


**ВЛИЯНИЕ  
ТЕКТОНО-СЕЙСМИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ  
НА ОБРАЗОВАНИЕ  
И НАКОПЛЕНИЕ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ЯКУТСКИЙ ФИЛИАЛ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ СЕВЕРА

ВЛИЯНИЕ  
ТЕКТОНО-СЕЙСМИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ  
НА ОБРАЗОВАНИЕ  
И НАКОПЛЕНИЕ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

4538

Ответственный редактор акад. А. А. Трофимук



НОВОСИБИРСК  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1985



**Влияние тектоно-сейсмических процессов на образование и накопление углеводородов/Н. В. Черский, В. П. Царев, Т. И. Сороко, О. Л. Кузнецов.— Новосибирск: Наука, 1985.**

В книге оценена роль различных природных факторов в процессах нефтегазообразования и углефикации. Приведены результаты теоретических исследований и лабораторных экспериментов по изучению влияния статических и динамических нагрузок, моделирующих действие тектоно-сейсмических факторов, на преобразование ископаемого органического вещества (ОВ), генерацию углеводородов, их миграцию и аккумуляцию. Разработаны модели и приведены основные параметры механизмов этих процессов. Рассмотрены закономерности преобразования ОВ в некоторых гетерогенных бассейнах, изучено ОВ донных осадков оз. Байкал, находящегося в зоне высокой сейсмичности.

Книга предназначена для специалистов в области нефтяной и угольной геологии и геологии, преподавателей, аспирантов и студентов геологических вузов.

**Н. В. Черский, В. П. Царев, Т. И. Сороко, О. Л. Кузнецов**

Рецензенты *С. П. Никитин, Е. В. Стадник*

*Николай Васильевич Черский  
Владимир Петрович Царев  
Тамара Ивановна Сороко  
Олег Леонидович Кузнецов*

## **ВЛИЯНИЕ ТЕКТОНО-СЕЙСМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ И НАКОПЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Утверждено к печати  
Институтом физико-технических проблем Севера  
Якутского филиала СО АН СССР

Редактор издательства *Л. В. Шалина*  
Художественный редактор *В. И. Шумаков*  
Художник *А. И. Смирнов*  
Технический редактор *С. А. Смородинова*  
Корректоры *Н. Н. Крохотина, А. А. Надточий*

ИБ № 23715

Сдано в набор 07.02.85. Подписано в печать 31.10.85. МН-01604. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага типографская № 3. Обыкновенная новая гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 14. Усл. кр.-отт. 14. Уч.-изд. л. 17,5. Тираж 1000 экз. Заказ № 569. Цена 2 р. 90 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука», Сибирское отделение.  
630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследования, результаты которых приведены в предлагаемой читателям монографии, проводились с учетом двух важных обстоятельств. Первое из них — критическая ситуация, создавшаяся в нефтегазовой и угольной геологии и особенно проявившаяся в последние годы, суть которой заключается в несоответствии результатов геолого-геохимических исследований процессов нефтегазообразования и углефикации с теоретическими расчетами и с результатами моделирования этих процессов в лабораторных условиях. По геолого-геохимическим данным нефтегазо- и углеобразование — процессы низкотемпературные, протекающие в осадочных толщах с заметными скоростями при температурах 50—60°C и ниже. Между тем теоретические расчеты, проведенные на основании положений термодинамики обратимых процессов, протекающих под действием тепловой энергии, показали, что генерация углеводородов при низких температурах термодинамически невозможна. Поэтому при моделировании процессов углефикации и нефтегазообразования в лабораторных условиях исследователи всегда сталкивались с необходимостью использовать температуры, значительно превышающие природные (250—350°C и выше), несмотря на применение статических давлений, соответствующих природным, и активированных катализаторов. Эти результаты свидетельствовали о том, что комплекс факторов, оказывающих влияние на трансформацию ископаемого органического вещества в природных условиях, значительно шире того, что учитывался при разработке моделей процессов углефикации и нефтегазообразования. В связи с этим одна из основных задач исследований — выявление новых факторов, ответственных за нефтегазообразование и уточнение моделей природных процессов преобразования органического вещества и генерации углеводородов.

Второе обстоятельство связано с работами Г. Хесса и Р. Дица, после появления которых (1961—1962 гг.) начало интенсивно развиваться направление, которое было определено как «Новая глобальная тектоника» или «Тектоника литосферных плит».

Это направление дало толчок к ревизии и пересмотру многих фундаментальных положений практически во всех областях геологии, в том числе в геологии нефти и газа.

Основу новой глобальной тектоники составляют представления, согласно которым литосфера разделяется на ряд блоков, разграни-

ченных зонами интенсивного выделения механической энергии. В этих зонах в результате тектоно-сейсмической деятельности выделяется более 95% всей механической энергии Земли. Приграничные зоны литосферных плит, занимающие около 10% площади земного шара, характеризуются специфическими особенностями, обусловленными высокой долей механической энергии, доходящей до 50% от общей суммы всех видов энергии, выделяющейся на этих территориях. Следовательно, основным видом энергии в приграничных зонах литосферных плит является ее механическая составляющая.

Учитывая эти новые представления, в Институте физико-технических проблем Севера Якутского филиала СО АН СССР были начаты исследования по изучению роли механической энергии в реализации геохимических процессов. На первом этапе исследований, результаты которых изложены в предлагаемой монографии, изучалось влияние природных механических факторов на процессы преобразования ископаемого органического вещества, на генерацию, миграцию и аккумуляцию углеводородов.

Основанием для постановки таких работ явились результаты, полученные В. И. Молчановым с соавторами [120—126] в Институте геологии и геофизики СО АН СССР при исследовании влияния интенсивных механических воздействий (тонкий помол в планетарных мельницах) на природные соединения. Из этих экспериментов следует важный вывод о возможности физико-химического превращения различных органических веществ в условиях интенсивной механической обработки при низких температурах, без подвода тепловой энергии. Несмотря на несоответствие параметров экспериментов природным условиям осадочных толщ, полученные результаты оказались исключительно важными для геохимии ископаемого органического вещества.

Кроме того, экспериментально было установлено, что при совместном воздействии тепловых и механических полей во много раз ускоряется тепломассообмен в дисперсных средах [233—237, 246]. Это позволило сделать предварительный вывод о существенном ускорении миграции природных флюидов (газообразных и жидких углеводородов, пластовых вод) в горных породах в условиях активного сейсмотектонического режима.

К моменту постановки в Институте физико-технических проблем Севера ЯФ СО АН СССР исследований по рассматриваемой проблеме имелись геологические материалы Ю. А. Жемчужникова, А. Б. Травина, В. С. Вышемирского, Н. А. Игнатченко, А. А. Карцева, А. Э. Конторовича и других ученых, свидетельствующие о роли тектонических и сейсмических процессов в преобразовании ископаемого органического вещества и нефтей [34, 100, 101, 113, 114, 116 и др.].

Поставленные задачи (фактически пионерные) по выявлению роли тектоно-сейсмических природных факторов в реализации процессов образования и накопления углеводородов решались по нескольким направлениям.

Первоначально были выполнены теоретические исследования, разрабатывались модели механизмов реализации механохимических реакций при деформации горных пород. На основании полученных результатов проводились лабораторные экспериментальные исследования. Одновременно были начаты работы по геохимическому изучению органического вещества современных осадков оз. Байкал — региона с активным сейсмическим режимом. Кроме того, были собраны и проанализированы геолого-геохимические материалы по некоторым угленосным и нефтегазоносным гетерогенным бассейнам, для которых характерно наличие структурных элементов с резко различным тектоно-сейсмическим режимом. При анализе геолого-геохимических материалов предполагали, что преобразование органического вещества в пределах зон, имеющих различный тектонический и сейсмический режимы, будет протекать с различными скоростями, что позволит выявить роль механических факторов в этих процессах.

