографическую классификацию грани, учитывает то обстоятельство, что удельная поверхностная энергия различна для различных граней кристалла.

Изменение общей поверхностной энергии  $\Delta G$  единицы объема твердой фазы, способной совершить внешнюю работу, т. е. в частности увеличить внутреннюю энергию сопряженной с твердой фазой химической системы, получается суммированием изменения удельной свободной поверхности

энергии  $\Delta\sigma_{hkl}$  по всем граням всех типов кристаллов, составляющих твердую фазу:

$$W \sum_j^n g_j \left[ \sum_{hkl}^m \Delta\varepsilon_{hkl} j_{hkl} \right]_j = \Delta G - WT \sum_j^n g_j \left[ \sum_{hkl}^m j_{hkl} \left( \frac{\partial \sigma_{hkl}}{\partial T} \right)_P \right]. \quad (10)$$

где  $W$  — удельная поверхность твердой фазы ( $см^{-1}$ );  $j_{hkl}$  и  $g_j$  — соответственно статистический вес грани данного вида в данном типе кристалла и данного типа кристалла в составе твердой фазы, суммирование ведется по  $m$  — числу граней различного вида в данном типе кристалла и  $n$  — числу различных типов кристаллов, слагающих твердую фазу.

Энергия, высвобождающаяся в процессе консолидации и раскристаллизации горной породы, идет на увеличение внутренней энергии (точнее на увеличение теплосодержания, если рассматривать процесс при постоянном давлении):

$$\Delta H_i = \Delta Z_i + T \Delta S_i,$$

где  $\Delta S_i$  — изменение энтропии химической системы;  $\Delta Z_i$  — изменение изобарно-изотермического потенциала химической системы;  $\Delta H_i$  — изменение теплосодержания.

Указанное соотношение относится к одному молю вещества. Введем обозначения:  $c$  — концентрация продуктов реакции (углеводородов) в нефтепроизводящей породе (в  $г/г$ );  $\delta$  — удельный вес породы;  $M$  — вес одного моля продукта реакции. Тогда увеличение теплосодержания химической системы, отнесенное к количеству углеводородов в единице нефтепроизводящей породы, выразится соотношением

$$\Delta H = \frac{c\delta}{M} \Delta Z_i + T \frac{c\delta}{M} \Delta S_i. \quad (11)$$

Чтобы энергопередача с поверхности твердой фазы в химическую систему была достаточна для совершения в ней ожидаемых химических превращений, должно выполняться условие

$$\Delta G \geq \Delta H.$$

Следовательно, должно выполняться неравенство

$$W \sum_j^n q_j \left[ \sum_{hkl}^m \Delta\varepsilon_{hkl} j_{hkl} \right]_j + \underbrace{TW \sum_j^n g_j \left[ \sum_{hkl}^m j_{hkl} \left( \frac{\partial \sigma_{hkl}}{\partial T} \right)_P \right]_j}_{\Delta S_{ТВ}} \geq \frac{c\delta}{M} \Delta Z_i + \underbrace{T \frac{c\delta}{M} \Delta S_i}_{\Delta S_{ХИМ}}. \quad (12)$$

В правой и левой частях присутствуют выражения, одно из которых —  $\Delta S_{ТВ}$  — соответствует изменению энтропии поверхности единицы объема твердой фазы, а другое —  $\Delta S_{ХИМ}$  — изменению энтропии химической системы, т. е. реагирующего вещества, содержащегося в той же единице объема.

Разрешая неравенство в отношении  $\Delta Z_i$ , получим

$$\Delta Z_i \leq \frac{MW}{c\delta} \sum_j^n g_j \left[ \sum_{hkl}^m \Delta\varepsilon_{hkl} j_{hkl} \right]_j + T(\Delta S_{ТВ} - \Delta S_{ХИМ}) \frac{M}{c\delta}. \quad (13)$$

Второй член в правой части пропорционален изменению энтропии изолированной системы, включающей как рассматриваемую химическую

систему, так и твердую фазу. В соответствии со вторым законом термодинамики энтропия изолированной системы возрастает, если в ней имеет место неравновесный теплообмен. В условиях равновесного теплообмена или отсутствия теплообмена энтропия изолированной системы постоянна. Мы рассматриваем именно последний случай. Поэтому указанный член неравенства равен нулю, и окончательно получим

$$\Delta Z_i \leq \frac{MW}{c\delta} \sum_j^n g_j \left[ \sum_{hkl}^m \Delta \varepsilon_{hkl} \right]_j. \quad (14)$$

Исходя из полученного выражения, можно ориентировочно оценить порядок величины удельной поверхности твердой фазы  $W$ , обеспечивающей энергопередачу, необходимую для реализации ожидаемого химического превращения. Увеличение изобарно-изотермического потенциала  $\Delta Z_i$ , необходимое для образования углеводородов из органических соединений, имеет порядок  $n \cdot 10$  ккал/моль, удельная полная поверхностная энергия кристаллов —  $n \cdot 100$  эрг/см<sup>2</sup>, концентрацию углеводородов в нефтепроизводящей системе примем  $c = n \cdot 10^{-4}$  г/г;  $\delta = 2,5$  г/см<sup>3</sup>, средний вес граммолекулы углеводородов нефти  $M \approx 200$  г, тогда в соответствии с выражением (14)

$$W \geq n \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}.$$

Подобная величина удельной поверхности характерна для глин, карбонатных осадков и глинистых песчаников. Хорошо отсортированные среднезернистые пески имеют  $W = 300 \div 400 \text{ см}^2/\text{см}^3$ , т. е. меньше, чем требуется по условию выражения (14).

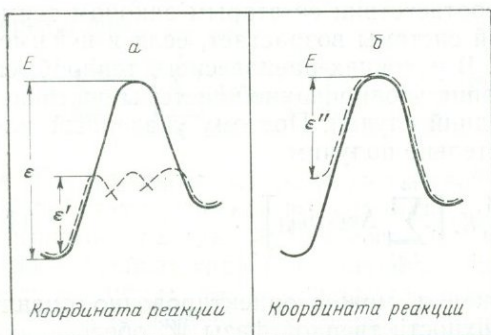
Таким образом, запас свободной поверхностной энергии твердой фазы для глинистых пород по порядку величины сопоставим с энергией, поглощаемой в эндотермических реакциях синтеза углеводородов.

Наличие в кристаллах дислокаций и внутренних дефектов служит источником свободных валентностей, поступление которых на поверхность кристаллов способно значительно увеличить ее общее энергосодержание. Кроме того, в течение геологического времени порода не только претерпевает эволюцию, обусловленную внутренними причинами, но и подвергается внешним воздействиям. Деформация кристаллов, вызываемая тектоническими напряжениями, неоднократно в течение геологической жизни породы приводит к существенному изменению структуры твердой фазы, увеличению ее поверхностной энергии и самой поверхности за счет дробления и перемещения частиц. Аналогичное действие могут оказывать пластовые воды, приводящие к метасоматической перекристаллизации, выщелачиванию и т. п.

Таким образом, с точки зрения рассматриваемого механизма энергопередачи наиболее перспективны в качестве нефтегенерирующих глинистые породы, а также породы, подвергающиеся интенсивным процессам перекристаллизации, например рифогенные или доломитизирующиеся известняки.

*Псевдотермохимический характер рассматриваемых реакций.* Необходимо отметить одну особенность рассматриваемого процесса, вытекающую из сопоставления чисто каталитического действия твердой фазы с ее ролью в качестве источника свободной энергии.

Каталитическое действие поверхности состоит в снижении энергии активации химической реакции и, как следствие этого, увеличении скорости реакции. Строго говоря, происходит не снижение энергии активации, а замена одной стадии, характеризующейся большой энергией активации, несколькими стадиями, каждая из которых характеризуется меньшими энергиями активации (фигура). При этом, однако, характер и кон-



Изменение пути реакции  
*a* — в катализируемой реакции; *b* —  
 в радикальносопряженной реакции

центрация конечных продуктов не зависят от участия катализатора и определяются только соотношениями свободных энергий компонентов реагирующей системы. Катализаторы, в частности, не могут вызвать реакцию, которая термодинамически запрещена при данной температуре. В отличие от этого процесс, характеризующийся энергообменом в системе ОВ — твердая фаза, может привести к прохождению в реагирующем объеме такой реакции и возникновению таких продуктов, в таких соотношениях, которые были бы невозможны, если рассматривать термодинамику химической системы изолированно от твердой фазы.

Как показано на фигуре, в катализируемой реакции снижается величина активационного барьера ( $\epsilon' < \epsilon$ ), но остается неизменной энтальпия ( $\Delta H = \Delta H'$ ). Во втором случае происходит изменение не только энергии активации ( $\epsilon'' < \epsilon$ ), но также величины и даже знака изменения энтальпии. В последнем случае все происходит так, как если бы увеличилась температура реакции.

Это значит, что реакция, осуществляемая путем энергообмена с твердой фазой, ведет себя как псевдотермохимическая, т. е. направление реакции, характер продуктов и их соотношение соответствуют такому течению реакции при данном составе исходных веществ, какое бы имело место при соответствующем повышении температуры среды.

Такой подход правомерен, хотя процесс совершается без теплообмена. В связи с этим следует напомнить, что температура не является координатой теплового воздействия. Такой координатой является энтропия  $S$ . При наличии теплообмена энтропия изменяется ( $dS \neq 0$ ), при отсутствии его — остается постоянной ( $dS = 0$ ). Одним из критериев в выборе физической величины, играющей роль координаты данного взаимодействия, является ее постоянство при отсутствии данного взаимодействия. Известно, что температуру можно изменить путем совершения адиабатических (без теплообмена) процессов. Например, температура тела может быть изменена путем адиабатического расширения или сжатия или путем адиабатического намагничивания и размагничивания и т. п.

Таким образом, высокотемпературный выход продуктов химической реакции в условиях низкой температуры окружающей среды можно рассматривать как реальный процесс адиабатического повышения температуры реагирующей системы за счет работы поверхностных сил кристаллических тел.

В связи с этим получает удовлетворительное объяснение одно представлявшееся до некоторой степени странным явление химизма нефтей. Дело в том, что химический состав нефти во многих отношениях соответствует высокотемпературной термодинамике. Например, в нефтях нормальные алканы существенно преобладают над изоалканами. Между тем в углеводородах, образующихся при низкой температуре, должны преобладать изосоединения. Дела не меняет то соображение, что исходные структуры ОВ, например жирные кислоты, содержат радикалы нормаль-

ного строения, так как процесс превращения жирных кислот протекает преимущественно не по пути прямого декарбоксилирования, а осуществляется кетонным путем, в ходе которого происходит изомеризация образующихся парафиновых углеводородов. Действительно, в опытах по низкотемпературному превращению органических кислот получают парафиновые углеводороды, но почти всегда изостроения (Богомолов и др., 1960; Петров и др., 1964). Многие стороны химизма нефтей получают удовлетворительное объяснение, если допустить промежуточную стадию образования олефинов, например, образование алканов меньшего молекулярного веса из высокомолекулярных алифатических соединений, реакции полимеризации и образование конденсированных структур. Однако образование олефинов — сильно эндотермический процесс, обычно допустимый при температурах начиная с 400—450° С.

Известны многочисленные попытки определить температуру нефтеобразования исходя из относительных концентраций углеводородов в нефтях. Зная свободные энергии энтропии и задаваясь  $PT$  — параметрами, можно рассчитать константы равновесия и в конечном счете равновесные соотношения компонентов системы или, решая обратную задачу, т. е. исходя из известных концентраций, определить, какой температуре они соответствуют.

В общем случае этот метод к нефтям не приложим, так как углеводороды нефти в целом не образуют равновесную систему.

Однако некоторые группы углеводородов, в особенности это касается изомеров, могут представлять достаточно подвижные и относительно быстро достигающие равновесия системы. Например, очень легко происходят различные перегруппировки в ряду гомологов бензола (Добрянский, 1961). Ф. Д. Россини и др. (1957) показали, что изомеры  $C_9$ -алкилбензолов в различных нефтях находятся в весьма устойчивых соотношениях, причем относительная концентрация их соответствует равновесной температуре 450° С. Аналогичный термодинамический расчет для  $C_8$ -алкилбензолов, проведенный Э. Б. Чекалюком (1967), дал для различных нефтей равновесную температуру 500—700° С и выше. Согласно этому же автору, соотношение изомеров гексана в нефти месторождения Конроэ отвечает температуре 730—840° С.

Разумеется, подобные температуры не могут быть достигнуты в осадочных породах. Это обстоятельство некоторыми исследователями использовалось в качестве доказательства высокотемпературного, глубокого происхождения нефти (Кудрявцев, 1967; Чекалюк, 1967), что неверно по многим причинам, на которых мы останавливаться не будем. Но сам факт высокотемпературных соотношений некоторых изомеров в нефтях требовал объяснения, на что указывал, например, А. А. Карцев в ряде работ (1968, 1969).

Мы полагаем, что псевдотермохимический характер радикальных реакций, обусловленный энергообменом в системе твердая фаза — ОВ, позволяет дать удовлетворительное объяснение этому явлению.

Такое же толкование допускают рассмотренные соотношения изотопного состава углеводородов. Если отвлечься от реального радикального механизма занижения кинетических изотопных эффектов и представить зависимость кинетического изотопного эффекта от температуры

$$\frac{K_{12}}{K_{13}} = \frac{s_{12}s_{13}^{\ddagger}}{s_{13}s_{13}^{\ddagger}} \left( \frac{\mu_{13}}{\mu_{12}} \right)^{\frac{1}{2}} \prod \frac{v_{13} e^{-v_{13}h/2k(T+\Delta T)}}{v_{12} e^{-v_{12}h/2k(T+\Delta T)}} \prod \frac{v_{13}^{\ddagger} e^{-v_{13}^{\ddagger}h/2k(T+\Delta T)}}{v_{12}^{\ddagger} e^{-v_{12}^{\ddagger}h/2k(T+\Delta T)}}$$

( $s$  — число симметрии,  $\mu$  — приведенная масса,  $v$  — колебательная частота), формально допустив увеличение температуры процесса на некоторую величину  $\Delta T$ , то при температурах, соответствующих  $T + \Delta T \approx 1000^\circ \text{K}$ ,

придем к коэффициентам разделения изотопов, весьма близким к наблюдаемому в природных углеводородах (см. таблицу).

*Некоторые аналогии радиохимических и радикальных реакций.* Еще в 1924 г. Линд и Бардвелл высказали предположение о том, что радиоактивность горных пород, возможно, является фактором, способствующим преобразованию ОВ в нефть. Эта гипотеза приобрела популярность, но вскоре интерес к ней угас, так как было определено показано, что радиация горных пород, суммированная даже в течение длительных отрезков геологического времени, не может обеспечить выход углеводородов в количествах, реально наблюдаемых в природе.

В то же время на основе радиационной гипотезы находят удачное объяснение некоторые стороны процесса нефтеобразования. Этот факт представляет для нас интерес в связи с тем, что в механизме воздействия на ОВ ионизирующего облучения и свободных радикалов много общего.

При облучении  $\alpha$ -частицами жирных кислот каприловой ( $C_7H_{15}COOH$ ), лауриновой ( $C_{11}H_{23}COOH$ ), пальмитиновой ( $C_{15}H_{31}COOH$ ), в газообразных продуктах облучения было обнаружено 33—48%  $H_2$ , 34—51%  $CO_2$ , 6—11%  $CO$ , 0,4—0,7%  $CH_4$ , 0,6—1%  $C_2H_6$ , 0,1—0,4%  $C_3H_8$  и 0,2—0,8%  $C_4H_{10}$ . В качестве жидкого продукта облучения лауриновой кислоты был идентифицирован *n*-ундекан (*n* —  $C_{11}H_{24}$ ), а пальмитиновой кислоты — *n*-пентадекан (*n* —  $C_{15}H_{32}$ ). Хенинг изучил действие  $\alpha$ -облучения на ряд органических соединений, включая углеводороды и битумы. Во всех случаях наблюдалось выделение большого количества водорода, составлявшего 20—80% общего выхода газов, несколько процентов метана и высших его гомологов. При облучении соединений, содержащих карбоксильные группы, резко увеличивался выход  $CO_2$ . Например, при облучении двухосновной себациновой кислоты ( $C_8H_{16}COONCOON$ ) выделилось 68,9%  $CO_2$ , 26,3%  $H_2$ , 0,6%  $CH_4$ ; в газовых продуктах облучения аминокислоты глицина (гликоколя) —  $NH_2CH_2COOH$  — содержалось 55,8%  $CO_2$ , 19%  $H_2$ , 11,4%  $NH_3$  и 4,8%  $CH_4$ .

Касаясь результатов этих опытов, следует отметить, что реакции, активируемые радиацией, не приводят к образованию сложной смеси продуктов, что соответствовало бы случайному разрыву связи по месту соударения частицы высокой энергии с молекулой. Это означает, что энергия частицы передается не на связь, а на молекулу в целом. В то же время энергия не успевает перераспределиться равномерно по всем связям. Наиболее вероятно воздействие частицы на связь  $C-N$  и эта связь чаще всего рвется, о чем свидетельствует высокий выход водорода во всех опытах, несмотря на то, что энергия связи  $C-N$  больше энергии связи  $C-S$ . Иначе говоря, хотя энергия возбуждения передается на молекулу в целом, она локализуется преимущественно на концевых связях  $C-N$ .

Если бы энергия возбуждения молекулы была значительно меньше, то, очевидно, она успела бы передаться дальше на связь  $C-S$  и тогда, учитывая меньшую энергию связи  $C-S$ , следовало бы ожидать преимущественного образования радикалов  $SN_2$  вместо радикалов  $N$ . Это обстоятельство может иметь значение для понимания хода реакций свободных радикалов. Энергия возбуждения молекул при воздействии свободных радикалов меньше, чем при воздействии частиц высокой энергии, но выше, чем в обычных реакциях. В последних энергораспределение по связям уже вполне равномерно. Поэтому рвутся не концевые связи  $C-S$ , что ведет к образованию слабосопряженных радикалов типа  $SN_2$ , а происходит деление молекул на приблизительно равные осколки. В соответствии с этим в процессе мягкого крекинга всегда образуется мало газообразных продуктов, в том числе метана, а преобладают углеводороды бензиновой фракции.