В сборе материалов по гетерогенным бассейнам, в их обобщении и написании разделов 3.1—3.5 принимала участие В. Н. Корнет, в обработке геохимических данных и написании раздела 3.6 — С. С. Захарова, которым авторы выражают свою признательность.

Авторы благодарны академику А. А. Трофимуку за участие в разработке основных положений монографии и помощь в организации исследований.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДВИЖУЩИХ СИЛАХ И МЕХАНИЗМАХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ

### 1.1. ПРИРОДНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА УГЛЕФИКАЦИЮ И НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЕ

По современным представлениям генерация нефти и природного газа обусловлена катагенетическим преобразованием рассеянного в осадочных породах органического вещества (РОВ) под воздействием температуры, давления и каталитической роли минеральной составляющей осадочных пород, в частности глинистых минералов. Многие исследователи в качестве одного из факторов катагенеза органического вещества (ОВ) рассматривают геологическое время. Кроме того, некоторые исследователи указывают на роль биологических процессов, на влияние подземных вод, внутрипоровых растворов, магматических и гидротермальных проявлений.

Оценка влияния отдельных факторов на превращение ОВ представляется трудной задачей, поскольку в реальных геологических условиях на сложную преобразующуюся систему одновременно действует целый ряд факторов, что затрудняет, а зачастую делает невозможной интерпретацию получаемых результатов. Возможно поэтому, несмотря на огромный объем фактического материала, имеющегося в распоряжении ученых, к настоящему времени выявлены лишь некоторые из факторов, определяющих и контролирующих процессы нефтегазообразования в природных условиях, и оценена в какой-то степени их роль.

**Температурные условия.** В качестве ведущего фактора в процессах преобразования органического вещества и генерации углеводородов всеми исследователями рассматриваются температурные условия осадочных отложений. С позиций химической кинетики и термодинамики это закономерно, поскольку скорость подавляющего большинства химических реакций определяется температурой реагирующей системы. В равной степени это положение должно относиться к реакциям превращения ОВ, протекающим в реальных геологических обстановках.

Условия и направление трансформации ископаемого ОВ с погружением отложений, т. е. с ростом температуры, обстоятельно исследованы в богатых органическим веществом (от 3 до 15%)

тоарских глинах Парижского бассейна [1, 2 и др.]. При этом установлено, что интенсивная генерация углеводородов здесь начинается при 60°C на глубине 1400 м, хотя их присутствие в породах фиксируется и при более низких температурах на меньших глубинах. Начиная примерно с 750 м (при 45°C и ниже), идет деструкция унаследованных от захороненного в осадке ОВ высокомолекулярных полициклических нефтяных структур, содержащих 5—6 колец в молекуле с образованием соединений меньшей молекулярной массы с 1—4 кольцами в молекуле, и нефтяно-ароматических структур, число колец в которых снижается от 4,2 до 3,2. Происходит разукрупнение сложных нефтяно-ароматических структур в низкомолекулярные ароматические углеводороды. Одновременно растет содержание алкановых углеводородов. Максимальная генерация углеводородов наблюдается в интервале 60—80°C (1400—2000 м). При этих температурах, кроме того, идут процессы конденсации и уплотнения гетеросоединений с образованием высокомолекулярных смол и асфальтенов.

По данным Г. Филиппи [3], в верхне-нижнеплиоцен-миоценовых глинистых породах бассейнов Лос-Анжелес и Вентура (Калифорния) процесс нефтеобразования становится заметным при температурах ~60°C и ~80°C соответственно. Основная масса нефти, выраженная отношением количества генерированных углеводородов к  $C_{орг}$ , в обоих бассейнах образуется при температуре до ~115°C. В составе углеводородов с ростом температуры были выявлены изменения, аналогичные тем, которые позже Луи и Тиссо наблюдали в Парижском бассейне [1]. В битумоидах миоценовых отложений нефтяной индекс и состав *n*-алканов были близки к их составу и индексу в нефтях, залегающих выше материнских толщ, и отношение  $nC_4/C_1$  в составе *n*-алканов приближалось к 1,0 [3].

По данным П. Альбрехта с соавторами [4], в верхнемеловых отложениях бассейна Дуала (Камерун) интенсивная генерация углеводородов происходит также при низких температурах — 65—70°C (1500—2000 м). При этом в ОВ резко возрастает содержание растворимых компонентов преимущественно за счет увеличения в их составе насыщенных углеводородов (*n*-алканов и трициклических нефтянов). С глубиной в составе углеводородов наблюдаются изменения, приводящие к повышению относительной концентрации моно- и бициклических нефтянов. За счет деструкции трициклических структур ряда гидрофенантрена снижается концентрация гибридных нефтяноароматических молекул, относящихся к классу стероидов, появляются бициклические ароматические углеводороды.

При столь же низких температурах происходит преобразование ОВ и генерация нефти во многих других нефтегазоносных и угленосных регионах. Можно назвать, например, исследования миоценовых отложений штата Луизиана, приведенные Р. Е. Лапланте [5]. Здесь максимальная генерация углеводородов (12% на ОВ), сопровождающаяся потерей керогеном водорода, происходила примерно при температуре 86°C (оз. Пекан) и 96°C (район Западной Дельты). В олигоценовых отложениях, изученных по образцам из

скважины Западный Манчестер, максимальная интенсивность образования углеводородов наблюдалась при 77°C. В этих отложениях в интервале 3050—3965 м около 11% керогена преобразуется в углеводороды. Во всех изученных Р. Е. Лапланте отложениях генерация углеводородов начиналась при одной и той же степени карбонизации керогена — когда содержание углерода в нем достигало 74—76%.

Подробные сводки материалов как своих собственных исследований, так и данных других авторов, в особенности советских ученых, подтверждающих представления о широких масштабах нефтегазообразования при температурах 50—60°, приведены в работах Н. В. Вассоевича (например, [6]).

Многие советские и зарубежные ученые считают, что процессы генерации газообразных и жидких углеводородов с заметными скоростями протекают в самых верхних горизонтах морских осадков при температурах в несколько градусов. Такие заключения сделаны на основании обширных материалов по геохимическому исследованию осадков Мирового океана [7—13 и др.].

В верхних горизонтах осадочной толщи Мирового океана, особенно в окраинных и внутриконтинентальных морях, отмечено повышенное содержание нефтеподобных веществ и обнаружены многочисленные нефтепроявления (например, у берегов Калифорнии, в Мексиканском заливе, в Перуанской зоне, в Тасмановом и Японском морях и др.).

Общее содержание растворимых компонентов (битумоидов) в осадках этих территорий достигает 0,5—0,8%, углеводородов — от сотых до десятых долей процента, что сопоставимо с содержанием этих компонентов в нефтепроизводящих осадочных породах. В некоторых образцах около половины органического вещества составляют растворимые компоненты [13—16]. В осадках Тасманова моря были обнаружены углеводороды бензиновых фракций (C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub>), генерированные *in situ* [16]. Эти данные свидетельствуют об активно протекающих здесь процессах нефтегазообразования.

На низкотемпературные условия генерация нефти и газа указывает, кроме того, еще одна группа фактов, возможно, одна из главных. Установлено, что в низкотемпературных условиях находится подавляющая часть разведанных угольных и нефтяных месторождений. По данным Х. Д. Клемма [17], 48% крупных нефтяных залежей расположено на глубинах менее 1830 м. На таких глубинах в большинстве нефтегазоносных провинций температуры пород колеблются в пределах 40—60°C. По данным И. И. Нестерова с соавторами [18], максимальное количество крупных месторождений на древних платформах связано с глубинами около 2000 м, на молодых платформах — с глубинами 1300 м. Немало нефтяных залежей известно и на меньших глубинах, где температуры равны 10—20°C. Учитывая возможные максимальные глубины погружения продуктивных горизонтов, анализ палеогеотермического режима и характера вторичных изменений вмещающих пород, нет оснований предполагать, что в прошлом температуры на этих глубинах значительно превышали современные.