Что же касается реакции свободных радикалов, которые в энергетическом отношении занимают промежуточное положение между обычными

и радиохимическими реакциями, то тут особое место принадлежит радикалу  $\text{CN}_2$ . Это представляется нам одной из причин широкой распространенности метана в продуктах катагенного превращения ОВ такой же широкой, какую следовало бы ожидать у водорода, если бы нефтеобразование было обусловлено радиохимическими процессами.

Следующий фактор, представляющий значительный интерес, заключается в том, что облучение приводит к интенсивной потере молекулами функциональных групп, в частности к декарбоксилированию жирных кислот, удалению amino- и гидроксильных групп. При этом сами углеводородные структуры не претерпевают существенных нарушений. Аналогичным по характеру должно быть воздействие свободных радикалов. В связи с этим формирование углеводородов представляется скорее не как процесс синтеза, а как процесс высвобождения их из более сложных органических соединений в результате отщепления функциональных групп.

Третье обстоятельство, которое следует отметить в связи с опытами по радиационному превращению ОВ заключается в том, что при облучении  $\alpha$ -частицами жирных кислот образуются углеводороды нормального строения. Уже указывалось, например, что при облучении лауриновой кислоты образуется нормальный ундекан, а при облучении пальмитиновой кислоты — нормальный пентадекан. Напомним, что в опытах по термокаталитическому превращению жирных кислот образовывались углеводороды изостроения, в то время как в нефтях всегда существенно преобладают углеводороды нормального строения. Шеппард и Уайтхед указывали, что при относительно низких температурах образуются главным образом кетоны, а реакции декарбоксилирования начинают преобладать только при значительном повышении температуры. В связи с этим они предположили, что расщепление молекул под действием высокой энергии происходит как бы в «горячем» состоянии, иными словами, эти реакции можно рассматривать как *псевдотермохимические*, обусловленные переходом энергии возбуждения облученных молекул в колебательную энергию.

Как было показано, реакции свободных радикалов также можно рассматривать как «горячие» реакции. Одной из самых старых изучавшихся радиационно-химических реакций является разложение воды под действием  $\alpha$ -частиц. Важным следствием радиолитического разложения воды оказалось воздействие этого процесса на растворенные органические примеси. Даже при весьма значительной концентрации органических соединений последние разлагаются с выделением водорода, а иногда и углекислоты. Причем почти половина химической активности, возникающей в воде, переносится на молекулы растворенного вещества.

Считается, что активированная вода состоит из свободных радикалов  $\text{H}\cdot$  и  $\text{OH}\cdot$ . Никакой другой вид активных частиц в воде не мог бы иметь продолжительность жизни, достаточную для того, чтобы успеть эффективно прореагировать с чрезвычайно диспергированными молекулами растворенного вещества.

Примечательно, что выход водорода при радиолитическом разложении воды зависит от вида облучения. При облучении  $\alpha$ -частицами и дейтонами наблюдается большой выход водорода, в то время как при рентгеновском облучении водорода образуется мало. Аллен совершенно справедливо связывает этот факт с концентрацией радикалов. В самом деле, электроны, возникающие в воде при поглощении рентгеновских лучей, имеют наименьшую плотность выделения энергии вдоль своего пути ( $3 \text{ кэв/см}$ ) и дают наименьшие концентрации свободных радикалов на единицу объема. В противоположность им  $\alpha$ -частицы ( $1430 \text{ кэв/см}$ ) и дейтоны ( $175 \text{ кэв/см}$ ) интенсивно ионизируют на коротком участке и образуют высокую концентрацию радикалов в узкой зоне, расположенной вдоль следа частицы.

Вследствие этого велика вероятность рекомбинации возникших радикалов и соответственно велика величина стационарного давления свободного водорода.

Последствия появления в воде свободных радикалов  $H\cdot$  и  $OH\cdot$ , генерируемых «стенкой», приближаются к последствиям процесса радиации с низкой плотностью выделения энергии. Следовательно, выход активных радикалов наибольший, а вероятность рекомбинации и образования свободного водорода весьма мала.

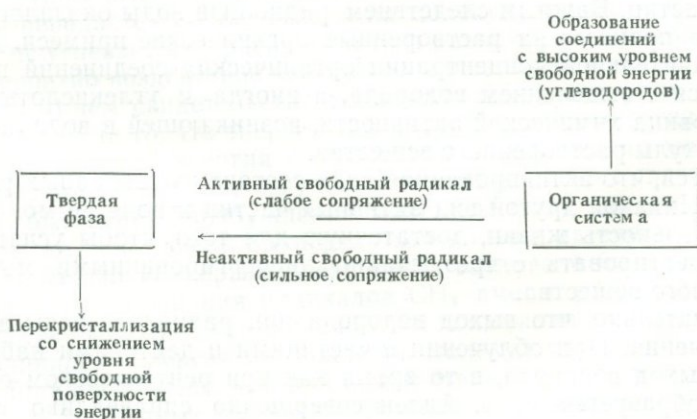
В естественных условиях твердая поверхность горных пород находится в контакте со связанной водой. Поэтому передача свободной валентности в объем и активация органических соединений, вероятнее всего, происходит через промежуточное образование радикалов  $H\cdot$  и  $OH\cdot$ . При этом вследствие полярности радикалы  $OH\cdot$  оказываются сорбированными на поверхности твердых частиц, а радикалы  $H\cdot$  передаются в объем.

Это значит, что при гибели сильносопряженных высокомолекулярных радикалов на поверхности последние рекомбинируют с радикалами  $OH\cdot$ . Вследствие этого, с одной стороны, в реагирующей системе накапливаются соединения, *обогащенные водородом*, а с другой — на поверхности твердой фазы горных пород накапливаются окисленные высокомолекулярные соединения.

Как видно, некоторые факты химизма природных углеводородов, объясняемые радиохимическими процессами, могут быть связаны с близкими им по характеру действия реакциями свободных радикалов в рассматриваемом смысле.

Мы привлекали радиохимические реакции только с целью проведения аналогий между ними и радикальными реакциями. Однако в некоторых случаях они могут иметь самостоятельное значение. Например, почти несомненно, что специфическая битуминозность отложений, вмещающих урановые руды, которая отмечалась многими исследователями, обязана радиационному фактору превращения  $ОВ$ .

*Химическая модель нефтеобразования и некоторые геохимические выводы.* Суммируя изложенное, можно представить модель образования  $ОВ$  в природных условиях:



Состав нефти в залежи, а также изменение состава газа и нефти по разрезу осадочных пород зависят не только от того или иного механизма образования углеводородов, но определяются также характером исходного  $ОВ$ , глубиной и характером его изменения в период пребывания в зоне диагенеза, процессами образования нефти (микронепти) в неф-

тематеринских породах и эволюцией состава нефти в залежи, механизмом и стадией (по отношению к развитию нефтеобразовательного процесса в нефтепродуцирующих отложениях) первичной миграции, изменениями, обусловленными вторичной миграцией, комплексом физико-химических условий в нефтях (включая минеральный состав твердой фазы, характер пластовых вод, окислительно-восстановительные условия), термической и тектонической историей отложений и т. п.

Однако многие особенности геохимии нефти, несомненно, связаны с механизмом первичного акта зарождения углеводородов нефти. Руководствуясь предложенной здесь моделью, можно сделать некоторые выводы, касающиеся этой стороны процесса нефтеобразования.

1. Новое содержание получает вопрос о тепловом режиме процесса нефтеобразования. Почти все гипотезы происхождения нефти путем химического, в том числе каталитического, превращения ОВ рассматривали тепло как неперемный фактор *механизма* нефтеобразования.

Тепло как фактор преобразования ОВ представлялось необходимым с двух точек зрения — термодинамической и кинетической, во-первых, ввиду низкого запаса свободной энергии исходных для нефти органических соединений, во-вторых, ввиду весьма низкой скорости органических реакций при низкой температуре.

Рассмотренный принцип энергопередачи в сопряженной системе: твердая фаза — ОВ разрешает проблему дефицита внутренней энергии органических соединений в эндотермических реакциях синтеза углеводородов. Что касается кинетики, то вследствие низких энергий активации константа скорости радикальных реакций значительно выше константы скоростей любой реакции валентнонасыщенных соединений. Лимитирующим фактором здесь является не скорость самой химической реакции, а интенсивность инициирования радикалов.

Таким образом, тепло оказывается ненужным, оно теряет свое значение в качестве неперемного условия нефтеобразования. Углеводороды могут образовываться в осадочных породах при любых температурах, даже самых низких.

Поскольку процесс, активируемый свободными радикалами, энергетически эквивалентен увеличению температуры в системе до  $1000^{\circ}\text{C}$ , практически несущественно протекает этот процесс в среде, имеющей температуру 25 или  $150^{\circ}\text{C}$ . Слабая зависимость радикальных реакций от температуры непосредственно следует из известного дифференциального соотношения для константы скорости:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

Так как активационный барьер радикальных реакций весьма мал по сравнению с обычными реакциями, константа скорости мало зависит от температуры. Отсюда следует, что первичная нефть (микронепть), образующаяся в осадочных породах в весьма широком диапазоне температурных условий, должна представлять собой достаточно однотипное вещество.

Сказанное совершенно не означает, что температурные условия никак не контролируют процесс нефтеобразования. Речь идет лишь о незначительной роли теплового воздействия в механизме самих химических реакций, приводящих к образованию углеводородов. Однако температура является существенным параметром состояния твердой фазы. Например, образование структурных дефектов типа Шоттки можно представить как реакцию диссоциации атомов в узле на вакансию [ ] и свободную валентность на поверхности:  $[V] + E_f = [ ] + V$ , где  $E_f$  — энергия образования дефектов;  $V$  — свободная валентность. Концентра-

ция дефектов такого рода описывается экспоненциальной зависимостью  $n = C \exp(-E_f/kT)$ , т. е. число дефектов, а следовательно, активность пород, в нашем понимании, растет с увеличением температуры. Отсюда следует, что температура определяет интенсивность процесса нефтеобразования. Образование дефектов связано с увеличением так называемой конфигурационной энтропии (Ормонт, 1968), вследствие чего некоторое число дефектов отвечает минимуму свободной энергии кристалла. Поэтому при особо высоких температурах может создаться положение, при котором будет достигнута равновесная концентрация дефектов (ввиду увеличения члена  $TS$  в выражении  $U = Z + TS$ ). При этом, несмотря на наличие дефектов, твердая фаза окажется неактивной. Поэтому интенсивность образования свободных валентностей с увеличением температуры, а следовательно, и интенсивность процесса нефтеобразования имеет некоторый температурный максимум.

Наконец, процессы эволюции микронепти и нефти могут в значительной мере контролироваться обычными реакциями, поскольку эти процессы носят экзотермический характер и для них отпадают те термодинамические ограничения, которые имеют место для первичного акта превращения ОВ в углеводороды нефти.

Таким образом, температура и термическая история отложений не определяют *возможность* образования углеводородов, до определенного предела от температуры мало зависит характер образующихся компонентов нефти, но она определяет *интенсивность* нефтеобразования, причем последняя не является монотонной функцией температуры, а имеет некоторый максимум. Точное определение температурной зависимости нефтеобразования и конкурентного вклада радикальных и обычных реакций в процессе нефтеобразования должно стать предметом специальных исследований.

2. Псевдотермохимический характер реакции свободных радикалов означает осуществление «горячих» реакций в «холодной» массе. При тепловом воздействии вся масса ОВ претерпевает последовательный ряд химических превращений. При радикальной энергопередаче химическая реакция протекает только с теми молекулами, которые подверглись радикальной атаке. С этой точки зрения, по-видимому, находит наилучшее объяснение тот факт, что в нефтях глубокопревращенные соединения соседствуют с соединениями, сохранившими почти полностью структуру исходного ОВ, такими, как порфирины, изопреноиды и т. п.

3. По сути механизма преобразования ОВ под воздействием спорадически генерируемых твердой фазой радикалов вытекает, что этот процесс носит в известной степени дискретный характер. Данная особенность реакций радикального обмена способна объяснить такую проблему геохимии нефти, как отсутствие в породах продуктов промежуточных стадий превращения ОВ в нефть. В самом деле, если процесс мыслится как последовательное изменение органических соединений, то наряду с углеводородами в различных осадочных породах должны наблюдаться промежуточные вещества промежуточных стадий. Например, как показывают эксперименты по каталитическому превращению жирных кислот (Пустильникова, 1964), в катализате наряду с углеводородами присутствует значительное количество кетонов, в том числе циклопентанонов и циклогексанонов. В битумоидах осадочных пород подобные соединения не обнаружены.

При появлении в системе радикала его активность локализуется на одной молекуле и преобразование ее совершается одностадийно. Цепные реакции не составляют исключения, так как они сводятся большей частью к перманентному воспроизведению одной и той же стадии. Вследствие этого конечные продукты получаются сразу как бы путем

«отстреливания» отдельных структур, в том числе углеводородных, которые могут образовываться в слабо измененной массе остального вещества.

С этим связана еще одна геохимическая особенность действия рассматриваемого механизма. В скоростях обычных реакций лимитирующей является низкая при небольших температурах кинетика химических превращений. Поэтому образование углеводородов растянуто во времени. В механизме радикального обмена лимитирующей является частота появления радикалов. В каждом таком акте образование углеводорода совершается быстро, но растянуто во времени накопление углеводородных молекул. Поэтому, если в ходе геологического времени выделять последовательные стадии нефтеобразования, то они должны отличаться не столько качественным составом превращающегося вещества, сколько количеством накопленных к данному моменту углеводородов. Конечно, это положение характеризует только тенденцию в химизме образования углеводородов, поскольку метаморфизм ОВ пород в целом определяется большим числом различных факторов.

Подобные представления хорошо согласуются с геологическими данными, так как, если нельзя указать породы, в которых присутствуют вещества, промежуточные по отношению к углеводородам, то можно указать непрерывный ряд пород, отличающихся отношением количества углеводородов к общему содержанию ОВ.

4. Процесс нефтеобразования в сопряженной системе: ОВ — твердая фаза предполагает, что исходное для нефти ОВ, так же как и образующиеся углеводородные компоненты, пребывает в рассеянном состоянии, т. е. именно так, как это трактуется современной теорией осадочно-миграционного происхождения нефти, разработанной Н. Б. Вассоевичем (1955, 1967). Термин «микронепть», введенный Н. Б. Вассоевичем (1959), совершенно точно передает характер продуктов, образующихся в результате радикальных реакций. Это в буквальном смысле слова «микро»-нефть, причем сразу нефть. Процесса так называемого «созревания» микронепти, как и вообще эволюции готовой нефти, мы здесь не касаемся.

5. Радикальные реакции с участием в качестве первичных активных частиц радикалов  $\dot{H}(CH_3)$ , генерируемых на стенке, из очевидных соображений не могут способствовать реакциям дегидрирования.

Образование, скажем, ароматических структур из соединений насыщенного характера, требующее многостадийного процесса дегидрирования, описанным путем вряд ли происходит, хотя в обычных термохимических реакциях при температурах, отвечающих необходимому распределению уровней свободных энергий, ароматические углеводороды можно получить из любого исходного органического соединения. В связи с этим наиболее приемлемой является концепция преимущественно унаследованного характера основных углеводородных структур, а именно образование алканов преимущественно за счет насыщенных жирных кислот, нафтенов — за счет непредельных жирных кислот и других полиеновых липидов, ароматических углеводородов — за счет органических соединений, содержащих ароматические ядра (фенолов, бензойных кислот, ароматических аминокислот, терпенов и т. п.). Некоторые циклические компоненты типа каратиноидов могли быть исходными для образования гибридных нафтенoarоматических углеводородов. Обоснование такого подхода с точки зрения изотопии углерода было дано акад. А. П. Виноградовым и Э. М. Галимовым (1970). Значение радикальных реакций на первом этапе сводится к высвобождению этих структур из состава сложно построенных органических соединений путем разрыва связей, удаления функциональных групп и т. п. Это, конечно, не означает, что другие процессы превращения и синтеза углево-

дородов совершенно не идут. Однако с термодинамической, кинетической и изотопной точек зрения связь определенных классов углеводородов нефти с определенными биохимическими компонентами исходного ОВ вполне оправдана.

6. Процесс нефтеобразования неразрывно связан с эволюцией твердой фазы горных пород, вместе с которой, как мы пытались показать, ОВ составляет термодинамически единую систему. Преобразования минерального состава и структуры пород, поддерживающие их активность в качестве генераторов свободных радикалов и увеличивающие запас их свободной поверхностной энергии, вероятно, являются не менее существенными факторами нефтеобразования, чем характер исходного ОВ.

Из термодинамических соображений, касающихся энергообмена в системе ОВ — твердая фаза, следует, что наиболее подходящими породами в качестве нефтематеринских являются глинистые отложения. Это находится в согласии с принятыми представлениями. Однако надо добавить, что породы, способные к интенсивным процессам перекристаллизации и метасоматоза, к числу которых следует отнести некоторые разновидности известняков, например рифогенных, также могут быть нефтепродуцирующими.

Физико-химические или тектонические факторы, обуславливающие динамичность развития минеральной фазы, имеют непосредственное отношение к химизму нефтеобразования. Иначе говоря, термодинамика превращения ОВ в нефть — это термодинамика сопряженной системы: ОВ — твердая фаза, т. е. в геологическом смысле процесс превращения ОВ в нефть является неотъемлемой стороной более общего процесса литогенеза.

#### Л и т е р а т у р а

- Андреев П. Ф., Богомолов А. И., Добрянский А. Ф., Карцев А. А. Превращение нефти в природе. Л., Гостоптехиздат, 1958.
- Богомолов А. И., Хотынцова Л. И., Панина К. И. Превращение стеариновой кислоты. — Геохимический сборник ВНИГРИ, № 6. М., Гостоптехиздат, 1960.
- Вассоевич Н. Б. О происхождении нефти. — Труды ВНИГРИ, вып. 83, 1955, № 1.
- Вассоевич Н. Б. Микронепть. — Труды ВНИГРИ, вып. 132, 1959.
- Вассоевич Н. Б. Теория осадочно-миграционного происхождения нефти. — Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- Вдовыкин Г. П., Дуров Ю. Н., Маров И. Н. Свободные радикалы в нефтях Северо-Западного Предкавказья. — Геохимия, 1967, № 7.
- Виноградов А. П., Галимов Э. М. Изотопия углерода и проблема происхождения нефти. — Геохимия, 1970, № 3.
- Галимов Э. М. Изотопный состав углерода газов земной коры. — Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 5.
- Галимов Э. М., Ивлев А. А., Кузнецова Н. Г. Изотопный состав углерода газообразных углеводородов в нефтях и некоторые вопросы их генезиса. — Геохимия, 1970, № 7.
- Галимов Э. М. Об оценке кинетического изотопного эффекта радикальных реакций. — Ж. физ. химии, 1972, № 9.
- Добрянский А. Ф. Химия нефти. Л., Гостоптехиздат, 1961.
- Карцев А. А. К вопросу о факторах и направлениях геохимического превращения нефтей. — Геология нефти и газа, 1968, № 4.
- Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969.
- Кудрявцев Н. А. Состояние вопроса о генезисе нефти на 1966 г. — В сб. «Генезис нефти и газа». М., «Недра», 1967.
- Максимов С. П., Еременко Н. А., Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Ботнева Т. А., Панкина Р. Г. Закономерности изменения состава попутных газов по стратиграфическому разрезу. — Геология нефти и газа, 1959, № 1.
- Меландер Л. Изотопные эффекты в скоростях реакций. М., «Мир», 1964.
- Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., «Высшая школа», 1968.
- Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.
- Петров А. А., Бедов Ю. А., Пустильникова С. Д., Оситянская Л. З. Получение нефтяных углеводородов из жирных кислот термокаталитическим путем. Сообщение II. Термокаталитическое превращение олеиновой кислоты. — В сб. «Среда и процессы нефтеобразования». М., «Недра», 1964.
- Прайер У. Свободные радикалы. М., Атомиздат, 1970.

- Пустильникова С. Д. Термодинамический синтез нефтяных углеводородов на основе жирных кислот. Автореф. канд. дисс., М., 1964.
- Россини Ф. Д., Мейер Б., Стрейф А. Углеводороды нефти. Л., Гостоптехиздат, 1957.
- Рогинский С. З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Семенов Н. Н. Основные проблемы химической кинетики. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Чекалюк Э. Б. Нефть верхней мантии. Киев, «Наукова Думка», 1967.
- Frank W. M. Carbon isotope composition of natural methane occurrence.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 52, 1968, N 5.
- Gutowsky H. S., Ray R. R., Rutledge R. L., Unterbergen R. R. Carbonaceous free radicals in crude petroleum.— J. Chem. Phys., 28, 1958, N 4.
- Sackett W. M., Nakaparsin S., Dalrymple D. Carbon isotope effects in methane production by thermal cracking.— Internat. Meeting Org. Chem., Sept., Oklahoma, 1966.
- Sackett W. M. Carbon isotope composition of natural methane occurrence.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 52, 1968, N 5.

М. А. Бестужев

## ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ НОВЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

*Общие замечания.* В настоящее время изучение органического вещества (ОВ) осадочных пород не может ограничиваться определением общих параметров, позволяющих давать качественные и количественные характеристики широких групп его компонентов.

Развитие геохимических знаний и применение получаемых результатов к конкретным проблемам поисков нефти вызывает необходимость более глубокого химического исследования всех форм ОВ, находящегося в породах, будь то скопление газообразных, жидких или твердых продуктов в виде залежей или только рассеянного органического вещества (РОВ), более или менее связанного с породой: летучие выделения, битумы, кероген, минерально-органические комплексы, асфальты и т. п.

В последнем случае ко всем имеющимся трудностям исследования сложных химических смесей прибавляется ряд добавочных препятствий в виде низких концентраций, нерастворимости, трудно отделимого минерального субстрата и т. п. В силу этих обстоятельств применение новых аналитических методов к изучению нефтей и газов опережает такое в отношении РОВ пород; инструментальные, спектральные и другие методы анализа, которые уже получили широкое применение в лабораториях нефтехимического и нефтеперерабатывающего профиля, только еще начинают входить в обиход геохимических и геологоразведочных исследовательских нефтепоисковых организаций («Современное состояние исследований органического вещества осадочных пород», 1969). В последние несколько лет в этой области наблюдается прогресс, о котором можно судить хотя бы по сводке в книге Эглинтон (Eglinton, 1969).

Целью нашего сообщения является краткая характеристика новых аналитических методов, имеющих большие перспективы в области геохимических исследований. Эти методы частично применяются для серийных анализов в некоторых лабораториях во Франции и других странах и, как нам кажется, вполне себя оправдали.

Список методов, приведенный ниже, не является исчерпывающим и содержит главным образом те из них, с которыми нам и нашим коллегам приходилось сталкиваться на практике при проведении анализов пород и нефтей, связанных с поисками нефти.

*Хроматографические методы.* Среди прогрессивных хроматографических методов, сильно развившихся в последнее время, следует в особенности остановиться на хроматографии в тонком слое, фильтрации на специальных гелях и комбинированном методе пиролиза и газо-жидкостной хроматографии. Все эти методы были разработаны вне рамок геохимии и уже нашли применение в различных областях знаний. Однако для их внедрения в геохимию требуются добавочные исследования, позволяющие приспособить существующие методики к специфическим случаям анализа ОВ пород.

Все эти хроматографические методы предназначены для анализа высокомолекулярных соединений с применением малых и даже микронавесок вещества. В зависимости от задач исследования хроматографические определения могут дать не только компонентный состав сложных смесей, но также более или менее подробные указания на химическую структуру и индивидуальность их отдельных компонентов.

**А. Хроматография в тонком слое.** Тонкослойное хроматографирование широко применяется в различных областях как самостоятельный метод и в комбинации с другими методами (Janak, 1970).

В последние годы появилось много систем, позволяющих серийное проведение анализов с минимальной затратой труда и времени:

1) Комплектное оборудование для приготовления пластинок и их обработки (Shandon, Desaga и др., Roucaire — Paris);

2) камера Camag Vario — KS (по Гейсу и Шлитту — «Chromatographia», 1968, 1. Paris Labo);

3) готовые к употреблению пластинки с тонким слоем силикагеля окиси алюминия или целлюлозы на стекле и алюминии (Merck).

Укажем также на ряд руководств, специальных посвященных этой технике, на русском (Ахрем и Кузнецова, 1964) и иностранных языках (Randerath, 1964; Bobitt, 1963), а также на работы последнего (четвертого) Международного симпозиума по определению органических соединений с помощью хроматографии на бумаге и в тонком слое, проходившего в Риме в сентябре 1969 г. (Morris, 1964).

Тонкослойная хроматография находит довольно широкое применение при изучении экстрактов всевозможных геологических образцов, содержащих разнородные химические вещества. Эти экстракты непосредственно анализируются на пластинках или же предварительно разделяются на фракции с помощью колоночной хроматографии. Таким способом сложные смеси веществ могут быть разделены на отдельные классы соединений: насыщенные и ненасыщенные углеводороды, эфиры жирных кислот, кислоты, спирты, пигменты и др. В этих случаях тонкослойная хроматография представляет большой интерес как быстрый способ характеристики сложных смесей. При более подробных анализах с применением специальной техники для каждого рода веществ можно получить более детальные данные для компонентов отдельных групп.

Метод тонкослойной хроматографии для более полного изучения отдельных классов соединений применяется наиболее часто во многих случаях.

1) для разделения и контроля разделения при колоночной хроматографии различных сернистых соединений в средних фракциях нефтей (Караулова, 1969);

2) для обнаружения непредельных и других соединений, способных реагировать с ионом серебра. Для этой цели адсорбент пропитывается 2%-ным водным раствором азотнокислого серебра (Morris, 1964);

3) для определения элементарной серы, присутствующей часто в современных осадках; в этом случае применяется «силикагель G» с красителем «родамином G6» (Morphy а. о., 1965).

4) для анализа аминокислот, стероидов (Lisboa, 1970) и особенно углеводов.

Сочетание тонкослойной и газо-жидкостной хроматографии является, по-видимому, в настоящее время наилучшим методом для исследования углеводов в виде эфирных производных в геологических образцах.

**Б. Фильтрация на специальных гелях.** Фильтрация на специальных гелях с целью разделения полимерных соединений на фракции различных молекулярных масс находится (в отношении анализа высокомолекулярных компонентов нефтей и битумоидов) еще в стадии разработки.

Разделение на фракции может быть осуществлено двумя способами: 1) по типу препаративной хроматографии с большими колонками и последующим выделением и анализом компонентов, требующей значительной затраты труда и времени; 2) по типу газо-жидкостной хроматографии с колонками небольшого диаметра и автоматизированным ходом анализа. Последний тип хроматографии привлекает в настоящее время наибольшее внимание исследователей.

Однако при проведении опытов с веществами, извлеченными из нефтей, других нафтидов, битумоидов из осадочных пород и т. п., выяснилось, что техника фильтрации на гелях, разработанная ранее главным образом для синтетических полимеров с *однородными молекулами*, не может быть перенесена автоматически на природные смеси разнородных молекул, различающихся как по размерам, так и по форме. Кроме того, становится ясным, что получение кривых распределения молекулярных масс компонентов этих смесей без более подробной характеристики их структуры не дает достаточных данных для решения проблем, поставленных геохимией.

При фильтрациях на гелях узких фракций углеводородов (УВ) среднего молекулярного веса было установлено, что кроме молекулярной массы в этом случае немалую роль могут играть другие свойства молекул: форма, полярность, присутствие функциональных групп и т. п.

Особенно интересные данные в этом отношении были получены в последнее время с применением гелей на базе алкилированного решетчатого декстрана (Sephadex LH-20).

Мэйр (Maig a. o., 1967) добился довольно четкого отделения нафтеновых УВ от изопарафиновых и алкилбензолов от алкилцикланобензолов.

Недавно была также показана возможность разделения на том же геле: 1) нафтеновых УВ по числу циклов в молекуле; 2) нафтеновых УВ с конденсированными и неконденсированными циклами; 3) 1,2-дифенила от 2,6-диметилнафталина; 4) изопарафиновых УВ в зависимости от числа С-атомов в молекуле (Talarico a. o., 1968).

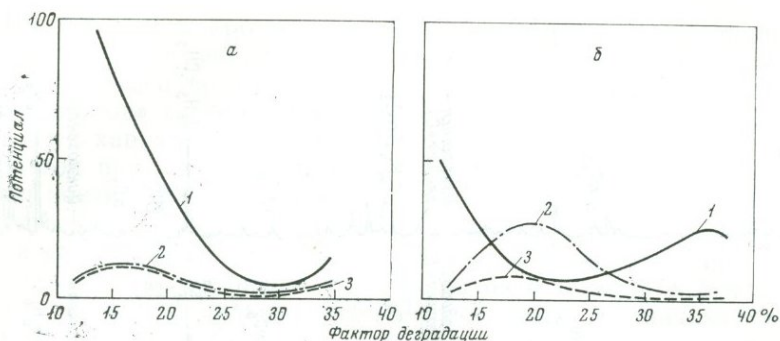
Всеобщее распространение (Janak, 1970; Нэгмон, 1970) получили три главных типа гелей для анализа: 1) неорганические гели с однородными порами — сферосил или порасил; 2) пористые полимеры с высококоразвитой поверхностью: полистиролгель или стирагель, получаемые полимеризацией стирола с дивинилбензолом в качестве сшивателя; 3) алкилированный решетчатый декстран — сефадекс LH-20.

Следует еще упомянуть о двух новых гелях, появившихся недавно: (Waters Associates) дюрапак-порасил, в котором группы ОН частично замещены на алкильные и алкоксильные радикалы; парапак — сополимер стирогеля с полярными группами (акрилонитрил, полигликоль и т. п.).

В качестве примеров применения фильтрации на гелях укажем на работы сотрудников Американского горного бюро и других исследователей по фильтрации нефтей (Oelert a. o., 1970), отдельных нефтяных фракций (Coleman a. o., 1969) и остатков с высоким содержанием порфиринов (Rosscup, Pohlman, 1967), а также на фракционирование и определение молекулярных весов битумоидов и асфальтенов (Altgelt, 1965; Snyder, 1969; Dickie, Yen, 1967).

Перспектива развития фильтрации на гелях зависит от дальнейшего изучения механизма процесса фильтрации, взаимодействия геля и различных растворителей, а также получения специфических гелей, отвечающих условиям разделения различных групп соединений.

В. Комбинированный метод пиролиза и газо-жидкостной хроматографии. Комбинированный метод пиролиза и газо-жидкостной хроматографии нашел довольно широкое применение в геохимии для характеристики керогена осадочных пород.



Фиг. 1. Зависимость потенциалов газа, нефти и ароматики от фактора деградации для серии проб двух горизонтов (зоны  $\gamma$  и С) готландских отложений (силур) Сахары (Gigaud, 1970)

$a$  — зона  $\gamma$ ;  $b$  — зона С. 1 — газ; 2 — нефть; 3 — арены

Главное достоинство этого метода заключается в том, что кероген подвергается пиролизу вместе с породой; таким образом, отпадает необходимость трудоемкой и сложной операции его выделения. При незначительном времени анализа и навесках породы от 50 до 200 мг возможно серийное выполнение определений.

Техника и аппаратура пиролиза при низкой температуре ( $280^{\circ}\text{C}$ ), разработанная Гайраудом (Gigaud, 1970), заключается в следующем: анализируемая порода, размельченная до зерен в 2–3 мм, экстрагируется хлороформом в аппарате Сокслета в течение 30 дней. После экстракции порода, лишенная битумоидов, высушивается при  $105^{\circ}\text{C}$  в течение 24 час для удаления влаги и следов растворителя. Сушку заканчивают, выдерживая образец в течение нескольких часов в частичном вакууме при  $60^{\circ}\text{C}$ .

Для удаления последних следов влаги, растворителя и легких углеводородов, которые могут быть адсорбированы на глинах, порошкообразный образец породы в платиновой лодочке помещается в аппарат для пиролиза и подвергается предварительному нагреванию до  $140^{\circ}\text{C}$  в токе гелия в течение 60 мин.

После этой предварительной обработки производится собственно пиролиз при  $280^{\circ}\text{C}$  в течение 20 мин. Легкие продукты пиролиза поступают в специальную ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, которая находится между печью пиролизатора и хроматографом. После окончания пиролиза содержимое ловушки вводится в парообразной фазе в колонку хроматографа через специальный вентиль путем погружения ловушки в металлическую баню.

Хроматограммы, получаемые при низкотемпературном пиролизе, указывают на потенциальные возможности генерации нефти и газа для данной осадочной породы, тогда как пиролиз при более высоких температурах ( $500^{\circ}\text{C}$  и выше) дает характеристику самого керогена в отношении его дальнейшей эволюции.

При проведении пиролиза при высоких температурах продукты пиролиза после хроматографа поступают в специальный окислитель. Образующийся углекислый газ затем определяется количественно. Из этих данных выводится «фактор деградации»  $T_d$  по формуле

$$T_d = \frac{\Delta C}{C},$$

где  $\Delta C$  — количество углерода в продуктах пиролиза;  $C$  — количество углерода в образце перед пиролизом.



На основании хроматографии низкотемпературного пиролиза подсчитываются «потенциалы» газа (сумма  $C_1-C_3$ ), нефти (сумма  $n$ -алканов  $C_4-C_{10}$  и аренов —  $C_6, C_7, C_8, C_9$ ). Из сопоставления различных «потенциалов» с «фактором деградации» для различных образцов, получаются характерные кривые, приведенные на фиг. 1.

Метод пиролиза и хроматографии был применен для анализа ряда пород континентального и морского происхождения. При пиролизе континентальных осадков получают главным образом метан, этан, бензол и его гомологи, в то время, как осадки морского типа дают большее количество метановых углеводородов и гомологов бензола. В продуктах пиролиза сильно метаморфизованных готландских сланцев из Алжира (фиг. 2, *а, б*) преобладают  $n$ -алканы (Bordenave *а. о.*, 1969).

Исследование ОВ современных морских осадков в бассейне Аркашона (Франция) и в каньонах западной части Средиземного моря позволило установить два типа керогена (Connan, Giraud, 1968).

Опыты пиролиза и хроматографии велись с концентратами керогена при разных температурах — 280, 500 и даже 900°С. Данные пиролиза при последней температуре служили для определения «фактора углеродификации», предложенного Граншем (Gransch, Eisma, 1969), т. е. той части углерода, которая остается после пиролиза керогена в течение 90 мин при 900°С.

Все результаты пиролиза хорошо согласуются с определениями аминокислот и элементарного состава (С и Н), производившимися для тех же образцов. Сопоставление всех полученных авторами результатов приводят к выводу, что различия в составе керогена в отдельных формациях обусловлены не только степенью его эволюции, но и природой исходного ОВ, которое содержит в разных пропорциях остатки морского и континентального типов. Маршден и Кхан (Marsden, Khan, 1965) также проводили при очень высокой температуре (1050°С) пиролиз песчаников из Бредфорда, но не получили отчетливых результатов.

Необходимо отметить, что пиролиз при высоких температурах сам по себе, без других аналитических данных не может дать достаточных сведений для характеристики ОВ осадочных пород.

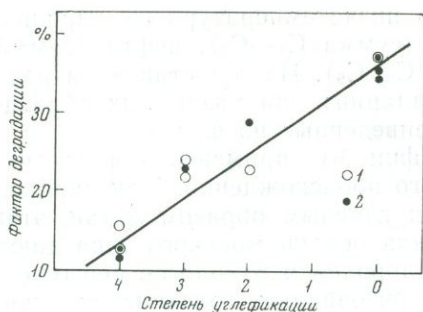
Объектом исследования Артру (Artru *а. о.*, 1969) служили черные осадочные породы юрского возраста юго-востока Франции, простирающиеся в сторону Альп. Установление влияния условий седиментации и диа- и катагенеза на ОВ пород по простиранию представляло большой интерес. Изучение керогена с помощью пиролиза при 280 и 500°С и хроматографии, проводившееся одновременно с минералогическим анализом породы и с палинологической оценкой форменных органических остатков, позволило сделать хорошие корреляции и проследить влияние катагенеза.

При изучении пиролиза ОВ палеозойских отложений Алжира особое внимание было уделено сопоставлению результатов пиролиза с палинологическими данными, касающимися различных микроскопаемых,

---

Фиг. 2. Хроматограммы продуктов пиролиза образцов пород из нефтяных месторождений

- а* — морские отложения: 1 — Рошель (Франция), современные осадки, 1,65% С; 2 — Джеффара (Ливия), верхний готланд, 0,64% С; 3 — то же, 0,29% С; 4 — Жела (Сицилия), триас, глубина 3259 м, 4,81% С; 5 — скв. Д-1-23 (Ливия), готланд, глубина 1914 м, 10,5% С.
- б* — континентальные отложения: 1 — западная Ливия, нижний карбон, 3,02% С; 2 — южный Тунис, живетский ярус — карбон, 0,40% С; 3 — бассейн Полиньяк (Сахара), нижний девон, 0,59% С; 4 — Вейсснер (Франция), карбон, 9,01% С



Фиг. 3. Соотношение между степенью углефикации органических микрооскопаемых и фактором деградации керогена для проб из двух горизонтов (зоны γ и С) готландских отложений Сахары

1 — уровень γ; 2 — уровень С

и с рентгеноскопическими определениями «метаморфизма» (катагенеза — *Прим. ред.*) вмещающих глин (Vordenave а. о., 1969) (фиг. 3).