На основании анализа фактического геологического и геохимического материалов большинство геологов-нефтяников пришло к выводу о высокой интенсивности процессов нефтегазообразования при температурах ниже  $100^{\circ}\text{C}$ , что создает возможность формирования зон накопления углеводородов в низкотемпературных условиях.

**Роль геостатического давления.** Относительно роли геостатического давления в процессах преобразования ископаемого  $\text{OB}$  и нефтегазообразования до сих пор нет единой точки зрения. Возможно, это связано с разнонаправленным влиянием этого фактора в химических процессах, в том числе и в процессах нефтегазообразования, представляющего ряд последовательных химических реакций, протекающих в захороненном  $\text{OB}$ . Давление может ускорять ту или иную реакцию, или тормозить её. Многое зависит от конкретных условий, в которых идет процесс, и от продуктов, образующихся в ходе химических реакций на данной стадии превращения. В конкретных геологических условиях важное значение будет иметь возможность удаления из зоны реакции продуктов преобразования, которые могут оказывать тормозящее влияние на дальнейшее превращение  $\text{OB}$ . И, кроме того, в реальных геологических условиях весьма трудно оценить роль давления, поскольку с увеличением мощности осадков, т. е. с увеличением геостатического давления растет и температура отложений. Эти два фактора нарастают одновременно.

Некоторые косвенные данные о роли давления можно получить, сравнивая два соседних бассейна, например Лос-Анжелес и Вентура [3], характеризующиеся одинаковыми условиями осадконакопления, но имеющими различный геотермический градиент ( $3,91^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$  и  $2,66^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$  соответственно). Генерация углеводородов в заметных количествах в бассейнах начинается на разных глубинах (Лос-Анжелес — 2400 м, Вентура — 3600 м), но при одинаковой температуре, несмотря на большую разницу глубин (1200 м) и, соответственно, давлений, величина которых приблизительно пропорциональна глубинам. Из этих сопоставлений следует, что давление не оказывает заметного влияния на скорость генерации углеводородов.

Г. М. Парпаровой [19] была предпринята попытка оценить влияние мощности осадочных отложений на температуры, при которых достигается определенная стадия метаморфизма  $\text{OB}$ . С этой целью были исследованы образцы из палеоген-неогеновых отложений со сходными геотермическими градиентами ( $3,2$ — $3,6^{\circ}\text{C}/100\text{ м}$ ) и наиболее достоверно установленными палеотемпературами (Галф-Кост, Калифорния, Сан-Хоакин; Техас, Матагорда; Западно-Кубанский прогиб и др.). При этом выяснилось, что с увеличением мощности перекрывающих отложений возрастает температура перехода  $\text{OB}$  от градации  $\text{ПК}$  к  $\text{МК}_1$  (от  $\text{B}$  к  $\text{D}$ ), т. е. с увеличением давления для достижения одной и той же стадии катагенеза  $\text{OB}$  ( $\text{МК}_1$ ) необходимы более высокие температуры (температура в исследованных районах растет от  $70$  до  $130^{\circ}\text{C}$ ). В приведенном конкретном примере на данной стадии преобразования  $\text{OB}$  ( $\text{ПК}$  градация)

давление тормозит химические реакции, по которым происходит его превращение в следующую стадию катагенеза (МК<sub>1</sub>). Это торможение объясняется возможным замедлением оттока флюидов с увеличением давления.

Как считает Е. А. Глебовская [20], тормозящий эффект давления при отсутствии возможности выхода флюидов может объяснить наблюдающиеся в природных условиях низкие стадии катагенеза ОВ на больших глубинах.

Геологические доказательства, свидетельствующие об отсутствии заметного влияния статического давления на процессы углефикации в платформенных бассейнах, приводят М. и Р. Тайхмюллеры [21].

Вопрос о влиянии температуры и давления рассматривался при исследовании условий нефтеобразования в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности [22]. Изучались парные корреляционные связи между степенью катагенеза ОВ, устанавливаемой по показателям преломления витринита, и температурой, а также глубиной погружения вмещающих пород, т. е. с давлением. В результате расчетов выявлена сильная корреляционная связь степени метаморфизма с температурой (0,83 и 0,81) и менее сильная — с давлением (0,67 и 0,65). Оценка частных коэффициентов корреляции показала, что роль давления (при постоянной температуре) в отличие от роли температуры (при постоянной глубине погружения осадочных толщ) мала: коэффициент корреляции по метаморфизму — 0,27, по показателю преломления витрина — 0,22.

Таким образом, из приведенных материалов следует, что в зависимости от конкретных геологических условий геостатическое давление или не оказывает заметного влияния на реакции преобразования ОВ, или тормозит их, особенно в случае интенсивного газообразования при отсутствии достаточно эффективного оттока флюидов.

**Влияние минералогического состава пород.** Столь же сложно проследить в природных условиях влияние минералогического состава пород на преобразование ОВ.

Косвенные доказательства каталитического действия пород приводит Дж. Коннан [23]. Основываясь на том факте, что в осадочных породах одного и того же возраста в зоне интенсивной генерации нефти в карбонатных породах температура выше, чем в сланцах, Коннан считает глинистые минералы более эффективными катализаторами, чем карбонаты. Каталитическим влиянием минералов Коннан пытается объяснить более низкие энергии активации, при которых идет деструкция углеводородов по С—С связям в природных условиях по сравнению с теми, которые для этого требуются при воздействии только тепловой энергии.

Как указывает Т. Т. Клубова [24], глинистые минералы оказывают каталитическое влияние только в том случае, если их содержание в реакционной системе в несколько раз превышает содержание ОВ, что, по-видимому, связано с тем, что превращение многих органических соединений идет с образованием нераствори-

мого углеродистого вещества, плотно сорбирующегося на глине, это приводит к потере ею каталитических свойств. Между тем из данных многих исследователей, изучавших влияние литологического состава пород (при прочих равных условиях) на степень преобразования ОВ, следует, что отражательная способность витринита ( $R$ ), являющаяся универсальным показателем степени преобразования (метаморфизма) ОВ, увеличивается (хотя не всегда четко) в ряду: песчаник — аргиллит — уголь. Эти результаты тоже не вносят ясности в вопрос об эффективности каталитической роли глинистых минералов в процессах преобразования ОВ и генерации нефти, поскольку в приведенном ряду максимальная степень превращения должна была бы фиксироваться в аргиллитах, где максимально содержание глинистых минералов при высоком соотношении минеральной части пород и ОВ.

**Роль геологического времени.** Возможность генерации нефти и газа в условиях низких температур осадочных толщ ряд исследователей объясняет решающим влиянием, наряду с температурой, геологического времени [23, 25—32 и др.].

По мнению этих авторов степень преобразования ОВ, находящегося в сходных геологических и термодинамических условиях, зависит от длительности теплового воздействия.

Для доказательства влияния геологического времени авторы приводят данные по температурам преобразования ОВ в отложениях различного возраста, утверждая, что достижение равных стадий метаморфизма в молодых отложениях происходит при более высоких температурах, чем в более древних. Поскольку эти данные достаточно разрозненны, случайны и, кроме того, основываются на восстановленных палеоглубинах и палеотемпературах, что дает у разных авторов не всегда совпадающие величины, то получающиеся результаты часто бывают и разноречивы, и противоречивы.

С. Г. Неручев, Г. М. Парпапова и др. [33], проанализировав огромный фактический материал, дополнив его собственными обширными исследованиями по метаморфизму углей и РОВ в угленосных и нефтегазоносных бассейнах разного типа и возраста, пришли к выводу, что в отложениях разного возраста на близких глубинах погружения отражательная способность (или показатель преломления) витринита характеризуется близкими значениями и одинаковой дисперсией, зависящей, по всей видимости, от различий в составе исходного ОВ и от небольших колебаний температуры в конкретных точках. Эти данные позволили авторам сделать чрезвычайно важный вывод о единой глубинной зональности метаморфизма углей и ОВ пород в палеозойских, мезозойских и неогеновых отложениях самых различных бассейнов.

Такая зональность, не зависящая от возраста отложений, может быть объяснена сходными геотермическими режимами, имевшими место в отложениях в период преобразования ОВ. Этот вывод представляется вполне закономерным, поскольку преобразование ОВ углей и РОВ пород протекает по однотипным последовательным реакциям, и для каждой из них требуются определенные

термодинамические условия. Так, например, на глубине 3 км при различной длительности катагенеза ОВ, отличающейся в 3—9 раз, в девонских отложениях Денисовского прогиба Тимано-Печорской провинции, в юрских породах Предкавказья и Западной Сибири и в палеоген-неогеновых осадках Рейнского грабена степень катагенеза очень близка: отражательная способность витринита в этих отложениях колеблется в небольших пределах и отличается лишь на полградуса ( $R^a - 7,8-8,3\%$ ) [19]. Несколько повышенная степень преобразования ОВ, наблюдающаяся на одинаковых глубинах на древних платформах, по сравнению с эпипалеозойскими, не превышающая одной градуса катагенеза, объясняется или весьма незначительным воздействием геологического времени, или несколько большими геотермическими градиентами и палеотемпературами, имевшими место в палеозойское время. По расчетам В. С. Вышемирского [34], плотность теплового потока в начале палеозоя могла превышать современную в среднем на 8—10%, а в конце палеозоя — на 2—4%, несмотря на то, что современные температуры в палеозойских отложениях ниже, чем в молодых.

С. Г. Неручевым и Г. М. Парпаровой приведен целый ряд примеров, свидетельствующих об отсутствии заметного влияния времени на метаморфизм ОВ в угленосных бассейнах [33]. Столь же большое число примеров можно привести и по нефтегазоносным бассейнам. Быстрое и раннее образование нефти наблюдается в районах, где шло интенсивное накопление и погружение осадочных отложений. Это приводило к быстрому росту в них температур. Нефть, образующая промышленные залежи в Паннонском бассейне центральной Европы, была генерирована плиоценовыми материнскими породами за несколько миллионов лет (геотермический градиент  $\sim 5^\circ\text{C}/100\text{ м}$ ). Нефть генерирована неогеновыми отложениями также в Индонезии, на Сахалине, в Калифорнии. Встречаются примеры быстрого, но не обязательно раннего образования нефти. В бассейне Ахнет-Муйдур и в юго-западной части бассейна Иллизи (Алжир) материнские породы разного возраста, от силурийского до верхнедевонского, в нижнем карбоне погрузились на большую глубину и одновременно генерировали нефть и газ [35].

Во многих районах мира, где в меловое время произошло интенсивное накопление осадков, в частности в Западной Канаде (бассейн Ледюк), ОВ девонских и нижнемеловых отложений, отделенные друг от друга интервалом более чем в 300 млн. лет, генерировали нефть и газ почти одновременно — в позднемеловое и раннекайнозойское время, хотя стратиграфический разрез здесь характеризуется нормальным геотермическим градиентом [35].

Вывод об отсутствии заметного влияния геологического времени на превращение ОВ и процессы нефтегазообразования представляется закономерным и с позиций классической химической кинетики.

Процесс преобразования ОВ в осадочных породах — это целый ряд последовательных реакций, каждая из которых может произойти только в определенных термодинамических условиях, когда

система обладает запасом энергии, достаточным для преодоления потенциального барьера тех или иных химических реакций, происходящих на данной стадии преобразования ОВ. Реакции с более высоким потенциальным барьером, требующие более высоких энергий активации, в данных условиях произойти не смогут даже в течение сколь угодно длительного геологического времени. Этим можно объяснить, например, низкую степень карбонизации углей Подмосковского бассейна несмотря на их 300 млн. возраст [36]. Вмещающие толщи бассейна никогда не погружались на глубину более 200 м, и термодинамические условия, созданные такой глубиной, привели к преобразованию захороненного ОВ углей только до бурогоугольной стадии катагенеза.

Для дальнейшей перестройки структуры ископаемого органического вещества необходимы более жесткие термодинамические условия, на создание которых и затрачивается, по нашему мнению, длительное геологическое время. Когда система достигнет необходимого энергетического состояния, произойдет следующий ряд (цикл) реакций по пути дальнейшего преобразования ОВ. Наличие необходимых энергетических условий обеспечит быстрое их завершение.

Таким образом, реакции превращения ископаемого ОВ и генерации нефти, как и любые другие реакции, идут, безусловно, во времени, но длительность его на много порядков короче геологического.

Таким образом, приведенный геологический и геохимический материал свидетельствует:

— преобразование ископаемого ОВ, сопровождающееся генерацией нефти и газа, протекает при низких температурах, редко превышающих  $100^{\circ}\text{C}$ ;

— геостатическое давление не оказывает заметного влияния на трансформацию ОВ; в условиях затрудненного оттока флюидов давление тормозит процессы карбонизации ОВ и нефтегазообразования;

— роль минералогического состава пород в процессах нефтегазообразования выяснена недостаточно, но по некоторым косвенным данным катализирующее влияние на эти процессы оказывают глинистые минералы;

— относительно роли геологического времени нет единой точки зрения, но его влияние на генерацию нефти и газа, судя по многочисленным данным, не столь значительно, как считают некоторые исследователи.

## 1.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Трудности оценки влияния отдельных факторов на процессы преобразования ОВ и нефтегазообразование в реальных геологических условиях обусловлены сложностью выделения отложений, где заметно изменялся бы лишь изучаемый параметр при прочих рав-

ных условиях. Даже при наличии таких условий, которые всегда будут лишь приблизительно равными, на процесс преобразования ОВ будут оказывать влияние небольшие отклонения, связанные с колебаниями фациальных, литологических, температурных, тектонических и прочих характеристик отложений. Поэтому для оценки роли каждого отдельного фактора в процессах нефтегазообразования использовались результаты многочисленных лабораторных исследований.

Вопрос об образовании нефтяных углеводородов из органического вещества осадочных пород давно интересовал ученых. Еще в прошлом столетии К. Энглер, стоящий на позициях органического происхождения нефти, провел ряд экспериментов по нагреванию до  $420^{\circ}\text{C}$  под давлением сельдевого жира. При этом он получил смесь предельных и непредельных газообразных и жидких углеводородов. Несколько позже К. Кобальци, К. Ямамото, Штаблер, Кюнклер установили, что при нагревании жировых веществ различного происхождения образуется сложная смесь углеводородов различных классов.

В дальнейшем [59—72 и др.] было установлено, что при нагревании индивидуальных химических соединений и различных природных веществ в присутствии катализаторов (и без них) образуются смеси углеводородов с различным их соотношением.

В исследованиях более позднего времени при моделировании процессов нефтеобразования широко использовались как современные осадки, так и более преобразованные разности ОВ осадочных пород.

**Температурные условия.** Рассмотрение материалов экспериментального изучения превращения ОВ осадочных отложений показывает, что в лабораторных условиях газообразные и жидкие растворимые компоненты образуются в достаточно жестких температурных условиях, далеких от природных, где практически не существует, как отмечалось выше, температурного порога генерации нефти и газа.

Процессы преобразования захороненного ОВ при температурах ниже  $100^{\circ}\text{C}$  в лабораторных экспериментах практически изучали только на образцах современных осадков, находящихся в природных условиях при несопоставимо более низких температурах (немногим выше  $0^{\circ}\text{C}$ ), чем самые минимальные температуры, при которых наблюдалась незначительная генерация углеводородов в этих опытах ( $80\text{—}100^{\circ}\text{C}$ ).