В заключение следует указать, что метод пиролиза и хроматографии может также применяться наряду с другими методами исследования для изучения структуры высокомолекулярных фракций нефтей и битумоидов, извлекаемых экстракцией из пород. Гирауд и Бестужев (Giraud, Bestougeff, 1967) характеризовали таким способом структуру высокомолекулярных сернистых компонентов нефтей.

**Масс-спектрография**<sup>1</sup>. Наряду с хроматографическим методом масс-спектрография приобретает все большее значение в области количественного химического анализа — определения группового состава и качественного изучения структур сложных органических молекул. Последнее направление получило сильный толчок благодаря усовершенствованию аппаратуры и появлению масс-спектрографов с высокой разрешающей способностью (до 200 000—30 000).

Сочетание высокой разрешающей способности с низкой энергией ионизации, применяющейся с 1964 г., позволяет анализировать сложные смеси гетероатомных компонентов нефтей по их молекулярным ионам.

Бурлингэм считает, что масс-спектрографический метод имеет очень важное значение для развития органической геохимии, в частности, для изучения структур высококипящих компонентов ОВ в осадках.

Для проведения масс-спектрографического анализа необходимо не только выделение ОВ из породы, но более или менее его детальное фракционирование, в некоторых случаях доходящее до получения отдельных индивидуальных веществ. Это весьма важное обстоятельство не всегда учитывалось некоторыми исследователями, которые, снимая масс-спектры неразделенных фракций, например асфальтенов, не были в состоянии комментировать должным образом полученные результаты.

Необходимым условием успешного проведения масс-спектрографических исследований является точное знание распада при данных условиях ионизации молекул различного строения и массы, т. е. наличия модельных молекул, если не для всех, то по крайней мере для главных компонентов исследуемых фракций.

Для анализа группового состава сложных смесей и нахождения коэффициентов расчетной матрицы необходимы выбор характеристических осколочных ионов, соответствующих отдельным группам соединений, и определение их содержания в масс-спектрах. Кроме того, должно быть учтено наложение пиков «псевдомолекулярных» ионов в масс-спектрах высших гомологов на пики молекулярных ионов низших и установлены коэффициенты чувствительности.

<sup>1</sup> Вопрос об определении изотопного состава органических и неорганических компонентов пород с помощью масс-спектрографии выходит за рамки настоящего обзора.

Метод определения группового состава углеводородов (парафинов, нафтенов и ароматики) в легких фракциях до 300°С, известный под названием «ропа», практикуется во многих лабораториях.

Масс-спектроскопическое определение структурного группового состава высококипящих фракций за последние годы также начинает широко применяться для изучения не только углеводородных, но и сернистых, кислородных и азотсодержащих компонентов.

В качестве примеров можно привести многочисленные публикации Американского горного бюро (Cook, Foster, 1961; Thompson a. o., 1966) по фракционированию и идентификации различных групп сернистых соединений нефтей, работы Друхела (Drushel, 1970), относящиеся к тем же соединениям, и советских авторов, исследовавших состав сульфидов, выделенных из таджикских нефтей (Нуманов и др., 1969).

Определение структурного группового состава высококипящих углеводородных фракций нефтей, других нафтенов и битумоидов, экстрагированных из пород, применялось в ряде работ геохимического отдела Французского нефтяного института (Poulet, Roucasché, 1969).

Применение масс-спектроскопического метода для установления структуры индивидуальных соединений практикуется значительно реже, поскольку фундаментальные исследования химического состава нефтей и битумоидов, приводящие к выделению чистых веществ, единичны. Из недавних опубликованных в этой области работ можно отметить выделение и идентификацию тритерпанов из нефти Нигерии (Eglinton, Murphy, 1969; Hills a. o., 1966) и битуминозных сланцев Колорадо (Hills a. o., 1968), а также определение структуры порфиринов из нефтей и РОВ (Eglinton, Murphy, 1969; Budzikiewicz, 1968).

Установление структуры компонентов без их выделения стало возможным в некоторых случаях благодаря комбинированию хроматографа с масс-спектрографом.

*Комбинированный метод газовой хроматографии и масс-спектрографии.* Этот комбинированный метод привлекает внимание многих исследователей, работающих в области органической геохимии, по многим причинам, из которых главными можно считать следующие:

1) отпадает необходимость трудоемкой операции выделения чистых веществ. Смесь, введенная в хроматограф, анализируется в масс-спектрографе по мере выхода пиков, причем каждый пик может быть анализирован отдельно, целиком или даже по частям. В случае надобности, не нарушая хода работы, могут быть проанализированы по выбору только отдельные пики;

2) устраняется возможность загрязнения образцов примесями при их выделении, особенно в условиях работы с малыми количествами;

3) появляется возможность проведения серийных анализов с включением в цепь электронно-вычислительной машины, которая даст как качественную, так и количественную интерпретацию получаемых данных;

4) высокая чувствительность масс-спектрографа позволяет работать с весьма малыми количествами вещества, вплоть до анализа следов. Это обстоятельство особенно важно для исследования геохимических образцов, выделение из которых малых количеств вещества классическими методами являлось бы невозможным.

Все приведенные факторы обеспечивают комбинированному методу преимущества в скорости, чувствительности, четкости и большой гибкости в применении.

При соединении хроматографа с набивной колонкой с масс-спектрографом необходимо включение промежуточного устройства для удаления большей части газоносителя. Существует несколько типов таких «собогащителей», работа которых основана на разнице в скоростях диф-

фузии газоносителя и паров вещества при переходе в пористой среде или через сопла. При работе с капиллярными колонками возможен непосредственный ввод в масс-спектрограф элюента хроматографа. Техника комбинированного метода в настоящее время находится в стадии разработки, а в области применения к геохимии — в начале развития.

Результаты исследования нефтей и ОБ осадочных пород с помощью этого метода начинают появляться в печати (Das, Lederer, 1971; Buglingam a. o., 1969). Так, Эглингтон идентифицировал жирные кислоты изопреноидной структуры в экстрактах из сланцев формации Green River (Eglington a. o., 1966), а Оро (Oro, 1967) применял ту же технику к определению изопреноидных УВ.

Газовая хроматография в соединении с масс-спектрографией с высокой разрешающей способностью и с электронно-вычислительной техникой применялась при исследовании хондритов (Hayes, 1966).

*Ядерный магнитный резонанс.* Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) имеет пока довольно ограниченное применение в геохимии, несмотря на потенциальные возможности для изучения структурных элементов сложных молекул. Метод ЯМР высокого разрешения (60 и 100 МГц), применяемый в основном для водородных ядер (протонов), дает количественные указания на распределение водорода по четырем главным группам структур в данной молекуле: водород, связанный с 1) ароматическими циклами ( $=\text{CH}$ ), 2) с метильными ( $\text{CH}_3$ ), 3) метиленовыми и метиновыми ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ) группами и 4) с гетероатомами.

Перемещения пиков на спектрограмме в зависимости от положения одних структурных групп, составляющих молекулу, по отношению к другим дают возможность производить дальнейшие уточнения. Так, например, для водорода, связанного с ароматическими структурами, могут быть определены пики моноароматических колец, полиароматических конденсированных и неконденсированных циклов и т. п.

Для метильных групп может быть установлена разница между положением этих радикалов на конце углеводородной цепи, в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях по отношению к ароматическому циклу. Такие же определения можно произвести для метиленовых и метиновых групп, для которых в некоторых случаях может быть установлена также их принадлежность к циклическим структурам или к алифатическим цепям.

Неудобством ЯМР является необходимость получения веществ высокой степени чистоты, особенно для высокомолекулярных продуктов, и в относительно больших количествах. Однако в недавних работах авторам удалось довольствоваться пробами в несколько миллиграммов.

Метод ЯМР, кроме изучения структуры нефтяных компонентов, в частности тритерпанов (Eglington, Murphy, 1969; Hills a. o., 1966), был использован совместно с другими методами для определения структуры компонентов липидов, экстрактов из углей (Tschamber, de Ruiter, 1962) и керогена. Последний подвергался окислительной деструкции и после восстановления до УВ полученных продуктов проводилось определение структурных элементов их молекул (Robinson, Lawlor, 1961).

Хлороформенные экстракты из кайнозойских отложений Каракумов с помощью ЯМР были изучены О. В. Барташевич (1970).

Что касается варианта ЯМР с низкой разрешающей способностью, позволяющего получать для протонов исследуемого образца только единственный сигнал, то его практическое применение находится в стадии поисков наиболее подходящих областей. Фирмы, выпускающие упрощенные и дешевые аппараты («Newport Instruments», 1969) рекомендуют их для серийного контроля влажности и содержания «масел» в различного рода продуктах, в частности в торфе, углях, каолине и др. Возможности применения этого метода для геохимии изучались в работе О. В. Барташевич (1970).

**Заключение.** Рассмотрение применения новых аналитических методов к изучению ОБ осадочных пород приводит нас к заключению, что стала очевидной необходимость широкого внедрения этих методов в геохимический обиход и доведение их до уровня, достигнутого в нефтехимической отрасли. Достижение этой цели требует специальных исследований и усилий в соответствии с особенностями геохимических исследований. Дальнейшее развитие геохимических знаний и их применение в газо- и нефтеразведке связано в значительной степени с успешным разрешением проблем структурного анализа.

Можно считать, что в изучении ОБ осадочных пород начинается новый этап: от общего количественного анализа к более глубокому качественно-количественному анализу.

### Литература

- Ахрем А. А. и Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. М., «Наука», 1964.
- Барташевич О. В. Спектроскопическая характеристика хлороформенного битумоида. Тезисы докладов. М., изд. Президиума АН СССР, 1970.
- Барташевич О. В. Использование методов электронного парамагнитного резонанса и ядерного резонанса низкого разрешения при массовых исследованиях органического вещества в кернах скважин. Тезисы докладов. М., изд. Президиума АН СССР, 1970.
- Караулова Е. Н. Тонкослойная хроматография органических соединений серы и ее применений к исследованию сульфидов и их производных.— В кн. «Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных». М., «Наука», 1969.
- Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Под ред. Г. Д. Гальперн. М., «Наука», 1969.
- Нуманов И. У., Бродский Е. С., Скоблина А. И., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрическое исследование состава высокосернистых нефтей Таджикской депрессии.— Нефтехимия, 9, вып. 776, 1969.
- Современное состояние исследований органического вещества осадочных пород. Под ред. К. Ф. Родионовой.— Труды ВНИГНИ, 1969, вып. 68.
- Altgelt K. H. Fractination of Asphaltenes by G. P. C.— J. Appl. Polymer Sci., 9, 1965, N 3389.
- Artru Ph., Dunoyer G., Segonzac G., Combaz A., Giraud A. Variations d'origine sédimentaire et évolution diagenétique des caractères palynologiques et géochimiques des terres noires Jurassiques en direction de l'arc Alpine (France, Sud-Est).— Bull. Centre Rech. Pau SNPA, 3, 2, 1969.
- Bobitt J. Thin-layer chromatography. N. Y., Reinhold, 1963.
- Bordenave M., Combaz A., Giraud A. Influence de l'origine des matières organiques et de leur degré d'évolution sur les produits de pyrolyse du kérogène.— In «Advances in Organic Geochemistry», Hobson and Speers (Eds). London, Pergamon Press, 1969.
- Budzikiewicz H. Mass spectrometric investigation of porphyrin derivatives.— In «Advances in mass spectrometry», 4. Kendrick (Ed.). London, 1968.
- Burlingham A. L., Wsolek P. C., Simoneit B. R. The fatty acid content of tasmanites.— In «Advances in organic geochemistry». Hovenaar, Schenck» (Eds). Braunschweig. Pergamon — Vieweg, 1968.
- Coleman H. J., Hirsch D. E., Dooley J. E. Separation of crude oil fractions by G. P. C.— Analyt. Chem., 41, 1969.
- Connan J., Giraud A. Caractérisation de la matière organique de quelques sédiments marins récents.— Bull. Centre rech. Pau SNPA, 2, 1, 1968.
- Cook G. L., Foster N. G. Relation of molecular structure to fragmentation of some sulphur compounds in the mass-spectrometer. 26-th Mid Year Meeting Amer. Petrol. Inst. Bur. Mines Rept. Preprints, 11, 1961, N 3.
- Das B. C., Lederer E. Mass-spectrometry of complex natural products.— In «Topics in organic mass-spectrometry. Burlingam (Ed.). N. Y., Interscience, 1971.
- Dickie J. P., Yen T. F. Macrostructure of the asphaltic fractions by various instrumental methods.— Amer. Chem. Soc., Meeting Miami Beach. Preprints, 12, 1967, N 2.
- Drushel H. V. Sulphur compounds in petroleum.— Amer. Chem. Soc. Meeting Houston, 1970. Petrol. Div., 1970, C-13.
- Eglinton G., Douglas A. G., Maxwell J. R. a. o. Occurrence of isoprenoid fatty acids in the Green River shale.— Science, 153, 1966.
- Eglinton G., Murphy M. T. Organic geochemistry. Methods and results. Berlin — Heidelberg — N. Y., Springer-Verlag, 1969.
- Giraud A. Application of pyrolysis and gas chromatography to geochemical characterization of kerogen in sedimentary rock.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 54, 1970.
- Giraud A., Bestougeff M. A. Characterization of high molecular weight sulfur compounds in petroleum by pyrolysis and gas chromatography.— J. Gas. Chromatogr., 1967, Sept.

- Gransch J. A., Eisma E.* Characterization of the insoluble organic matter of sediments by pyrolysis.— In *Advances in Organic Geochemistry*, Hobson and Speers (Eds). London, Pergamon Press, 1969.
- Harmon D. J.* Column packing—types and uses. Amer. Chem. Soc. Meeting Houston, Febr. 22—27, Petrol. Div. Sympos. G. P. C., p. A. 10.
- Hayes J. M.* Techniques for high resolution mass-spectrometric analysis of organic constituents of terrestrial and extraterrestrial samples. Ph. D. Thesis Massachusetts Inst. Technol., 1966.
- Hills I. R., Smith G. W., Whitehead E. V.* Optically active spirotriterpane in petroleum distillates.— *Nature*, **219**, 1968.
- Hills I. R., Whitehead E. V., Anders D. E. a. o.* An optically active triterpane gammacerane in Green River, Colorado, Oil Shale Bitumen.— *Chem. Commun.*, 1966.
- Janak J.* Combination of paper or thin-layer chromatography with other chromatographic principles.— *J. Chromatogr.*, **48**, 1970.
- Lisboa B. P.* Structural analysis of steroids by association of Thin-Layer Chromatography Techniques with gas-chromatography—mass spectrography.— *J. Chromatogr.*, **48**, 1970 (April, Spec. Issue).
- Mair B. J., Hwang Ph., Ruberto R. G.* Separation of petroleum hydrocarbons by selective adsorption with sephadex LH-20.— *Analyt. Chem.*, **39**, 1967.
- Marsden S. S., Suhail Khan.* The wettability of the Bradford sand. II. Pyrolysis Chromatography Studies.— *Producers Monthly*, **29**, 1965, N 6, 10—13.
- Morphy M., Nagy B., Rouser G., Kritchewsky G.* Identification of elementary sulfur and sulfur compounds in lipid extracts by thin-layer chromatography.— *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **42**, 1965.
- Morris L.* Impregnated adsorbent chromatography.— In «New biochemical separations». James and Morris (Eds). N. Y., Van Nostrand, 1965.
- Newport Instruments.— Adaptation de la Technique R. M. N. aux besoins des Laboratoires de Controle. 1969, 7 Dec.
- Oelert H. H., Latham D. R., Haines W. E.* Characterization of crude oils by gel permeation chromatography. Amer. Chem. Soc. Meeting Houston, Febr. 22—27, Petrol. Div., Sympos. G. P. C., p. A. 204.
- Oro J. e. a.* Aliphatic hydrocarbons from the precambrian of South Africa.— *Nature*, **213**, 1967.
- Poulet M., Roucaché J.* Influence du mode d'échantillonnage sur la composition chimique d'une huile brute.— In: «Advances in Organic Geochemistry». Hobson, Speers (Eds). London, Pergamon Press, 1969.
- Randerath K.* Thin-Layer chromatography. N. Y.— London, Acad. Press, 1964.
- Robinson W. E., Lawlor D. L.* Constitution of hydrocarbon-like materials derived from kerogen oxidation products.— *Fuel*, **40**, 1961.
- Rosscup R. J., Pohlman H. P.* Molecular size distribution of hydrocarbon and metalloporphyrins in residues as determined by gel permeation chromatography.— Amer. Chem. Soc. Meeting Miami Beach. April., Div., Petrol. Preprints, **12**, 1967, N 2, A 103.
- Snyder L. R.* Determination of asphalt molecular weight distributions by G. P. C.— *Analyt. Chem.*, **41**, 1969.
- Talarico P. C., Albaugh E. W., Snyder R. E.* Separation of paraffinic classes in petroleum distillates on a cross-linked dextran.— *Analyt. Chem.*, **40**, 1968.
- Thompson C. J., Coleman H. J., Hopkins R. L., Rall H. T.* The identification of thiaindanes in Wason Texas Crude Oil.— Amer. Chem. Soc. Meeting Sept. Petrol. Div., 1966.
- Tschamber H., de Ruiter E.* Hydrogen in coal and coal extracts.— *Brennstoff-Chem.*, **43**, 1962.

Л. И. Потапова, П. Н. Куприн, А. Д. Ракчеев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ В ИНФРАКРАСНЫХ ЛУЧАХ

Разнообразие факторов и условий современного осадкообразования является причиной широкой вариации состава, содержания и распределения захороняющегося в донных отложениях органического материала. Эти различия определяют неравноценную роль органического вещества (ОВ) в процессах диагенеза осадков и участия органических соединений в формировании минерального состава отложений.