В. А. Соколов проводил опыты по нагреванию образцов морского и пресноводного ила до  $100\text{—}300^{\circ}\text{C}$ . При этом наблюдалось образование углеводородов  $\text{C}_1\text{—}\text{C}_3$  и более тяжелых. Скорость образования этих углеводородов была заметной при  $200\text{—}300^{\circ}\text{C}$  и резко уменьшалась по мере снижения температуры [37].

Низкомолекулярные углеводороды, в частности алкилбензолы, Дж. Эрдман и Дж. Мьюлик [38] получили из морских осадков при нагревании их до  $150^{\circ}\text{C}$  за счет деструкции каротиноидов. При столь же высоких температурах ( $150^{\circ}\text{C}$ ) наблюдалось образование

исчезающе малого количества алкилбензолов (в частности, толуола) из белков [39]. Их выход возрастал в интервале температур 150—258—350°C. Дж. Эрдман считал, что низкомолекулярные углеводороды нефтей образуются из аминокислот (структурных элементов белков) в две стадии — декарбоксилирование и восстановительное дезаминирование [40]. Несмотря на то что обе реакции протекают с разрывом связей, более слабых, чем C—C, для их осуществления в лабораторных условиях необходимы довольно высокие температуры. В то же время в природных условиях К. Уотс и Дж. Максвелл наблюдали деструкцию каротиноидов и нарастающее их гидрирование в осадках желоба Кариака (Венесуэла) на глубине 40—175 м [41].

Р. Икан с соавторами [42] провели серию опытов на современных осадках, отобранных в бассейне Таннер (внешняя сторона континентального шельфа к югу от Калифорнии), при температурах 65, 100 и 150°C. Нагревание проводилось в толстостенных стеклянных трубках в атмосфере азота в течение 7, 30 и 64 сут. При 100 и 150°C в продуктах преобразования исходного материала были обнаружены в незначительных количествах соединения, отсутствовавшие в исходных образцах, в том числе углеводороды (C<sub>19</sub> и C<sub>20</sub> моноолефины, 2, 6-диметил-нафталин, изоалканы-2, 6, 10-триметилпентадекан, пристан, фитан). При 65°C образования углеводородов не зафиксировано, кроме небольшого увеличения содержания β-каротина, который присутствовал и в исходных образцах, но уже при 100°C полностью исчезал.

У. Харрисон [43] исследовал осадки, отобранные в прибрежных районах Луизианы из четвертичных (голоценовых) отложений. Осадки характеризовались высоким содержанием ОВ (ср. C<sub>орг</sub> = 22,6%), богатого липидами. Опыты проводились в бомбах при 80, 160 и 240°C и давлении от 10 до 37,5 МПа в течение 50 ч. Наблюдалось, что генерация углеводородов (алканов и ароматических) в незначительных количествах происходила при 80°C, увеличиваясь с температурой. Коэффициент нечетности (КН), представляющий отношение суммы *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле к сумме *n*-алканов с четным числом атомов, приближающийся по величине к коэффициенту нефтей, был достигнут только при 240°C.

При нагревании керогена, выделенного из молодых морских осадков впадины Таннер, Р. Исватари и др. [44, 45] наблюдали максимальное образование жидких продуктов при 260°C. Но эта температура оказалась недостаточной для генерации *n*-алканов. Их образование из жидких продуктов происходило при 330°C одновременно с появлением керогеноподобного вещества. Из остаточного керогена и керогеноподобного вещества *n*-алканы получались при еще более высоких температурах.

На образцах современных осадков, отобранных при бурении в центральной части Черного моря (рейс 42 Б судна «Гломар Челленджер»), проведена серия опытов в камерах из фторопласта при 105, 154 и 216°C с использованием давления, соответственно равно-

го 77, 110 и 143 МПа [46]. В опытах происходило выделение углекислого газа и метана. С увеличением температуры и давления (216°C и 143 МПа) интенсивность их выделения возрастала и, кроме того, в газах появлялись тяжелые углеводородные газы, преимущественно непредельные. В трех образцах (из пяти подвергавшихся термобарической обработке) при 105 и 154°C (давление соответственно 77 и 110 МПа) не наблюдалось увеличения выхода растворимых в хлороформе компонентов (битумоидов). В двух из пяти образцов не отмечено увеличения выхода битумоидов и при более жестких условиях эксперимента (216°C и  $P = 143$  МПа), в их составе лишь незначительно возрастало содержание углеводородов и более резко — спиртобензольных смол. В составе *n*-алканов максимальные концентрации слегка смещались в сторону молекул с меньшим числом углеродных атомов ( $C_{21} - C_{25}$ ).

Во всех экспериментах, которые проводились с целью изучения процессов нефтеобразования на более превращенных природных образцах (породы, содержащие РОВ, и угли, прошедшие стадию диагенеза), как и в опытах по моделированию с современными осадками, применялись температуры, значительно превышающие природные.

Т. Хоэринг и П. Абельсон [47] изучали возможность генерации углеводородов при нагревании керогенов различного возраста — от современных (голоцен) до докембрийских. Нагревание керогенов до 200°C приводило к десорбции ранее образованных углеводородов. Новообразованные газы (на примере палеоценового сланца формации Грин-Ривер) зафиксированы при нагревании не ниже 200°C. Это подтверждалось появлением дейтерированных углеводородов при нагревании в вакууме дейтерированного керогена.

Д. Вельте [48] в качестве объекта для своих исследований использовал малопреобразованный озерный горючий сланец ( $C_{орг} = 41\%$ ) среднеоценового возраста (окрестности Дармштадта). Размельченный и проэкстрагированный последовательно эфиром и ацетоном образец сланца загружался в стеклянные сосуды с отверстиями для выхода газа. Сосуды помещались в автоклавы, воздух в которых замещался азотом, и подвергались нагреванию в течение 5 ч при различных температурах — от 190 до 490°C. При возрастании давления в автоклаве газ выпускался. После нагревания при 190°C выход растворимых компонентов (экстракция проводилась эфиром) составил менее 1% на  $C_{орг}$ , при 230°C — более 3%. Основная масса растворимых соединений выделялась при нагревании образцов до 300—350°C. Новообразованные при 210°C *n*-алканы характеризовались значительным преобладанием нечетных молекул над четными, почти таким же, как в *n*-алканах, выделенных из исходного сланца. Кривые распределения *n*-алканов по числу углеродных атомов в молекуле для исходного сланца и нагревавшегося при 210°C практически совпадали. Максимумы на кривых соответствовали молекулам с числом атомов 23, 25, 27 и 29. По мере увеличения температуры опыта преобладание нечетных молекул над четными уменьшалось и при 300—350°C оно исчезало.

Но только при 490°C характер распределения *n*-алканов по молекулярной массе в экспериментальных образцах становился аналогичным их распределению в нефтях.

М. Луи и В. Тиссо [1] проводили эксперименты с малопретворенными тоарскими битуминозными сланцами (образцы отбирались с глубины 750 м). Дебитуминизированные хлороформом образцы помещались в герметически закрытые стеклянные камеры, которые выдерживались в печи при 180°C. Более чем через 100 дней в образце было зафиксировано появление растворимых в тройной метанол-ацетон-бензольной смеси соединений, обогащенных гетероатомами. Появление более низкомолекулярных соединений, растворимых в хлороформе, сопровождалось резким уменьшением метанол-ацетон-бензольного экстракта. Максимальное содержание хлороформенных компонентов наблюдалось через 325 дней и составило 3,5% на  $C_{орг}$ . Дальнейшее нагревание приводило к уменьшению выхода хлороформенного экстракта. Примерно через 40 дней его содержание становилось минимальным (менее 0,5% на  $C_{орг}$ ).