Диагностика ОВ различной генетической принадлежности чрезвычайно важна для выяснения реакций, протекающих в осадках между органическими и минеральными компонентами, в результате которых возникают новообразования, формируются особенности минерального состава и структура осадков. Интересен также вопрос, какая часть ОВ наиболее быстро окисляется до полной минерализации и какая идет на восстановление таких элементов, как железо, марганец и др.?

Изучение механизма этого сложного процесса ведется путем детальных физико-химических исследований состава отдельных соединений осадка, в том числе и органических. Обычно они включают исследования осадков методом поляризационной микроскопии.

В диагностике органических включений современных осадков оптическими методами исследования имеется немало трудностей, связанных с дисперсностью этих включений, в большинстве своем темноокрашенных, непрозрачных и изотропных в видимой области спектра. В последнее время появилась аппаратура, позволяющая значительно расширить диапазон лучей для исследования минералов, включая инфракрасную область. Некоторые непрозрачные минералы были исследованы под микроскопом в инфракрасных лучах Бейли (Baily, 1947 и др.).

Разработка методики исследования минералов в этой новой области изучения и результаты исследования непрозрачных рудных минералов (Johnson, 1953) подтвердили большие возможности метода. В обобщающей работе Руссо (Rousseau, 1957) рассматриваются некоторые важные вопросы метода инфракрасной микроскопии в применении к исследованию минералов.

В применении к изучению ОВ современных осадков инфракрасная микроскопия является новой областью исследования. Близкие свойства органических включений в видимом свете не позволяют достаточно надежно их диагностировать методом поляризационной микроскопии. Различная генетическая природа включений ОВ более отчетливо проявляется в изменении их свойств в инфракрасной области спектра. Это выражается в неодинаковой степени прозрачности органических включений, что, в сочетании с морфологией включений и особенностями их структуры, представляет собой уже более четкий критерий для диагностики включений исходного органического материала, преобразующегося в осадках.

В лаборатории морской геологии геологического факультета МГУ метод инфракрасной микроскопии был применен для изучения ОВ осадков Черного и Каспийского морей. Исследованные осадки Каспийского моря представляют собой глинисто-карбонатный слабоалевритистый ил, содержащий микрокомковатые карбонатные стяжения, обломки фауны и небольшую примесь алевритовой фракции (5—10%). В них постоянно присутствуют сульфиды железа в виде мелких глобул гидротроилита и более крупных образований пирита и марказита. Осадки Черного моря более разнообразны по составу и содержанию ОВ. Наряду с глинистыми илами здесь исследованы глинисто-карбонатные слоистые илы и глинисто-сапропелевые разности осадков.

Органические включения в этих осадках представлены преимущественно тремя разновидностями остатков исходного ОВ. По морфологии включений различаются мелкие обрывки растительного наземного детрита, частички морского водорослевого детрита, иногда преобразованного до сапропелевидной бесструктурной массы, и сильно измененные остатки планктона, местами полностью замещенные новообразованными органическими соединениями.

В видимых и инфракрасных лучах под микроскопом мелкие обрывки наземного растительного детрита имеют неровные остроугольные края, иногда сохраняют тканевую структуру и слабо просвечивают, что позволяет отличать их от стяжений сульфидов железа. Эти структурно-морфологические признаки довольно хорошо проявляются в крупных включениях (до 0,05 мм), а в мелких — улавливаются с трудом.

Многочисленные частички водорослевого детрита, присутствующие в современных осадках, имеют сглаженные края и несколько большую прозрачность в инфракрасных лучах, чем у наземного детрита. Такой же степенью прозрачности характеризуются прослой сапропелевидного ОВ.

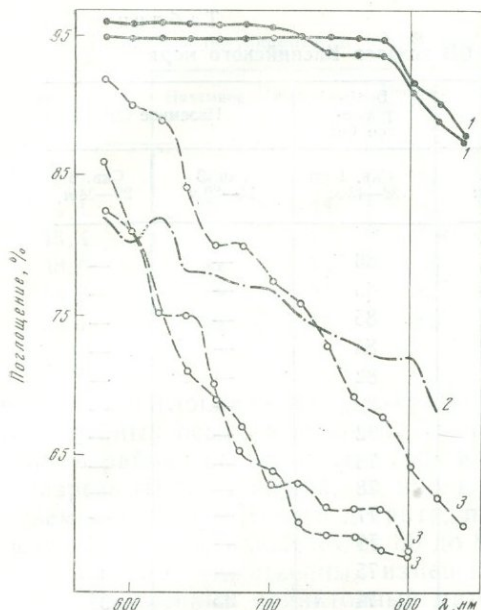
Частицы измененного планктона иногда сохраняют морфологию исходных организмов, чаще же приобретают овальную или округлую форму, имеют однородное строение и оказываются существенно прозрачными в инфракрасных лучах. Во всяком случае по степени прозрачности материал растительной и животной природы в инфракрасных лучах обнаруживает довольно четкие различия.

В некоторых прослоях глинисто-сапропелевых осадков Черного моря, обогащенных ОВ, фиксируются органические новообразования прожилковидной формы. Они имеют резко очерченные контуры, однородную структуру и наиболее полную прозрачность в инфракрасных лучах, наблюдающуюся среди ОВ.

Для получения более объективных характеристик одновременно с микроскопическими наблюдениями были проведены микроспектрофотометрические измерения этих образований в инфракрасной области спектра. Измерения проведены на приборе, сконструированном А. Д. Ракчевым (1960) на кафедре петрографии МГУ. Изображение шлифа наблюдается на экране, исследуемый участок жестко фиксируется на столике микроскопа. Измерение поглощения проводилось в обычных прозрачных шлифах в видимой и инфракрасной областях спектра. По серии замеров строилась спектральная кривая для каждого включения ОВ.

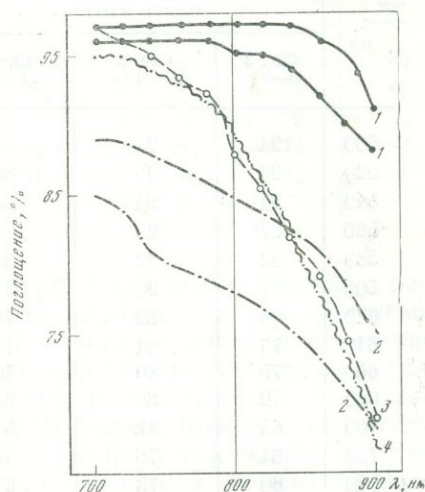
Измерение поглощения, которое выражалось в процентах, осадков Каспийского моря дало различные величины для ОВ различного происхождения. Поглощение в длинноволновой части спектра оказалось наиболее высоким для наземной растительной органики, несколько ниже — для водорослевого детрита и наименьшим — для ОВ измененного планктона.

Спектральные кривые поглощения для частиц ОВ наземного происхождения и морского водорослевого детрита имеют общую конфигура-



Фиг. 1. Дисперсия поглощения ОВ осадков Каспийского моря

1 — наземный растительный детрит; 2 — водорослевый морской детрит; 3 — измененный планктонный материал



Фиг. 2. Дисперсия поглощения ОВ осадков Черного моря

1 — наземный растительный детрит; 2 — водорослевый морской детрит; 3 — измененный планктонный материал; 4 — органические новообразования

цию и отличаются лишь степенью прозрачности вещества, особенно в длинноволновой части спектра (фиг. 1). Совершенно иной вид имеет спектральная кривая для измененного планктонного материала, что, несомненно, находится в полном соответствии с особенностями его химической структуры. Наиболее четкие контрасты в величине поглощения отмечаются в области около 800 нм. По всей вероятности, для диагностики включений ОВ можно вести измерения только в этом интервале длин волн. Здесь поглощение для наземного ОВ составляет 91—92%, для водорослевого детрита — 72% и для преобразованного планктона — 58—64% (табл. 1).

Аналогичные измерения сделаны и для включений ОВ в осадках Черного моря. Для наземного растительного детрита поглощение в области 800 нм составляет 95—97%, для слабо преобразованного водорослевого детрита 85%, для бесструктурной массы ОВ сапропелевидного характера 78%. Все три перечисленные кривые дисперсии имеют общую конфигурацию (фиг. 2). Спектральная кривая поглощения значительно преобразованного планктонного материала отличается от них более резким спадом в сторону длинных волн. Очень близка к ней кривая поглощения органических новообразований. Поглощение этих веществ в области 800 нм составляет 88—89% (табл. 2). Большое сходство двух последних спектральных кривых позволяет сделать предположение, что измененный планктонный материал также в значительной степени сложен новообразованным ОВ.

Сопоставление величин поглощения органических включений для осадков Каспийского и Черного морей показывает, что эти параметры довольно близки для веществ одинаковой природы. Так, наземный растительный детрит в том и в другом случае имеет самое высокое поглощение (90—97%), менее значительно оно для водорослевого детрита

Таблица 1

## Дисперсия поглощения (в %) ОВ осадков Каспийского моря

$\lambda$ , нм	Измененный планктонный материал			Водорослевое ОВ	Наземное ОВ	
	Скв. 3 0—9 м	Скв. 3 9—14 м	Скв. 3 14—29 м		Скв. 1 38—43 м	Скв. 3 14—29 м
500	94	94	92	86	—	—
520	93	95	89	85	—	—
540	91	94	88	85	—	—
560	87	93	88	84	—	—
580	82	92	86	82	—	—
600	81	90	81	80	—	—
620	75	89	76	82	—	—
640	75	84	71	78	—	—
660	75	80	70	78	—	—
680	70	80	67	77	—	—
700	65	77	63	77	—	96
720	64	76	63	75	—	95
740	60	73	61	74	95	94
760	59	69	61	73	95	94
780	59	68	61	72	95	94
800	58	64	61	72	92	91
820	58	62	62	68	91	89
840	—	60	58	—	88	88

Таблица 2

## Дисперсия поглощения (в %) ОВ осадков Черного моря

$\lambda$ , нм	Органические новообразования	Измененный планктонный материал	Сапропелевое ОВ	Водорослевое ОВ	Наземное ОВ
	Ст. 37 30—57 см	Ст. 37 57—61 см	Ст. 38 171—191 см	Ст. 36 190—207 см	Ст. 45 10—22 см
700	95	97	85	89	96
720	95	96	84	89	96
740	94	95	81	88	96
760	93	93	80	87	96
780	92	92	79	86	96
800	89	88	78	85	95
820	86	86	77	84	95
840	82	82	76	82	94
860	78	79	73	81	92
880	74	74	71	78	90
900	67	69	68	75	83

(72—78%). Существенные отличия усматриваются в светопропускании измененного планктонного материала и органических новообразований. В осадках Каспийского моря они более прозрачны (поглощение 58—64%), чем в осадках Черного моря (88—89%). Очевидно, при их образовании в осадках Каспийского моря значительную роль играет водорослевый морской детрит, а в Черном море наряду с этим используется материал преобразованной наземной органики.

Чтобы выяснить, как происходит изменение свойств органических включений в связи с диагенетическим преобразованием осадков, было

Дисперсия поглощения (в %) **ОВ осадков Каспийского моря ( $\lambda = 800 \text{ нм}$ )**

Глубина отбора проб, м	Наземное ОВ	Водорослевое ОВ	Измененный планктон	Глубина отбора проб, м	Наземное ОВ	Водорослевое ОВ	Измененный планктон
2,7	85	71	67	35,0	82	73	61
4,1	85	74	64	39,9	83	72	62
13,4	85	76	63	44,7	81	72	55
18,5	81	76	68	49,8	80	73	61
23,6	85	74	63	61,0	80	73	60
28,7	84	72	62				

измерено поглощение в инфракрасной области для включений ОВ в разрезе донных осадков, вскрытых морскими скважинами на Каспийском море в районе авандельты Куры. Как показали результаты измерения, в разрезе этих отложений, где наблюдается значительная примесь частиц наземного растительного детрита, поглощение последнего вниз по разрезу осадков уменьшается от 85 до 80%. В составе морского водорослевого детрита существенных изменений по разрезу отложений не отмечено. Измененный планктонный материал с глубиной погружения осадков становится также более прозрачным в инфракрасных лучах. Поглощение его уменьшается от 68 до 55% (табл. 3).

Таким образом, преобразование ОВ, происходящее в стадию раннего диагенеза осадков, затрагивает в различной степени все компоненты исходного органического материала. Менее преобразованным и наиболее стойким к разрушению оказывается растительный наземный детрит. Но даже и во включениях этого вещества в первых 20 м осадков происходит заметная перестройка химической структуры, проявляющаяся в виде изменения показателей свойств вещества в инфракрасных лучах. Аналогичные явления отмечаются и для других компонентов исходного органического материала. Эти изменения, связанные с окислением и разрушением ОВ, сопровождаются образованием новых органических соединений, часть из которых обнаруживается в осадках по характерным свойствам и залеганию.

\* \* \*

Использование метода инфракрасной микроскопии в сочетании с микроспектрофотометрированием позволяет диагностировать органические включения различной генетической принадлежности и отмечать изменения степени их превращенности в осадках.

Спектральные кривые ОВ довольно однотипны по форме. Они имеют нормальную дисперсию, т. е. характеризуются падением поглощения в сторону длинноволновой части спектра. Резкий подъем кривых в сторону более коротких длин волн и сравнительно высокое поглощение в коротковолновой области спектра указывают на то, что здесь мы имеем дело или с длинноволновым краем основного поглощения вещества или с наличием в более короткой области спектра максимума значительной полосы поглощения, связанной с переносом заряда (лиганд — катион). Однако для окончательного суждения об этом необходимо исследование поглощения в широком диапазоне длин волн.

При наличии сходства в форме кривых поглощения органические включения различаются по величине поглощения в инфракрасной области спектра. По величине поглощения довольно четко различаются включения ОВ наземного и морского детрита, имеющие высокое поглощение, а также частицы преобразованного планктонного материала

и возникающие по нему органические новообразования со средним поглощением. Дисперсионные кривые измененного планктонного материала и органических новообразований в осадках обнаруживают ряд небольших максимумов (680, 720 нм), физическая природа которых в настоящее время еще не ясна.

Количественное исследование спектров поглощения включений ОВ в современных осадках облегчает диагностику этих образований и, следовательно, может помочь в изучении структуры и превращенности вещества в стадию диагенеза.

#### Литература

- Ракчеев А. Д. Новая спектрофотометрическая установка для исследования микрокристаллов.— Докл. АН СССР, 130, 1960, № 4.  
Baily R. Infra-red light for mineral determination. Mineral. Soc. Amer. Progr. and Abstr. Papers present. XXVIII Annual Meeting, 1947.  
Johnson R. K. Infrared microscopy.— Quekett. Microscop. Cal. club., 3, 1953, N 7.  
Rousseau M. Microscopy dans infrarouge et ultraviolet limite.— Bull. microsc. appl., 7, 1957, N 6.

*П. П. Тимофеев, Л. И. Боголюбов, М. Г. Семенова*

## **РОЛЬ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА РАЗЛИЧНЫХ ФАЦИАЛЬНЫХ ТИПОВ ОСАДКОВ В ПРЕОБРАЗОВАНИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА В РАННЕМ ЛИТОГЕНЕЗЕ**

### **Введение**

В настоящее время дальнейшая разработка и совершенствование теории литогенеза предусматривают как познание динамики самих процессов, так и выяснение причин, обуславливающих их направленность. Однако, к сожалению, эти вопросы не находят еще должного решения. И одной из причин является то, что в большинстве своем минералогические исследования не сопровождаются комплексным детальным литолого-фациальным изучением, при котором решающее значение принадлежит знанию исходного материнского вещества, поступающего в бассейн седиментации, и генезиса возникающих в нем осадков, вовлекаемых в последующее породообразование. Практически отсутствуют работы, в которых уделялось бы внимание установлению взаимосвязи и взаимообусловленности различных типов вещества в процессе литогенеза. Именно в решении этих вопросов в значительной мере заложен дальнейший прогресс разработки теории осадочного процесса и связанных с ним особенностей формирования кларковых и рудных концентраций различных химических элементов в земной коре.

Относительно роли минерального вещества в преобразовании растительного материала в литературе имеется сравнительно мало сведений. Между тем интерес к исследованиям подобного рода в геологии огромный в связи с разработкой теории литогенеза, особенно при решении вопросов нефте- и углеобразования. Состояние этого вопроса в настоящий момент находится на уровне накопления фактического материала и разработки объективных методов познания механизма взаимодействия и форм связи минерального и органического вещества (ОВ) в осадках различных фаций при литогенезе.

В последние годы в Лаборатории литологии и геохимии терригенных формаций Геологического института АН СССР поставлены комплексные фациально-геохимические исследования, направленные на решение вопросов начального литогенеза (т. е. диагенеза) минерального и органического вещества. Первоначальным объектом исследования явились многочисленные разрезы торфяных залежей Колхидской приморской низменности, представляющей собой область торфонакопления в современном Рионском межгорном прогибе.

Ранее нами были опубликованы результаты по изменению глинистых минералов многих фациальных типов осадков, характеризующихся различным соотношением минерального и органического вещества. Кроме того, влияние последнего рассматривалось с учетом его ботанической принадлежности и степени биохимического разложения при гумификации (Боголюбова, Тимофеев, 1969; Тимофеев, Боголюбова, 1972). В данной статье приводятся краткие результаты исследования

ОВ некоторых древесных и травяных фитоценозов торфяников Колхиды из ряда фациальных типов осадков от собственно торфяных болот до заболачивающихся с различной интенсивностью озерно-болотных водоемов и озер.

### Особенности вещественного состава генетических типов отложений торфяных болот

Краткая характеристика генетических типов отложений и фаций осадко- и торфонакопления торфяных болот Колхиды дана нами в ранее опубликованной работе (Тимофеев, Боголюбова, 1972). Здесь же остановимся на некоторых особенностях их вещественного состава, влиявших на характер преобразования ОВ. В изученных более чем 50 разрезах торфяников Колхиды установлено 15 генетических типов осадков, имеющих пойменный, озерный, озерно-болотный и болотный генезис. Среди содержащих растительный материал осадков генетические типы выделяются с учетом: 1) ботанического состава растений торфообразователей; 2) степени их биохимического разложения; 3) количества растительного материала. В данной статье использована лишь часть наиболее характерных разрезов торфяников, в сложении которых участвуют 11 генетических типов осадков, относящихся к соответствующим фациям.