Для изучения масштабов газообразования и состава газов в процессе углефикации гумусовых углей В. Л. Соколов, В. Ф. Симоненко и др. провели серию экспериментов, в которых использовался весь ряд гумусовых углей от Б<sub>1</sub> до А стадии катагенеза [49—51]. Опыты проводились в стальных камерах высокого давления при нагревании от 100 до 300°C и давлении до 100 МПа. Перед опытом образцы подвергались термовакуумной дегазации (50°C, остаточное давление 0,001 МПа), затем камеры заполнялись гелием или дегазированной водой. Угли нагревали 50-градусными ступенями, и на каждом температурном режиме образец выдерживался до прекращения выделения газа. Установлено, что интенсивность газообразования и состав газовой фазы меняются неравномерно и зависят от стадии катагенеза взятого в эксперимент угля. Авторы выделили три этапа генерации газа, первый из которых наблюдался при переходе Б—Д—Г и характеризовался максимальным газовыделением. Основным компонентом на этом этапе была двуокись углерода (до 90%), содержание углеводородных газов невелико. Второй этап, охватывающий интервал катагенеза углей от Г до ОС стадий, характеризовался генерацией гомологов метана (до 80%) и последовательным снижением выхода метана, который практически прекращался на стадиях К и ОС. Третий этап соответствовал стадиям Т—ПА—А и характеризовался максимальной генерацией метана (до 70%). Полученные результаты не противостоят представлениям о стадийности генерации газа при углефикации в природных условиях.

Выход хлороформенных битумоидов из экспериментальных образцов во всех опытах, проведенных на углях от Б<sub>1</sub> до К стадии катагенеза, уменьшался за счет удаления части жидких низкокипящих битумоидов и газообразования. Вне зависимости от стадии катагенеза ОБ в битумоидах уменьшалось содержание асфальтенов и асфальтогеновых кислот. Содержание углеводородной фракции возрастало до стадии Г. В ее составе увеличивалось количество

*n*-алканов с меньшим числом атомов углерода в молекуле, и уменьшался коэффициент нечетности.

В нерастворимой части углей (в керогене) на ранней стадии катагенеза (Б<sub>1</sub>) наблюдалось увеличение углерода, т. е. шел процесс карбонизации, на более высоких стадиях (результаты имеютя до стадии К) содержание углерода в керогене, как правило, уменьшалось. Эти результаты несколько противоречат данным по катагенезу углей в природных условиях.

Процессы генерации газов и жидких компонентов также изучали на сапропелево-гумусовом керогене БД—Д стадии катагенеза, выделенном из РОВ сенманских глин Ямбургского месторождения (северная часть Западной Сибири) [52]. Кероген нагревался в инертной среде в изотермическом режиме от 80 до 480°C. На каждой ступени нагревание продолжалось до полного прекращения выделения газообразных углеводородов. Начало термодеструкции фиксировалось по потере веса (7—13% от исходного керогена) в интервале 120—200°C. Выход газообразных углеводородов составлял 1,77% от ОВ. При 240—280°C потеря веса достигала 16,9—21,4%. Существенная термодеструкция наблюдалась только при нагревании керогена выше 320°C. К 360°C суммарная потеря веса составила 40% от исходного ОВ, выход газообразных углеводородов — 1,93%. На всех этапах разложения 90% в составе газа приходилось на углекислый газ. В углеводородных газах, помимо метана и его *n*- и *изо*-гомологов, присутствовали непредельные — 45—75% на сумму газообразных углеводородов. Появление жидких продуктов в этих экспериментах было зафиксировано в количестве 2% на ОВ только при 360°C.

Экспериментами Е. А. Глебовской и др. [53, 54], проведенными с целью изучения процессов нефте- и газообразования на сапропелевых и гумусовых углях при температурах 210—350°C и давлениях 15—30 МПа, было установлено, что генерация газа и битумоидов затухает во времени и прекращается совсем. Для возобновления процесса необходимо дальнейшее увеличение температуры. В зависимости от степени катагенеза угля, взятого в эксперимент, меняется и температура начала его разложения. Так, например, преобразование сапропелевого угля стадии МК<sub>1</sub> (Д) происходило при температурах 250—300°C. Для превращения МК<sub>2</sub> в МК<sub>3</sub> был необходим дальнейший подъем температуры до 340°C (*P* = 15 МПа).

Р. Харвуд [55] зафиксировал максимальное выделение растворимых компонентов при нагревании керогена РОВ сапропелевого типа в вакууме (остаточное давление  $2,66 \cdot 10^{-4}$  МПа) в интервале температур 300—450°C.

Н. Бостик [56] привел шкалу, в которой сопоставляются температуры преобразования (разложения) ОВ (остатки высших растений, которые автор называет фитокластами) в природных и лабораторных условиях. Сопоставлялись значения отражательной способности витринита природных образцов, отобранных из скважин в определенных температурных условиях, и лабораторных об-

разцов, полученных при нагревании наименее преобразованных разностей ОВ в гидротермической бомбе. Выяснилось, что равные степени катагенеза ОВ в природных и лабораторных условиях достигаются при различных температурах, разница между которыми растет с увеличением степени катагенеза ОВ. По данным Н. Бостика, максимальная генерация нефтяных компонентов, соответствующая переходу  $МК_1—МК_2—МК_3$  (Д—Г—Ж), для сапропелевого ОВ в природных условиях наблюдается при 90—135°C, тогда как в лабораторных условиях этот переход происходит при 350—460°C. Для достижения стадии ПА—А в лабораторных условиях необходим нагрев до 700°C, в то время как в природе переход ОВ в эти стадии протекает при 250°C.

При изучении термического разложения углей различных стадий катагенеза установлено, что уголь градации  $МК_1$  переходит в  $МК_2$  (Д в Г) примерно при 380—405°C, а  $МК_2$  в  $МК_3$  (Г в Ж) — при 405—440°C [57], т. е. в этих экспериментах процесс карбонизации ОВ на стадиях максимальной генерации нефтяных компонентов наблюдался при таких же высоких температурах, как и в опытах Бостика. В то же время при изучении температур карбонизации в природных условиях, например углей Донбасса, установлено, что для достижения стадии Ж ( $МК_3$  градация) достаточна температура, не превышающая 120°C [58].

Таким образом, во всех лабораторных экспериментах для реакций деструкции ОВ, приводящих к образованию жидких и газообразных компонентов, в том числе углеводородов, необходим нагрев ОВ до значительно более высоких температур, чем это имеет место в природных условиях.

**Каталитическое влияние компонентов горных пород.** Влияние минералов-катализаторов на образование нефтяных углеводородов выявлено в лабораторных экспериментах при исследовании превращений индивидуальных химических соединений, их смесей и некоторых природных образований (липиды, угли, синезеленые водоросли, планктон, воск и т. д.). Эксперименты проводились с целью выяснения участия тех или иных соединений в процессах генерации нефти и установления возможных путей образования нефтяных углеводородов.

Еще в 1925 г. Н. Д. Зелинский интересовался вопросом о влиянии пород на процессы нефтеобразования. Им была проведена серия опытов по превращению различных соединений, встречающихся в животных и растительных остатках (воска, олеиновая, пальмитиновая, стеариновая кислоты), и углей (балхашиг, богхеды). Опыты проводились при температурах около 200°C в присутствии хлористого алюминия [59—62]. Превращение шло с образованием смесей углеводородов, подобных нефтям. Например, из олеиновой кислоты было получено масло, состоящее в основном из углеводородов. В их составе содержалось значительное количество алкановых углеводородов, преимущественно изостроения, и около 30% непредельных соединений.

А. В. Фрост считал образование нефти каталитическим процессом, протекающим под влиянием монтмориллонитовых глин [63—66]. Используя эти глины, он получил (при 260°C) нефтяные углеводороды из продуктов щелочного гидролиза целлюлозы. В результате проведенных исследований А. В. Фрост показал, что глины катализируют целый ряд реакций: полимеризацию, дегидратацию спиртов и кетонов, диспропорционирование водорода, в результате которого идет гидрирование легких олефинов и образование тяжелых, бедных водородом продуктов, сорбирующихся глиной.