Растительный материал всех генетических типов осадков независимо от ботанического состава исходных растений при торфообразовании подвергся процессам гелефикации. Он представлен гелениновым веществом, которое образует гелинитовые торфы или обогащает то в большей, то в меньшей мере минеральные осадки. По ботаническому составу растения-торфообразователи в исследованных торфяниках принадлежат в основном к травяным растениям (тростник, осока) и древесным (преимущественно ольха). Степень разложения их в процессе гелефикации оказывается то более сильной, то более слабой в зависимости от слоистоты захоронения торфогенного слоя под вновь накапливающимися слоями исходного растительного материала (Боголюбова, Тимофеев, 1968). Из встреченных в осадках растений-торфообразователей относительно слабо разложены осоки. Они образуют при гумификации гелинито-постгелинитовое вещество торфа. Относительно сильнее разлагаются тростник и ольха, из которых возникает преимущественно гелинито-преколлинитовое вещество торфа. Присутствие минеральной примеси в торфе или преобладание минерального вещества в осадке в той или иной мере замедляет при прочих равных условиях процесс биохимического разложения растительного материала в торфогенном слое осадка каждой данной фации.

Минеральная часть осадков представлена в основном глинистым веществом<sup>1</sup>. В незначительном количестве отмечаются минералы легкой (кварц, полевые шпаты, слюда и др.) и тяжелой (циркон, гранат, турмалин, титанистые минералы, пироксен, амфиболы, рудные минералы и некоторые другие) фракций. Минеральный состав глинистого вещества в различных фациальных типах осадков не одинаков.

Как было показано ранее (Тимофеев, Боголюбова, 1972), для каждого фациального типа осадка характерен определенный генетический комплекс глинистых минералов, парагенетически связанных между собой. При этом выявлено, что чем больше в осадке реакционноспособного растительного материала, тем минеральный состав глинистых комплексов более отличен от исходной глины.

<sup>1</sup> Минеральная часть в торфах принималась соответствующей их зольности (А<sup>с</sup>). В глинах, содержащих то или иное количество ОВ, она определялась вычитанием из 100% потерь при прокаливании.

Так, в глине с сильно разложенным растительным материалом любого ботанического состава отмечаются в генетическом комплексе монтмориллонит, хлорит, гидрослюда и каолинит. По мере увеличения содержания реакционноспособного ОВ в осадке уменьшается количество монтмориллонита вплоть до полного исчезновения его в торфе. Хлорит через смешаннослойные фазы хлорит-вермикулитового состава превращается в вермикулит при концентрации ОВ в осадке более 65%. Содержание каолинита несколько увеличивается в торфе по сравнению с исходной глиной. В минеральной части торфов с зольностью менее 35% обнаруживаются свободные окислы алюминия и аморфная кремневая кислота, отсутствующие в глине с незначительным содержанием растительного материала. В осадках с тростниковым растительным материалом по мере увеличения его содержания происходит все большее разрушение гидрослюда за счет потребления межслоевого калия живущим тростником. Таким образом, вскрывается большая роль гумифицирующегося растительного материала в переработке минерального состава глины в осадках различных фациальных типов. Одновременно при этом соответственно изменяется и само ОВ.

### Влияние минерального вещества на преобразование растительного материала

Для того чтобы выяснить вопрос о влиянии минерального вещества на преобразование растительного материала в период торфонакопления, мы сравнивали осадки с различным соотношением органического и минерального вещества при прочих равных условиях, т. е. при одинаковом ботаническом составе растений-торфообразователей, одинаковой степени его разложения и учитывали глубину залегания анализируемого осадка. Перечисленные факторы, как было показано многими исследователями (Кухаренко, 1956; Кононова, 1963; Пигулевская, Раковский, 1957; Боголюбова, Тимофеев, 1968; Тимофеев, Боголюбова, 1966, 1971; Тимофеев, 1972; и др.), разнообразят свойства продуктов биохимического разложения растительного материала при его гумификации в период торфонакопления. Так, при увеличении степени разложения растительного материала любой ботанической природы в элементарном составе ОВ торфа увеличивается количество углерода, понижается содержание водорода и кислорода. Вместе с этим повышается выход гуминовых кислот, сопровождающийся повышением их оптической плотности, уменьшением порога агрегации и содержания активных кислых групп. В этом же направлении происходит изменение свойств ОВ с глубиной залегания.

*Изменение компонентного состава ОВ осадков.* В таблицах 1 и 2 дана характеристика компонентного состава гумифицирующегося растительного материала различных генетических типов осадков тех или иных фаций, приведены результаты химического анализа гуминовых кислот и вычислены атомные отношения водорода к углероду в элементарном составе последних.

Анализ особенностей свойств ОВ древесного торфа (см. табл. 1) показывает, что гелинито-преколлинитовое вещество ольхового торфа (Молтаквское месторождение) с зольностью 21,69% (обр. 110, скв. 115), принадлежащего к фации гумусовых осадков относительно устойчивых лесных торфяных болот, характеризруется выходом битумов 1,64%, содержит 14,61% водорастворимых и легкогидролизуемых веществ, имеет выход фульвокислот 27,91% и гуминовых кислот 55,68%. В ОВ того же исходного материала и той же степени разложения, но запечатанного в глине (обр. 115, скв. 115) фации глинистых осадков

Химическая характеристика ОВ древесного минерального

Месторожде- ние (болото)	Зона болотно- го ландшафта	Фация	Генетический тип осадка	№ обр № скв.	Глубина взятия образца, м	Минеральная часть осадка, % (для торфа Ас)	Выход битумов, %	Содержание активных кислых групп, мг-экв/g			Элементарный состав гуминовых кислот, %			Н С	
								карбок- сильные	фенольные гидро- кислы	суммарное	С	Н	О		
Молгакское	Прирусловая	Глинисто-гумусовых осадков относительно устойчивых заиляющихся лесных торфяных болот	Гелинито-преколлинитовый глинистый древесный торф	$\frac{108}{115}$	0,50	40,37	1,59								
		Гумусовых осадков относительно устойчивых лесных торфяных болот	Гелинито-преколлинитовый древесный торф	$\frac{110}{115}$	1,50	21,69	1,64								
		Глинистых осадков относительно устойчивых проточных лесных торфяных болот	Глина с гелинито-преколлинитовым древесным торфом	$\frac{112}{115}$	2,75	74,45	0,88								
		Глинисто-гумусовых осадков относительно устойчивых слабо проточных заиляющихся лесных торфяных болот	Гелинито-преколлинитовый сильно глинистый древесный торф	$\frac{114}{115}$	4,00	57,78	1,44								
		Глинистых осадков относительно устойчивых проточных лесных торфяных болот	Глина с гелинито-преколлинитовым древесным торфом	$\frac{115}{115}$	4,50	79,36	0,38								
Имнатское	Прилагунная	Гумусовых осадков относительно устойчивых лесных торфяных болот	Гелинито-преколлинитовый древесный торф	$\frac{242}{125}$	1,00	22,0	2,92								
		Глинистых осадков зарастающих озерных водоемов относительно устойчивых лесных торфяных болот	Глина с сильно разложившим растительным материалом	$\frac{258}{125}$	8,00	96,80	0,07								
Набатское	Внутренняя	Глинисто-гумусовых осадков относительно устойчивых заиляющихся лесных торфяных болот	Гелинито-преколлинитовый глинистый древесный торф	$\frac{486}{89}$	0,50	33,85	2,92								
		Глинистых осадков зарастающих озерных водоемов относительно устойчивых лесных торфяных болот	Глина с сильно разложившим растительным материалом	$\frac{1020}{89}$	4,00	90,7	Следы								

(ольхового) торфа с различным содержанием материала

Водорастворимые и легко гидроли- зуемые вещества, %	Выход фульвоки- лот, %	Выход гуминовых кислот, %	Суммарный выход гуминовых и фуль- вокислот, %	Зольность гумино- вых кислот, %	Содержание активных кислых групп, мг-экв/g			Карбоновые группы, мг-э./g	Элементарный состав гуминовых кислот, %			Н С
					карбок- сильные	фенольные гидро- кислы	суммарное		С	Н	О	
19,78	23,53	48,03	71,56	0,74	2,72	2,24	4,96	1,51	59,06	5,44	35,50	1,10
14,61	27,97	55,68	83,59	0,76	2,76	2,98	5,74	1,74	58,44	5,08	36,48	1,04
37,80	20,72	23,37	44,09	0,80	2,47	2,17	4,64	1,54	56,00	6,49	34,51	1,39
36,17	19,03	34,93	53,96	0,82	2,67	2,75	5,42	1,56	58,36	5,62	36,02	1,16
46,93	18,31	16,01	34,32	0,65	2,46	3,10	5,56	Нет данных	55,74	6,30	37,96	1,36
16,99	28,64	55,94	84,58	0,24	2,98	4,70	7,68	1,95	65,61	5,20	39,19	1,12
26,30	25,20	22,03	47,29	2,79	3,28	3,49	6,77	Нет данных	56,14	6,03	37,83	1,29
17,62	10,08	42,10	52,18	0,44	3,42	3,05	6,47	2,25	54,90	5,47	39,63	1,24
27,44	18,66	20,15	38,81	0,66	3,40	3,34	6,74	2,60	55,20	6,19	38,61	1,54

Химическая характеристика ОВ травяного содержания минерального

Месторождение (болото)	Зона болотного ландшафта	Фация	Генетический тип осадка	№ обр. № скв.	Глубина взятия образца, м	Минеральная часть осадка, % (для торфа АС)	Выход битумов, %	Содержание активных кислотных групп, мг-экв/г			Элементарный состав гуминовых кислот, %			Н/С	
								карбоксильные	фенольные гидроксилы	суммарное	С	Н	О		
Анапльское	Прирусловая	Гумусовых осадков относительно подвижных травяных (осоковых) торфяных болот	Гелинито-посттенинитовый осоковый торф	913/80	2,00	16,71	4,77								
			Гелинито-посттенинитовый осоковый торф	912/80	5,50	24,24	2,04								
	Приморская	Гумусовых осадков относительно устойчивых травяных (осоковых) торфяных болот	Гелинито-преколлинитовый осоковый торф	280/78	4,00	13,37	2,61								
			Гелинито-преколлинитовый осоковый торф	666/78	5,50	22,17	2,60								
		Гумусовых осадков относительно устойчивых травяных (тростниковых) торфяных болот	Гелинито-преколлинитовый тростниковый торф	645/75	2,00	18,83	2,64								
		Глинистых осадков зарастающих озерных водоемов относительно устойчивых травяных торфяных болот	Глина с сильно разложенным травяным растительным материалом	230/75	7,00	83,06	Следы								
Набатское	Прирусловая	Глинистых осадков относительно устойчивых проточных травяных (тростниковых) торфяных болот	Глина с гелинито-преколлинитовым тростниковым торфом	422/100	5,00	63,17	Отсутствует								
		Глинисто-гумусовых осадков относительно устойчивых слабо проточных заиляющихся травяных (тростниковых) торфяных болот	Гелинито-проколлинитовый тростниковый сильноглинистый торф	424/100	6,00	55,0	Следы								

относительно устойчивых проточных лесных торфяных болот, выход битумов оказывается всего лишь 0,38%, содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ резко возрастает до 46,93%, выход фульвокислот и гуминовых кислот уменьшается соответственно до 18,31 и 16,01%.

Если обратиться к сравнению других пар образцов, например по скв. 125 (Имнатское месторождение) гелинито-преколлинитового древесного торфа (обр. 242) и глины с сильно разложенным растительным материалом (обр. 258) или по скв. 89 (Набатское месторождение)

(тростникового и осокового) торфа с различным материалом

Водорастворимые и легкогидролизуемые вещества, %	Выход фульвокислот, %	Выход гуминовых кислот, %	Суммарный выход гуминовых и фульвокислот, %	Зольность гуминовых кислот, %	Содержание активных кислотных групп, мг-экв/г			Карбоксильные группы, мг-экв/г	Элементарный состав гуминовых кислот, %			Н/С
					карбоксильные	фенольные гидроксилы	суммарное		С	Н	О	
14,45	4,65	55,30	59,95	1,50	2,65	3,82	6,47	2,08	56,79	5,16	38,05	1,09
19,84	7,30	51,75	59,05	1,55	2,56	4,09	6,65	2,38	54,73	5,25	41,02	1,15
10,45	7,26	63,24	70,50	0,65	2,82	3,95	6,77	2,88	57,66	5,17	37,17	1,07
14,30	9,64	55,90	65,54	1,00	2,72	3,73	6,45	2,33	56,74	5,32	37,94	1,12
15,97	8,50	55,16	63,66	0,46	3,19	4,58	7,77	2,30	57,60	5,47	36,93	1,14
33,73	6,21	30,08	36,29	0,99	2,65	5,35	8,00	3,15	56,18	6,41	37,41	1,37
28,27	15,16	40,88	56,04	1,90	3,03	2,68	5,71	1,68	57,31	5,81	36,88	1,25
15,04	16,73	49,08	65,76	0,20	3,31	2,69	6,00	2,10	56,81	5,67	37,52	1,20

гелинито-преколлинитового глинистого древесного торфа (обр. 486) и глины с сильно разложенным растительным материалом (обр. 1020), то из анализа их химических свойств видна та же закономерность, что и для пары образцов 110 и 115 по скв. 115. Еще более наглядно эта закономерность проявляется, если проследить весь разрез торфяника, в генетических типах осадков которых наблюдается постепенное увеличение минеральной составляющей. Так, по скв. 115 (Молтаквское месторождение) в ряде осадков от гелинито-преколлинитового древесного торфа до глины с гелинито-преколлинитовым древесным торфом,

т. е. соответственно от обр. 110 через образцы 108, 114 и 112 до обр. 115, выход битумов постепенно уменьшается от 1,64 до 0,38%, количество водорастворимых и легкогидролизующихся веществ увеличивается от 14,61 до 46,93% с одновременным уменьшением содержания фульвокислот от 27,97 до 18,31% и гуминовых кислот от 55,68% до 16,01%.

Из рассмотрения химической характеристики ОВ древесного торфа с различным содержанием минерального материала (см. табл. 1) устанавливается вполне четкая закономерность в изменении его компонентного состава. А именно, по мере увеличения содержания глинистого материала в осадках фаций, начиная с малозольного торфа и кончая глиной с гумифицирующимися растительными остатками, в компонентном составе ОВ отмечается неуклонное уменьшение содержания битумов вплоть до полного их исчезновения, увеличение содержания водорастворимых и легкогидролизующихся веществ, уменьшение выхода гуминовых и фульвокислот.

Та же закономерность в изменении компонентного состава ОВ при увеличении минеральной части в осадке той или иной фации сохраняется и в случае возникновения оторфенелого ОВ из травяного-тростникового и осокового растительного материала (см. табл. 2). Так, например, гелинито-преколлинитовое вещество тростникового торфа фации гумусовых осадков относительно устойчивых травяных (тростниковых) торфяных болот (обр. 645, скв. 75) с зольностью 18,83% в компонентном составе имеет битумов 2,64%, водорастворимых и легкогидролизующихся веществ 15,97%, фульвокислот 8,50% и гуминовых кислот 55,16%. ОВ того же исходного материала и той же степени разложения, но изменение которого было связано с глиной фации глинистых осадков зарастающих озерных водоемов относительно устойчивых травяных торфяных болот (обр. 230, скв. 75), битумов почти не содержит. Оно характеризуется значительно большим количеством водорастворимых и легкогидролизующихся веществ (33,73%), уменьшенным содержанием фульвокислот (6,21%) и гуминовых кислот (30,08%). Те же изменения наблюдаются при анализе пар образцов травяных торфов и глин (обр. 424 и 422 по скв. 100, Набатское месторождение) или торфов с различным содержанием минеральной примеси (обр. 280 и 666 по скв. 78 и обр. 913 и 912 по скв. 80, Анаклийское месторождение).

Так как подмеченные изменения в химических параметрах относятся к ОВ одинакового ботанического состава и одинаковой степени разложения, но приуроченного к различным фаціальным типам осадков с неодинаковым содержанием в них минеральной части, то вполне закономерным является вывод о существенном влиянии содержания минерального вещества на преобразование органического материала в раннем литогенезе.

Как видно из табл. 1 и 2, сравниваемые осадки торфов и глин слабают различные части разреза торфяных залежей и находятся на разной глубине залегания. Ранее в работе Л. В. Пигулевой и Е. В. Раковского (1957) была показана роль глубины залегания или возраста торфа в диагенетическом преобразовании его ОВ. Ими отмечено, что в низинных торфах содержание битумов не изменяется, но уменьшается количество водорастворимых и легкогидролизующихся веществ с обязательным увеличением содержания гуминовых и фульвокислот. В наших примерах в большинстве случаев осадки с наибольшим содержанием минерального материала (>50—60%) оказываются более глубокого залегания и вместе с тем почти не содержат битумов, а содержание гуминовых и фульвокислот в них уменьшено по сравнению с осадками, залегающими выше по разрезу. Поэтому направление изменения показателей химической характеристики противоположно тому, которое связано с изменением глубины залегания или возраста торфа. Следовательно, влияние

глубины залегания оказалось в значительной мере снивелированным более активно действующим фактором — содержанием минерального вещества в осадке той или иной фации. В приведенном исследовании также обращает на себя внимание закономерное изменение соотношения легкогидролизуемых веществ и гуминовых кислот по мере изменения соотношения минеральной и органической составляющих осадка фаций. Во всех примерах увеличение содержания легкогидролизуемых веществ сопровождается уменьшением выхода гуминовых и часто фульвокислот. Это явление Л. В. Пигулевская и Е. В. Раковский (1957) объясняют образованием с течением времени гуминовых кислот за счет конденсации легкогидролизуемых веществ, возникающих в торфогенном слое.

Таким образом, возникновение гуминовых кислот указанным синтетическим путем характеризует следующий, более поздний этап изменения ОВ осадка той или иной фации в процессе торфообразования. При сопоставлении этого вывода с данными наших исследований оказывается, что минеральная часть осадка задерживает изменение ОВ, т. е. является его ингибитором.