Серия экспериментальных исследований с целью изучения путей образования нефтяных углеводородов в присутствии глин была выполнена А. И. Богомоловым с сотрудниками [67—71 и др.].

В экспериментах использовались различные кислоты (стеариновая, олеиновая, нафтеновые, абиетиновая), пчелиный воск, высокоплавкий церезин, смесь полициклических нафтеновых углеводородов. Опыты проводились на активированной монтмориллонитовой глине (гумбрин) при 200 и 250°C. Соотношение вещества и глины 1:5.

Превращение восков [70], представляющих смесь сложных эфиров высокомолекулярных жирных кислот и высокомолекулярных одно-, реже — двухатомных спиртов, шло с образованием 51% жирных и твердых углеводородов, преимущественно *изо*-алканов (88% на дистиллят). Их образование объясняется изомеризующим действием глин на олефиновые углеводороды, образующиеся в результате разложения сложных эфиров над алюмосиликатами и в результате деструкции самих спиртов.

В опытах с кислотами шло образование смеси жидких углеводородов (до 32%), кислых смол и продуктов уплотнения, сорбирующихся на глине. В составе углеводородов, полученных в опытах со стеариновой кислотой [67] при соотношении кислоты и глины 1:5, ароматические углеводороды составляли 15,8%, нафтеновые — 25,2%, алкановые — 59,0%. При соотношении кислоты и глины 1:1 содержание ароматических углеводородов возрастало до 35,3%, нафтеновых — до 38,6%, алкановых снижалось до 24,7%. Кроме того, при этом соотношении кислоты и глины в продуктах реакции были обнаружены непредельные углеводороды, присутствие которых, по мнению А. И. Богомолова, свидетельствует о недостаточной функции перераспределения водорода при недостаточном количестве глины.

Влияние соотношения катализатор:сырье было установлено также Ал. А. Петровым с сотрудниками [72] в экспериментах по превращению олеиновой кислоты на алюмосиликатных катализаторах при 250°C. Максимальный выход углеводородов (36%) наблюдался при максимальном соотношении катализатор:кислота, которое в этих опытах составляло 3:1.

По данным Е. Эйсма и Дж. Юрга [73], проводивших эксперименты с бегеновой кислотой ( $C_{21}H_{42}COOH$ ), широко распространенной в молодых осадках, нагревание кислоты при 200°C без катализаторов не приводило к образованию углеводородов. На бентони-

товой глине процесс шел с образованием смеси *n*-алкановых углеводородов с максимальным содержанием *n*-C<sub>21</sub>H<sub>44</sub> (>55%), образующегося в результате прямого декарбоксилирования бегеновой кислоты.

Аналогичные результаты получили А. Симояма и У. Джонс [74—75] при нагревании той же бегеновой (C<sub>22</sub>) и нонадекановой (C<sub>19</sub>) кислот при 250°C в присутствии Са-монтмориллонита. В случае использования в качестве катализатора карбоната кальция главным компонентом в смеси *n*-алканов становились соединения, имеющие на два атома углерода меньше, чем в исходной кислоте — C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> и C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>, что свидетельствует о разрыве связей в β-положении. При более длительном нагреве (>300 ч) кроме этих основных *n*-алканов появились молекулы как с более длинными, так и с более короткими цепями. В экспериментах А. Симояма и У. Джонса зафиксировано образование углеводородов из жирных кислот при 250°C в отсутствие катализаторов. Выход их был ниже, чем в опытах, проведенных с добавками карбоната кальция.

У. Хендерсон с соавторами [76] изучали на глинистых минералах деструкцию *n*-алканов. При нагревании *n*-октакозана (C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>) в течение 1000 ч при 200°C в отсутствие глины реакция практически не шла. В присутствии бентонита наблюдалось превращение около 1% исходного углеводорода в алканы изо-строения и циклические, а также в ароматические соединения. При повышении температуры (275°C и выше) образовывалось черное нерастворимое углеродистое вещество (90% от исходного алкана), плотно сорбирующееся на глине.

Для изучения каталитической активности природных неактивированных увлажненных глин в реакциях превращения органических соединений А. И. Богомолов, Л. И. Хотынцева, А. И. Смирнова [77] провели эксперименты по термокаталитическому преобразованию стеариновой кислоты, наиболее широко распространенной в природе и являющейся важной составляющей частью липидов. Соотношение монтмориллонитовой глины, содержащей 5% гигроскопической влаги, и кислоты составляло 3:1 (весовое). Опыты проводились при 250°C в стальном автоклаве в атмосфере азота. Начальное давление в автоклаве, равное 0,7 МПа, в ходе эксперимента возрастало до 1,5 МПа. Время нагревания — 30 ч. В этих условиях кислота превращалась в сложную смесь, в которой обнаружено 14% углеводородов всех классов. В составе *n*-алканов идентифицированы молекулы C<sub>5</sub>—C<sub>29</sub>.

Таким образом, в присутствии увлажненной неактивированной глины возможно образование *n*-алканов с более длинной углеродной цепочкой, чем в исходной кислоте, и возможны реакции циклизации, приводящие к образованию нафтеновых и ароматических углеводородов.

Перечень работ по исследованию термокаталитических превращений различных соединений можно было бы продолжить, но в этом нет необходимости. Каталитическая роль глинистых минералов (и карбонатов) в лабораторных экспериментах, проведенных

при температурах 200° С и выше, значительно превышающих температуры, при которых идут процессы нефтеобразования в осадочных породах, проявляется вполне определенно.

Е. А. Глебовская с соавторами [20] предприняла попытку выяснить влияние различных минеральных добавок ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на превращение сапропелевого угля (оленекский богхед) при более низких температурах. Реакционные камеры (пресс-формы) нагревались до 100—120° С при давлении в 15 МПа. В этих условиях изменений в составе керогена богхеда не произошло. Выход хлороформенных битумоидов в ряде опытов уменьшился. Заметное уменьшение наблюдалось в опыте с добавкой окиси алюминия. В составе битумоида, полученного в этом опыте, в результате адсорбции смолистых компонентов на окиси алюминия, возросло относительное содержание углеводородов. Температуры, примененные в этих экспериментах, оказались низкими для реакций превращения ОВ богхеда, несмотря на катализирующие процесс минеральные добавки.

Таким образом, эксперименты с различными индивидуальными органическими соединениями, распространенными в природе и могущими быть источником углеводородов, с их смесями и с природными разностями ОВ, показали, что присутствие катализирующих минералов (глины, карбонаты и др.) снижает температуры, при которых идет их преобразование, но, тем не менее, и термокаталитические превращения различных ОВ в лабораторных условиях протекают при температурах, значительно превышающих природные.

**Влияние статической нагрузки.** Влияние статического давления на преобразование ископаемого ОВ в лабораторных условиях изучалось немногими исследователями.

Наиболее ранние эксперименты проводились с целью установления температур, при которых в природных условиях идет формирование каменных углей. С этой целью У. Гропп и Х. Боде [78] подвергали различный растительный материал (клетчатка, древесина, гуминовые кислоты и др.), торф и угли Б стадии углефикации давлению в 180 МПа и нагреванию в специально сконструированном герметичном прессе. При этом они установили, что при 200° С и давлении в 180 МПа никаких изменений в исследуемых веществах не происходило. И только при 300° С произошло преобразование угля Б стадий в каменный, что подтверждалось снижением в угле после эксперимента содержания гуминовых кислот и летучих компонентов (элементный анализ не проводился). На основании этих опытов авторы сделали вывод об основной роли температуры в преобразовании ОВ углей; давление в этих процессах имеет подчиненное значение.