*Изменение элементарного состава гуминовых кислот.* Кроме исследования компонентного состава ОВ осадков различных фаціальных типов с неодинаковыми соотношениями органического и минерального материала, были изучены свойства гуминовых кислот и их элементарный состав. Из табл. 1 и 2 видно, что гуминовые кислоты не обнаруживают каких-либо закономерных различий в содержании активных кислых и карбонильных групп, несмотря на то, что они выделены из гумифицированного растительного материала, приуроченного к различным фаціальным типам осадков. Однако различия в элементарном составе ОВ проявляются отчетливо. Во всех образцах осадков гуминовые кислоты, выделенные из ОВ малозольного торфа, при прочих равных условиях в большинстве случаев содержат больше углерода и меньше водорода и кислорода (см. табл. 1, обр. 110, скв. 115; обр. 242, скв. 125 и др.; табл. 2, обр. 913, скв. 80; обр. 645, скв. 75 и др.) по сравнению с гуминовыми кислотами, извлеченными из более зольных торфов (см. табл. 1, обр. 114, скв. 115; табл. 2, обр. 912, скв. 80; обр. 666, скв. 78 и др.), а также из гумифицированного растительного материала, находящегося в глинистых осадках (см. табл. 1, обр. 112 и 115, скв. 115; обр. 258, скв. 125; обр. 1020, скв. 89; табл. 2, обр. 230, скв. 75 и др.).

Соответственно с изменением элементарного состава изменяется и атомное отношение водорода к углероду. Так, например, в элементарном составе гуминовых кислот малозольного древесного торфа (см. табл. 1, обр. 110, скв. 115) углерода 58,44%, водорода 5,08% и кислорода 35,48%; атомное отношение Н/С равно 1,04. В гуминовых кислотах, выделенных из ОВ, заключенного в глине того же исходного материала и той же степени разложения (см. табл. 1, обр. 115, скв. 115), углерода 55,74%, водорода 6,30% и кислорода 37,96%, а атомное отношение Н/С равно 1,36. Следовательно, в элементарном составе гуминовых кислот, выделенных из ряда фаціальных типов осадков, обнаруживается закономерное неуклонное уменьшение содержания углерода, увеличение содержания водорода и кислорода, а также возрастание величины атомного отношения Н/С по мере увеличения минеральной составляющей в осадке данной фации. Об этом свидетельствует анализ и других образцов с различным соотношением минеральной и органической частей осадков.

Исследованиями гуминовых кислот углей и торфов (Кононова, 1963; Кухаренко, 1956; Kvevelen, 1951—1952) показано, что атомное отношение Н/С уменьшается в гуминовых кислотах по мере углефикации ОВ и отражает степень конденсированности сеток ароматического угле-

рода в молекуле гуминовой кислоты. В соответствии с этим можно сделать вывод о том, что минеральное вещество замедляет процесс углефикации ОВ, а в связи с этим и процесс конденсации сеток ароматического углерода гуминовых кислот.

### Влияние гидрогеохимических особенностей фациальной среды на изменение ОВ осадков

Сделанные выше выводы о роли минерального материала в изменении ОВ основывались в каждом случае на анализе генетических типов осадков в пределах какого-либо одного разреза того или иного торфяного болота. Но их разрезы различаются не только строением, но и местом положения в пределах болотного ландшафта. Одни разрезы находятся на краю болота, прилегающего непосредственно к береговому морскому валу, другие образуют части болот, примыкающие к руслам рек, третьи располагаются на болоте, являющемся побережьем лагуны, четвертые — внутри болота, пятые — на окраине болота, обращенного в сторону суши. Из этого следует, что одни и те же фации разрезов, расположенных в различных зонах болотного ландшафта, несомненно обладают неодинаковыми особенностями геохимии водной среды. Поэтому даже краткий анализ одинаковых или весьма сходных генетических типов, принадлежащих к разрезам различных зон торфяного болота, показывает то большие, то меньшие отличия в компонентном и элементарном составе ОВ осадков.

Так, гелинито-преколлинитовые древесные торфы из скв. 115 (обр. 110) Молтаковского болота и скв. 125 (обр. 242) Имнатского болота (см. табл. 1), имеющие практически одинаковую зольность (соответственно 21,69 и 22,00%) и залегающие примерно на одной и той же глубине (соответственно 1,5 и 1,0 м), казалось бы должны были обладать одинаковым химическим составом. Но сравнение последнего показывает, что содержание битумов у торфа обр. 110 = 1,64%, а у торфа обр. 245 увеличивается до 2,92%, т. е. почти в 2 раза. Эти торфы имеют также неодинаковое содержание водорастворимых и легкогидролизующихся веществ (14,61 и 16,99%), фульвокислот (27,97 и 28,64%) и гуминовых кислот (55,68 и 55,94%). Различен также элементарный состав: соответственно углерода 58,44 и 65,61%, водорода — 5,08 и 5,20% и кислорода — 36,48 и 39,19%. Отличается соответственно отношение Н/С (1,04 и 1,12). Здесь же отметим, что эти два одинаковых генетических типа торфа принадлежат не только к разрезам различных болот, но и к их неодинаковым зонам, а именно: обр. 110 из скв. 115 располагается в прирусловой (р. Молтаква) зоне Молтаковского болота, а обр. 242 из скв. 125 — в прилагунной (побережье оз. Палеостоми) Имнатского болота.

Несколько большие различия в химическом составе в целом наблюдаются при сравнении гелинито-постстелинитового осокового торфа из скв. 80 (обр. 912) и гелинито-преколлинитового осокового торфа из скв. 78 (обр. 666) различных ландшафтных зон Анаклийского болота (см. табл. 2); разрез скв. 80 относится к прирусловой (р. Чурия) зоне, а скв. 78 — к приморской (у берегового вала) зоне. Эти слои торфа располагаются на одной и той же глубине (5,5 м) и имеют одинаковую зольность (соответственно 24,24 и 22,17%). Несомненно на некоторое различие в химическом составе повлияла и разная степень разложения осоки (постстелинитовая и преколлинитовая), что необходимо учитывать при оценке роли геохимии водной среды.

Неодинаковый химический состав имеют сходные генетические типы глин с сильно разложившим растительным материалом из прилагунной зоны (побережье оз. Палеостоми) Имнатского болота (см. табл. 1,

обр. 258, скв. 125) и внутренней зоны Набадского болота (обр. 1020, скв. 89). Они различаются по всем показателям, в том числе и по отношению Н/С, которые соответственно равны 1,29 и 1,34. Не исключено, что если бы эти глины располагались на одной и той же глубине и имели бы одинаковое содержание ОВ, то различия в химическом составе последнего были бы более значительными.

Следовательно, различия в компонентном и элементарном составе древесного и травяного ОВ генетических типов осадков обусловлены положением разрезов торфяников в неодинаковых зонах болотного ландшафта. Так, в первом случае разрезы скважин приурочиваются к прирусловой зоне Молтаквского болота (скв. 115) и прилагунной зоне Имнатского болота (скв. 125), во втором — к прирусловой (скв. 80) и приморской (скв. 78) зонам Анаклийского болота, в третьем — к прилагунной зоне Имнатского болота (скв. 125) и внутренней зоне Набадского болота (скв. 89). Отсюда следует весьма важный для познания литогенеза вывод. Авторы полагают, что на рассмотренные особенности химического состава ОВ одинаковых или весьма сходных генетических типов торфа, озерных и озерно-болотных глин при прочих равных условиях существенное влияние оказывают также различия в гидрогеохимическом режиме фациальной среды. Несмотря на то, что эти выводы основаны не на прямых (отсутствие химических анализов вод, насыщающих осадки разных фаций), а на косвенных (положение разрезов в той или иной зоне болотного ландшафта) данных, мы считаем необходимым говорить о значительной роли этого фактора на преобразование ОВ в раннем литогенезе.

### Заключение

Ранее нашими исследованиями было установлено, что основными факторами, определяющими интенсивность и направленность процессов биохимического преобразования растительного материала, являются: 1) быстрота погружения торфогенного слоя, 2) обводненность и 3) проточность болота. Первый фактор зависит от типа обстановки осадко-накопления, а второй и третий — от тех фаций, которые входят в состав той или иной обстановки. Известно, что если тип обстановки определяет структуру измененного растительного материала (телинитовая, посттелинитовая и т. п.), то типом фации обуславливается направленность биохимического процесса, при котором возникают различные типы ОВ — гелефицированное, гелефюзенизированное, фюзенизированное и гелефюзеноподобное. В свою очередь от типа фаций при прочих равных условиях (один и тот же исходный растительный материал, одинаковые степень разложения и тип возникающего ОВ и т. п.) зависит формирование химического состава ОВ как в седиментогенезе, так и в литогенезе, особенно на ранней его стадии.

В более ранних работах мы рассматривали эти процессы на «чистых» генетических типах торфов или глин, т. е. когда основную массу осадков составляли органическое или минеральное вещество. В дальнейшем, когда были поставлены детальные исследования в Колхиде, было особо обращено внимание на осадки торфов и глин, в которых наблюдаются самые разнообразные соотношения органического и минерального вещества, т. е. на фациальные типы осадков лесных и травяных торфяных болот, заиляющихся торфяных болот, заболачивающихся с различной интенсивностью озерно-болотных водоемов и озер. Кроме того, большое значение придавалось положению разреза торфяника в тех или иных зонах болотного ландшафта, для которых характерен различный геохимический состав вод даже для одноименных фациальных типов осадков.

Приведенные результаты исследования показывают определенную зависимость химического состава ОВ лесных и травяных торфяных болот от тех условий, в которых происходило его накопление, т. е. от фаций. Установлено, что увеличение количества минерального материала в осадках болотных фаций (от малозольных торфов до глин с незначительным содержанием сильно разложенного растительного материала) ведет к замедлению процесса изменения растительного материала как в стадию седиментогенеза, так и особенно в раннем литогенезе, что хорошо видно из анализа таблиц 1 и 2. Устанавливается также определенное влияние на формирование химического состава ОВ гидрхимических особенностей фациальной среды накопления осадков, которые были неодинаковыми в различных зонах болотного ландшафта.

Таким образом, материалы данной статьи углубляют наши представления о процессе преобразования растительного материала не только в стадию седиментогенеза, но в раннем литогенезе. Результаты исследования показывают, что становление свойств ОВ, приобретенных в седиментогенезе, продолжается в том же направлении, но с различной интенсивностью в зависимости от тех разнообразных сторон фациальных условий, в которых происходило накопление осадков различных генетических типов.

#### Литература

- Боголюбова Л. И., Тимофеев П. П. Вещественный состав торфов и особенности его изменения в процессе углеобразования.— В сб. «Угленосные формации и угольные месторождения». М., «Наука», 1968.
- Боголюбова Л. И., Тимофеев П. П. О постседиментационных изменениях глинистых минералов и органического вещества в торфяниках Колхиды.— Литология и полезные ископаемые, 1969, № 5.
- Кононова М. М. Органическое вещество почвы, его природа, свойства и методы изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Кухаренко Т. А. Особенности состава и свойств гуминовых кислот ископаемых углей и их классификационное значение.— Труды Лаб. геол. угля АН СССР, вып. 4, 1956.
- Пигулевская Л. В., Раковский Е. В. Изменение химического состава отдельных видов торфов в зависимости от их возраста.— Труды Ин-та торфа, 4, 1957.
- Тимофеев П. П. Угленосные формации и их роль в познании осадочного процесса.— Литология и полезные ископаемые, 1972, № 6.
- Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И. Вторичные преобразования органического вещества в различных фациальных условиях.— Литология и полезные ископаемые, 1966, № 5.
- Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И. Органическое вещество и его изменение в процессе углеобразования.— В сб. «Осадконакопление и генезис углей карбона СССР». М., «Наука», 1971.
- Тимофеев П. П., Боголюбова Л. И. Фации и изменение глинистых минералов в торфяниках Рионского межгорного прогиба.— Литология и полезные ископаемые, 1972, № 3.
- Timofeev P. P., Bogolubova L. I. The role of facies and environments of sedimentation in the history of the transformation of concentrated and dispersed organic matter. Comptes Rendus, VI Congr. Internat. Stratigr. et Géol. Carbonifère. Sheffield 11th to 16th September 1967, 4, 1971.
- Krevelen W. De Chemie van de steinkolen et het inkolingsprozes.— Naturkundige Voordrachten, Nieuws. Keek, 1951—1952, N 30.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	11
<i>Н. Б. Вассоевич.</i> Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков . . . . .	11
<i>Т. И. Горшкова.</i> Условия накопления органического вещества в современных осадках морей СССР . . . . .	60
<i>В. А. Успенский, С. Г. Неручев, О. А. Радченко, Е. А. Рогозина, Г. М. Парпарова, Т. Э. Баранова, Е. А. Глебовская, А. И. Горская, И. А. Зеличенко, А. И. Шапиро, И. А. Шакс, Е. А. Файзуллина.</i> Формирование основных типов ископаемого органического вещества и их эволюция на последовательных этапах литогенеза . . . . .	68
<i>Н. В. Лопатин, Н. Х. Бостик.</i> Геологические факторы катагенеза углей . . . . .	79
<i>Я. М. Аммосова, Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова.</i> Почвенные липоиды . . . . .	91
<i>Ф. Я. Сапрыкин, В. Н. Крештапова, А. Ф. Кулачкова.</i> О содержании микроэлементов в торфяных залежах . . . . .	102
<i>С. М. Манская, Л. А. Кодина.</i> Роль фенольных соединений в геохимии органического вещества . . . . .	108
<i>Т. В. Дроздова.</i> Аминокислоты как признак сохранности органического вещества осадочных отложений . . . . .	116
<i>А. Э. Конторович, И. Д. Полякова.</i> Абсолютные массы и темпы накопления органического вещества в мезозойских депрессиях на территории Сибири . . . . .	125
<i>А. И. Данюшевская, А. Г. Войцеховская, Э. З. Ронкина, Г. Н. Карцева, Л. Ф. Колотова, В. А. Матвеева, А. В. Павлов.</i> Основные геохимические закономерности изменения состава рассеянного органического вещества мезозойских отложений севера Средней Сибири . . . . .	138
<i>Ю. М. Шуменкова, К. К. Макаров, Л. С. Беляева, Д. А. Биккенина, Г. М. Парпарова.</i> Органическое вещество в отложениях позднего докембрия и нижнего палеозоя Сибирской платформы . . . . .	146
<i>Н. Б. Вассоевич, А. Н. Гусева, Е. И. Тараненко.</i> К проблеме нефтегазообразования в докембрийских отложениях . . . . .	150
<i>Б. К. Прошляков, Т. И. Гальянова.</i> Некоторые особенности распространения и преобразования органического вещества осадочных пород в Прикаспийской впадине . . . . .	158
<i>Ю. И. Корчагина.</i> Катагенез органического вещества нефтематеринских пород . . . . .	162
<u>Ю. А. Пряхина</u> . Органическое вещество карбонатных пород верхнего мела Северо-Восточного Предкавказья . . . . .	169
<i>Г. М. Сырова, С. Н. Белецкая.</i> Сравнительное изучение хлороформных экстрактов из недробленных и дробленных пород Северного Кавказа и Дагестана . . . . .	174

<i>П. Н. Куприн, Л. И. Потапова.</i> О некоторых чертах диагенеза органического вещества в осадках южных морей . . . . .	186
<i>Е. М. Заславский, Я. М. Аммосова.</i> Состав органического вещества современных осадков Каспийского моря . . . . .	194
<i>И. З. Сергиенко, [А. Г. Вологдин], И. А. Егоров, М. И. Бобылева.</i> Открытие аминокислот и сахаров в породах докембрия Карелии . . . . .	202
<i>Э. М. Галимов.</i> О новой химической модели процесса нефтеобразования . . . . .	207
<i>М. А. Бестужев.</i> Применение некоторых новых аналитических методов для изучения рассеянного органического вещества осадочных пород . . . . .	228
<i>Л. И. Потапова, П. Н. Куприн, А. Д. Ракчеев.</i> Исследование органического вещества современных осадков в инфракрасных лучах . . . . .	239
<i>П. П. Тимофеев, Л. И. Боголюбова, М. Г. Семенова.</i> Роль минерального вещества различных фациальных типов осадков в преобразовании растительного материала в раннем литогенезе . . . . .	245

УДК 551.3.051 : 552.57

**Основные закономерности, характеризующие органическое вещество современных и ископаемых осадков.** Н. Б. Вассович.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 11—59.

ОВ является малым компонентом почти всех типов почв, донных илов и осадочных пород, начиная с протерозойских. Основная масса органического углерода в породах континентального сектора стратиферы находится в рассеянном состоянии и относится к сапропелелю или химически сходному с ним сапроидному веществу. Сообщается о ряде закономерностей: о зависимости содержания ОВ и его компонентов от литофациального типа современных и ископаемых осадков, о характере преобразования ОВ при его катагенезе, о генерации углеводородов, дающих начало нефти, и т. п. Приводится новая таблица суб-кларков для Сорг, битумоидов и углеводородов.

Табл. 17. Илл. 12. Библ. 255 назв.

УДК 553.982.0.61.33

**Условия накопления органического вещества в современных осадках морей СССР.** Т. И. Горшкова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 60—67.

Содержание ОВ в верхнем слое современных осадков морей СССР колеблется от 0,65% в Аральском до 2,15% в Черном море. Накопление ОВ в осадках является результатом влияния многих факторов и нельзя принимать за основу какой-нибудь один из них, например, продуктивность водоёма.

Главными факторами, определяющими количество и качественный состав ОВ в осадках, являются климатические условия, влияющие на развитие организмов в водоёмах, и газовый режим придонного слоя, определяющий скорость распада ОВ.

Табл. 4. Илл. 1. Библ. 22 назв.

УДК 552.578 : 552.14/16

**Формирование основных типов ископаемого органического вещества и их эволюция на последовательных этапах литогенеза.** В. А. Успенский, С. Г. Неручев, О. А. Радченко, Е. А. Рогозина, Г. М. Парпарова, Т. Э. Баранова, Е. А. Глебовская, А. И. Горская, И. А. Зеличенко, А. И. Шапиро, И. А. Шакс, Е. А. Файзуллина.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 68—78.

В процессе погружения осадков намечаются три самостоятельных этапа в эволюции захороненного ОВ. Первый этап (период седиментогенеза и диагенеза), происходящий под влиянием биосферы, характеризуется многогранностью процессов преобразования ОВ и его наибольшими потерями. Происходит формирование вещественного состава и генетического типа ОВ. Второй этап обусловлен процессами катагенеза, приводящими к изменению материального баланса ОВ и отщеплению летучих, в том числе газообразных и жидких углеводородов, приводящими к значительной убыли органической массы. К этому этапу относится и главная фаза нефтеобразования. Третий этап наступает при самом глубоком погружении пород, когда осуществляется частичное переплавление осадочного материала и происходит взаимодействие Сорг с окислами металлов. ОВ, как таковое, при этом исчезает, а часть его миграционных продуктов включается в процессы эволюции гидротерм.

УДК 552.57

**Геологические факторы катагенеза углей.** Н. В. Лопатин, Н. Х. Бостик.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 79—90.

Излагаются сведения об экспериментальных исследованиях и геологической ситуации, определяющей течение процессов углефикации в ряде осадочнопородных бассейнов. Методические приемы изучения роли геологических факторов катагенеза углей включают моделирование процессов углефикации в лабораторных условиях, эксперименты по коксованию, при палеотектонических реконструкциях — метод мощностей, и весьма широко — сравнение по аналогии при построении обобщающих положений. Показано, что к решающим факторам катагенеза углей относятся температура и геологическое время, совместный учет которых по методу суммарного импульса тепла наиболее полно отражает состояние углефикации.

Табл. 1. Илл. 7. Библ. 23 назв.

УДК 631.417.2

**Почвенные липиды.** Я. М. Аммосова, Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 91—101.

Проведено исследование спиртобензольных экстрактов (липонидных фракций) некоторых типов почв. Использование аппарата Греффе—Зайченко (вместо аппарата Сокслета) позволило почти в 2 раза увеличить выход экстрактов. В них определялась содержание восков, смол, кислот, основной и нейтральной частей; числа кислотности, эфирности и йодное. Показано, что спектры поглощения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра специфичны и согласуются с химическим составом экстракта.

Установлено значительно большее участие липонидов в составе почвенного ОВ, чем предполагалось раньше; их содержание в ОВ почв тундры, заторфованных и горных почв достигает 20—25% (битумоидный коэффициент). Показано, что химическая характеристика липонидов зависит от биогеохимических аспектов гумусообразования. Обнаружены вещества порфиринного типа.

Табл. 5. Илл. 5. Библ. 11 назв.

УДК 553.97 : 550.422

**О содержании микроэлементов в торфяных залежах.** Ф. Я. Сапрыкин, В. Н. Крештапова, А. Ф. Кулачкова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 102—107.

Наиболее энергично в торфе накапливаются (относительно среднего содержания элементов в почвах) Cu, Ge, P, Pb, Mo, Zn, Yb и Co, несколько менее энергично — Mn, Ni, Sr и не накапливаются V, Cr, Ba, Ti и Be. Содержание микроэлементов в торфе в основном определяется геолого-геохимическими условиями залегания торфяных залежей, причем основными их источниками являются коренные породы. Максимальные содержания и наиболее разнообразный состав микроэлементов обнаружены в торфяных залежах тектонически напряженных районов и на участках неглубокого залегания коренных пород. Четкой связи в содержании микроэлементов со свойствами торфа не выявлено. В торфяной залежи относительные концентрации элементов приурочены к участкам с наиболее интенсивным водообменом со стороны коренного берега. В современной коре выветривания торфяные месторождения играют определенную роль в процессах концентрации и распределения микроэлементов.

Табл. 3. Илл. 1. Библ. 13 назв.

УДК 552.14.143 и 144.

**Роль фенольных соединений в геохимии органического вещества.** С. М. Манская, Л. А. Кодица.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 108—115.

Приведены сведения о химической структуре и превращениях лигнина в природных условиях. Наибольший интерес представляют реакции конденсации, в результате которых происходит образование дополнительных углерод-углеродных связей. В результате накапливаются полициклические структуры, характерные для органического вещества осадочных пород, почв и углей. Значение реакций конденсации в превращениях ископаемого ОВ показано на примере лигнитов.

Другой важной задачей является установление химических изменений, происходящих с остатками организмов в геологических условиях. Исследованы образцы минерализованных растительных остатков мелового и девонского возраста. В связи с вопросами генезиса нефти представляет интерес исследование фенольных соединений водорослей — обитателей шельфа, а также спор и пыльцы высших растений, поступающих с речными водами. Большая роль принадлежит фенольным соединениям ископаемого ОВ и в процессах миграции и концентрации ряда редких и рассеянных элементов.

Табл. 2. Илл. 5. Библ. 19 назв.

УДК 552.14.143;552.14.144

**Аминокислоты как признак сохранности органического вещества осадочных отложений.** Т. В. Дроздова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 116—124.

В процессе диагенеза ископаемого ОВ в геологических условиях происходит изменение качественного и количественного состава аминокислот в осадочных отложениях. При определенных условиях аминокислоты участвуют в формировании полимерных структур ископаемого ОВ. Аминокислоты, встречающиеся в осадочных отложениях, входят в состав гуминовых веществ, керогена, продуктов пиролиза в ископаемых раковинах, часто присутствуют в свободном состоянии (как продукты контаминации). Для характеристики аминокислот древнего происхождения огромное значение имеет определение их оптических изомеров. Состав аминокислот, определяемых после гидролиза 6N HCl, характеризует степень преобразования ОВ, связанного с диагенезом осадочных пород.

Илл. 2. Библ. 36 назв.

УДК 661.7.061.3 : 551.76(571.1+571.56+571.51-17)

**Абсолютные массы и темпы накопления органического вещества в мезозойских депрессиях на территории Сибири.** А. Э. Конторович, И. Д. Полякова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 125—137.

Проведен анализ распределения в осадках РОВ и КОВ, посредством которого установлены основные закономерности размещения ОВ на площади и в разрезе, а также восстановлены условия его накопления в палеоландшафтах. По отдельным регионам Сибири (Западно-Сибирской плите, Вилюйской синеклизе, Предверхоянскому, Иркутскому, Лено-Енисейскому прогибам и впадинам юго-западной части Сибирской платформы) приводятся средневзвешенные содержания Сорг, абсолютные массы ОВ и реконструированные скорости его накопления в ранне-, средне-, позднечурскую и раннемеловую эпохи. Рассмотрение зависимостей темпов накопления ОВ от климата и скоростей седиментации показало, что ведущим регулятором скоростей накопления ОВ является климат.

Табл. 3. Илл. 4. Библ. 11 назв.

УДК 553.0.61.31

**Основные геохимические закономерности изменения состава рассеянного органического вещества мезозойских отложений севера Средней Сибири.** А. И. Данюшевская, А. Г. Войцеховская, З. З. Ронкина, Г. Н. Карцева, Л. Ф. Колотова, В. А. Матвеева, А. В. Павлов. В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 138—145.

Впервые на основе детального геохимического изучения приведены сведения о фацальной природе и катагенетической измененности РОВ в породах Усть-Енисейской синеклизы и Лено-Оленекского района. Рассматриваются геохимические закономерности изменения состава липидных компонентов в зависимости от исходного типа ОВ и степени его катагенетического преобразования. Показано сходство РОВ пород, развитых в Усть-Енисейской синеклизе и в Западной Сибири, и, наоборот, его отличие от РОВ пород Лено-Оленекского района.

Илл. 5.

УДК 553.981/982.061.32 : 551.72/73(571.5)

**Органическое вещество в отложениях позднего докембрия и нижнего палеозоя Сибирской платформы.** Ю. М. Шуменкова, К. К. Макаров, Л. С. Беляева, Д. А. Биккенина, Г. М. Парпарова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 146—149.

Изложены результаты комплексного геолого-геохимического изучения РОВ и битумоидов в породах позднего докембрия и нижнего палеозоя двух различных по геологическому строению регионов Сибирской платформы.

На основе установленных закономерностей изменения содержания битумоидов в ОВ, изменения их элементарного и углеводородного состава показаны нефтепроизводящие свойства рассматриваемых отложений, погружавшихся на глубины свыше 2300—2500 м.

Библ. 2 назв.

УДК 553.061.3 : 551.72

**К проблеме нефтегазообразования в докембрийских отложениях.** Н. Б. Вассоевич, А. Н. Гусева, Е. И. Тараненко.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 150—157.

Катагенетически умеренно преобразованные осадочные породы докембрийского возраста широко распространены на древних платформах. Они содержат обильные нафтидопроявления и непромышленные залежи нефти и газа. Возможность накопления потенциально нефтегазоматеринских отложений в докембрийское время было обусловлено существованием бактериально-водородного биоса, проявления и остатки которого обнаруживаются в породах с абсолютным возрастом более 3,2 млрд лет. Состав докембрийского биоса был благоприятен для накопления ОВ сапропелевого типа. Низкий уровень содержания кислорода в биосфере способствовал сохранности ОВ. Механизм и масштабы преобразования ОВ в нефть в докембрии и фанерозое принципиально не различались. Особую важность приобретают исследования условий сохранности древнейших залежей нефти и газа.

Библ. 24 назв.

УДК 553.98.061.311

**Некоторые особенности распространения и преобразования органического вещества осадочных пород в Прикаспийской впадине.** Б. К. Прошляков, Т. И. Гальянова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 158—161.

Материалом для изучения РОВ послужили образцы керна (свыше 600), извлеченные из скважин центрального и южного междуречья Урал—Волга, Южной Эмбы и ленобережья р. Урал. В них определялось содержание  $C_{орг}$ , групповой состав ОВ, битумоиды и их групповой и элементарный состав. Исследования показали, что количество битумоидов в общей массе ОВ с увеличением глубины залегания повышается, а количество гуминовых кислот с глубиной снижается. Ниже 2500 м они практически отсутствуют.

Табл. 2. Илл. 3.

УДК 553.992.0.61.33

**Катагенез органического вещества нефтематеринских пород.** Ю. И. Корчагина.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 162—168.

Погружение кумских отложений на глубины 2000—5000 м, т. е. в область проявления ГФН, способствовало активному преобразованию рассеянного ОВ и генерации УВ (до  $9 \text{ кг/м}^3$  породы). Затрудненная эмиграция новообразованных УВ (из-за отсутствия достаточно емких коллекторов, смежных с нефтематеринскими породами) позволяет проследить изменение состава ОВ на разных этапах катагенеза. Установлено, что в процессе катагенеза ОВ «облагораживается» в составе, обогащается восстановленными компонентами и теряет кислые (спиритобензолный битумоид, смолы), повышается алифатичность метано-нафтеновых УВ. Погружение молодых нефтематеринских пород до 5000 м не приводит к завершению ГФН в этих отложениях.

Табл. 2. Библ. 7 назв.

УДК 553.982.0,61.33

**Органическое вещество карбонатных пород верхнего мела Северо-Восточного Предкавказья** [Ю. А. Пряхина].— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 169—173.

Изучены количество и состав ОВ в различных петрографических типах карбонатных пород. Установлено, что содержание в них ОВ колеблется от 0,1 до 1% и выше. Отмечена количественная связь между содержанием ОВ и диагенетическими минералами во вмещающих породах. Состав ОВ и его взаимоотношения с минеральной массой породы свидетельствуют о присутствии в карбонатных породах как автохтонных, так и аллохтонных битуминодов: показана возможность отнесения карбонатных пород верхнего мела к числу нефтегазопроизводящих.

Табл. 1. Илл. 1. Библ. 3 назв.

УДК 552.578.3 : 553.061

**Сравнительное изучение хлороформных экстрактов из недробленных и дробленных пород Северного Кавказа и Дагестана.** Г. М. Сырова, С. И. Белецкая.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 174—185.

На примере 16 образцов из третичных, юрских и меловых отложений Северного Кавказа и Дагестана показана возможность использования метода сравнительного изучения хлороформных экстрактов из недробленных и дробленных пород. Установлена зависимость между распределением пор и битумоидов в породе. Показано, что нет сингенетичных битумоидов, абсолютно не затронутых процессами перераспределения наиболее подвижных углеводородных компонентов — процессами первичной миграции. В исследованных образцах пород установлено наличие сингенетичного остаточного, сингенетичного и сингенетичного перераспределенного (паравтохтонного) битумоида. Показана возможность ориентировочно оценивать количество перераспределенных или мигрировавших углеводородов.

Табл. 4. Библ. 9 назв.

УДК 553.982.0,61.33

**О некоторых чертах диагенеза органического вещества в осадках южных морей.** П. Н. Куприн, Л. И. Потанова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 186—193.

Рассмотрен процесс изменения состава ОВ в осадках в связи с развитием аутигенного минералообразования. На изменение состава ОВ в осадках Черного моря существенно влияет процесс возникновения сульфидов железа. В осадках Каспия благодаря интенсивному перераспределению карбонатного материала часть битумоидов захватывается кристаллизующимися карбонатами. В составе ОВ уменьшается доля нерастворимых компонентов и возрастает значение легкогидролизуемых и гуминовых веществ, а также битумоидов.

Табл. 3. Илл. 2. Библ. 7 назв.

УДК 551.35 : 661.7

**Состав органического вещества современных осадков Каспийского моря.** Е. М. Заславский, Я. М. Аммосова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 194—201.

Излагаются результаты изучения ОВ морских осадков. В основе использованной методики лежит сочетание группового и биохимического методов анализа ОВ. Во фракции легкогидролизуемых веществ присутствуют углеводы, аминокислоты и битумоиды. Гуминовые кислоты и фульвокислоты охарактеризованы по оптическим свойствам и содержанию углеводов. Нерастворимая часть ОВ включает в себя гумины, углеводы, аминокислоты и полимерлипоиды. Последние при гидролизе образуют кислоторастворимые продукты. Рассматриваются тенденции в изменении состава ОВ в зависимости фациальных обстановок.

Табл. 3. Библ. 26 назв.

УДК 577.1 : 56.012.2

**Открытие аминокислот и сахаров в породах докембрия Карелии.** И. З. Сергиенко, [А. Г. Вологдин], И. А. Егоров, М. И. Бобылева.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 202—206.

Хроматографический анализ на содержание аминокислот и углеводов и анализ на содержание общего азота образца черного кристаллического сланца (абсолютный возраст 2 млрд. лет) из свиты континсары с северного берега озера Хие-Ярви (Карелия) показал, что образец содержит пять «свободных» и восемь «связанных» аминокислот и 0,033% общего азота. Тем же методом установлено наличие четырех «свободных» сахаров. Полученные результаты подтверждают возможность сохранения в горных породах аминокислот и углеводов в течение многих сотен миллионов лет.

Илл. 2. Библ. 9 назв.

УДК 550.42 553.981/982(470 : 53)

**О новой химической модели процесса нефтеобразования.** Э. М. Галимов. В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 207—227.

Рассматривается модель процесса нефтеобразования в рамках энергетически сопряженной системы ОВ (акцептор энергии) — твердая фаза горных пород (индуктор энергии). В результате их взаимодействия уменьшается свободная энергия кристаллического вещества и увеличивается запас внутренней энергии химической системы, что обуславливает протекание эндотермических реакций синтеза углеводородов. В химической системе осуще-

ствляются реакции, инициируемые свободными радикалами. Предполагается, что радикальные реакции энергетически асимметричны, т. е. в систему вводится активный слабосопряженный радикал типа  $H$ , а воспроизводится сильносопряженный высокомолекулярный радикал. Разница в энергиях их сопряжения, остающаяся в химической системе, является тем дополнительным источником энергии, который снимает термодинамические ограничения с реакций превращения органических соединений в нефть. Распределение изотопов углерода в углеводородах согласуется с предположением о радикальном механизме реакций нефтеобразования. Химизм процесса нефтеобразования состоит преимущественно не в синтезе новых структур, например ароматических, а в высвобождении готовых углеводородных структур из состава гумифицированного ОВ путем разрыва связей, удаления функциональных групп.

Табл. 1. Илл. 1. Библ. 34 назв.

УДК 553.982.0.61

**Применение некоторых новых аналитических методов для изучения рассеянного органического вещества осадочных пород.** М. А. Бестужев.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 228—238.

В практике аналитических исследований ОВ осадочных пород все более широкое применение находят новые методы анализа — хроматографические и спектральные. Из методов хроматографии значительный интерес для анализа высокомолекулярных соединений малых и микронавесок вещества представляют тонкослойная хроматография, гельфильтрация и комбинированный метод, сочетающий пиролиз и газо-жидкостную хроматографию. Масс-спектрометрия находит применение для установления группового углеводородного состава и молекулярной структуры высокомолекулярных соединений. Идентификация индивидуальных соединений без их выделения из смеси возможна при применении комбинированного метода — газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Довольно ограниченное применение в геохимии ОВ имеет в настоящее время ядерный магнитный резонанс.

Илл. 3. Библ. 46 назв.

УДК 553.982.0.61.33

**Исследование органического вещества современных осадков в инфракрасных лучах.** Л. И. Потапова, П. Н. Куприн, А. Д. Ракчеев.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 239—244.

Для изучения ОВ использован метод микроспектрофотометрирования в инфракрасной и видимой областях. Измерено поглощение для включений ОВ с различными свойствами. Наиболее четкие контрасты в величине поглощения отмечены в области 800  $m\mu$ . Использование указанной методики позволило диагностировать органические включения различной генетической принадлежности и отметить изменения в степени их превращенности в осадках.

Табл. 3. Илл. 2. Библ. 4 назв.

УДК 631.417.2

**Роль минерального вещества различных фациальных типов осадков в преобразовании растительного материала в раннем литогенезе.** П. П. Тимофеев, Л. И. Боголюбова, М. Г. Семенова.— В кн. «Природа органического вещества современных и ископаемых осадков». М., «Наука», 1973, стр. 245—256.

Результаты исследования показывают определенную зависимость химического состава ОВ лесных и травяных торфяных болот от фациальных условий его накопления. Установлено, что увеличение количества минерального материала в осадках болотных фаций (от малозольных торфов до глин с незначительным содержанием сильно разложенного растительного материала) ведет к замедлению процесса изменения растительного материала как в стадию седиментогенеза, так и особенно в раннем литогенезе, т. е. в диагенезе. Устанавливается также определенное влияние на формирование химического состава ОВ гидрогеохимических особенностей фациальной среды накопления осадков, которые были неодинаковыми в различных зонах болотного ландшафта.

Табл. 2. Библ. 11 назв.

**Природа органического вещества  
современных и ископаемых осадков**

*Утверждено к печати  
Отделением геологии, геофизики  
и геохимии АН СССР*

Редактор *В. А. Крыжановский*  
Редактор издательства *И. М. Ерофеева*  
Художественный редактор *В. Н. Тикун*  
Технический редактор *В. Д. Прилепская*

Сдано в набор 16/III-1973 г.  
Подписано к печати 28/IX-1973 г.  
Формат 70×108<sup>1/16</sup>. Печ. л. 16,5  
Усл. печ. л. 23,1. Уч.-изд. л. 23,0 Тираж 1200 экз.  
Тип. зак. 5430. Т-14268. Бум. № 1.  
Цена 1 р. 96 к.

Издательство «Наука», 103717 ГСП  
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография издательства «Наука», 121099  
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

901

1996 год



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»