В то же время в опытах В. В. Видавского и Е. И. Прокопца [79], проведенных при давлении в 500 МПа (на гидравлическом прессе Амслера) в течение 1,5 ч, зафиксировано увеличение в угле содержания углерода (с 87,35 до 89,75%) и снижение кислорода (с 5,51 до 3,25%). В более поздних исследованиях Г. Хука и

К. Поттейски [80] процессов углефикации в лабораторных условиях были получены результаты, свидетельствующие об отсутствии заметного влияния давления на эти процессы. Каменный уголь с 33%-ным выходом летучих компонентов подвергался при комнатной температуре давлению в 800 МПа. После опыта химическими методами в угле не было обнаружено никаких изменений.

Для выявления влияния геостатического давления на процессы генерации нефтяных компонентов М. Луи и Б. Тиссо [4] провели опыты на сланцах, отобранных в Парижском бассейне с глубины 750 м. Образцы помещались в металлические камеры и в атмосфере аргона подвергались геостатическому давлению в 0,5 и 15 МПа. Опыты проводили при 180° С в течение 700 ч. При этом оказалось, что в опыте, проведенном при высоком давлении, выход растворимых компонентов возрос в 2 раза по сравнению с их выходом в опыте, проведенном при  $P = 0,5$  МПа (5,57 и 2,87% соответственно). Изменился и состав выделенных компонентов: при высоком давлении в них в 3,5 раза возросло содержание углеводородов (с 15,97 до 56,17%), при низком — асфальтенов (до 43,08% по сравнению с 11,60% при 15 МПа). На основании полученных результатов авторы сделали вывод о значительной роли давления в преобразовании ОВ и генерации нефтяных компонентов. В более поздних сообщениях [35, 81] Тиссо осторожнее оценивает эти результаты и считает, что выход растворимых компонентов (и углеводородов) в диапазоне давлений от десятых долей до 80 МПа выражается величинами одного порядка, поэтому роль давления в процессах нефтеобразования незначительна.

Опыты с олеиновой кислотой [72] показали, что давление влияет на скорость и направленность реакций. При увеличении давления (до 100 МПа) уменьшается степень превращения олеиновой кислоты, а в катализате увеличивается доля углеводородов, представленных метаново-нафтеновой фракцией. Ароматические углеводороды или отсутствуют, или обнаруживаются лишь их следы. В опытах, проведенных без давления [24], концентрация ароматических углеводородов в продуктах реакции достигала 50%.

Е. А. Глебовская, изучавшая процессы нефтегазообразования при термодеструкции сапропелевого и гумусового ОВ (на примере углей), провела опыты с оленекским богхедом при различном статическом давлении 15—30 МПа, создаваемом прессом [53, 54]. Опыты проводились при 300° С. В этих температурных условиях при давлении в 15 МПа богхед интенсивно разлагался, образуя 60% хлороформенного битумоида, который по данным ИК-спектроскопии и другим характеристикам свидетельствовал о переходе исходного богхеда длиннопламенной (Д) стадии катагенеза в газовую (Г) стадию. Об этом свидетельствовали и параметры нерастворимой части ОВ-керогена. При давлении в 30 МПа выход хлороформенного битумоида составил только 11%. По данным ИК-спектроскопии в их составе преобладал малоизмененный битумоид, относящийся, как и исходный богхед, к Д стадии катагенеза. Спектры фиксировали лишь прошедшие реакции декарбонирования. Эти

результаты свидетельствуют о том, что при отсутствии путей для удаления из реакционной системы продуктов преобразования статическое давление тормозит реакции превращения ОВ.

Таким образом, роль давления в трансформации ОВ и образовании углеводородов зависит от конкретных условий проведения экспериментов.

**Сопоставление эволюции органического вещества в природных условиях и лабораторных экспериментах.** Обзор основных работ по экспериментальному моделированию процессов нефтеобразования и катагенеза углей показал, что термодинамические условия, необходимые для деструкции ОВ, сопровождающейся генерацией газообразных и жидких компонентов, в том числе углеводородов, создаются в лабораторных условиях преимущественно за счет тепловой энергии. Во всех без исключения экспериментальных работах реакции преобразования ОВ проходили при высоких температурах, значительно превосходящих те, при которых эти процессы наблюдаются в осадочных толщах Земли.

Даже в опытах, проводившихся с современными осадками, содержащими нестабильные, легко разлагающиеся соединения, преобразование которых в природных условиях протекает при температурах, немного превышающих  $0^{\circ}\text{C}$ , в лабораторных условиях необходимо было нагревание до  $80\text{--}100^{\circ}\text{C}$  и выше. С увеличением степени преобразования ОВ, взятого в эксперимент, возрастала разница между природными и лабораторными температурами; необходимыми для достижения одной и той же стадии катагенеза ОВ.

Продукты преобразования ОВ, образующиеся в экспериментальных условиях, по своим физико-химическим параметрам бывают близки к природным газам и нефтям. Жидкие компоненты, растворимые в органических растворителях (битумоиды), содержат углеводороды всех классов (алканы, нафтены, ароматические) с различным их соотношением, зависящим от условий экспериментов. В состав битумоидов, подобно природным, входят асфальто-смолистые компоненты. В экспериментах шло образование продуктов уплотнения — керогеноподобных веществ.

Выводы, которые делают исследователи на основании этих экспериментальных результатов, как правило, сводятся к утверждению, что процессы углекислотной и нефтегазообразования в лабораторных условиях протекают аналогично природным, а образующиеся газообразные и жидкие компоненты соответствуют по составу и свойствам природным газам и нефтям [например, 82].

Лишь некоторые исследователи считают, что экспериментальное моделирование процессов преобразования ОВ и нефтеобразования при температурах, значительно превосходящих природные, обуславливает различия в механизмах образования углеводородов в экспериментах и в осадочных породах (естественных условиях). Специальных исследований, ставящих перед собой задачу доказать эту точку зрения, к сожалению, не проводилось. Определенный интерес в этом аспекте представляют экспериментальные работы, где приводятся некоторые результаты сопоставления свойств углеводо-

родов и керогенов, полученных в лабораторных условиях, с природными аналогами.

Большая экспериментальная работа Ал. А. Петрова с сотрудниками по моделированию естественных процессов образования нефти [72] на завершающем этапе была дополнена исследованиями Э. М. Галимова [83]. Изучалось превращение олеиновой кислоты — одной из наиболее распространенных в растительном мире кислот — на алюмосиликатных катализаторах. Опыты проводились в автоклаве с мешалкой при 200—250° С в течение 50 ч. В этих условиях происходило глубокое превращение олеиновой кислоты в смесь различных органических соединений: углеводороды различных классов и молекулярной массы (нафтеновые, ароматические, алкановые), нейтральные кислородные соединения, смесь кислых продуктов и продукты уплотнения. Углеводороды, выход которых доходил до 36% на исходную кислоту, по своим свойствам соответствовали нефтям, что устанавливалось путем сравнения структурно-группового состава масляной дистиллятной фракции термokatализата (интервал выкипания 355—455° С) с масляными фракциями гурганской и кос-чагыльской нефтей (350—420° С и 400—525° С). Но при изучении распределения изотопов углерода в продуктах термokatализа и соответствующих структурных группах природных нефтей (в *n*-алканах, в полициклической ароматике и др.) были установлены различия, имеющие принципиальное значение. Так, например, анализ показал, что *n*-алканы, полученные при термokatализе, представляли изотопно наиболее тяжелую фракцию, тогда как в нефтях эти углеводороды имеют, наоборот, наиболее легкий изотопный состав. В отличие от природных нефтей, в которых полициклическая ароматика (фракция Ag—III) заметно обогащена тяжелым изотопом углерода и это обогащение нарастает по мере увеличения степени цикличности ароматических структур, в продуктах опыта этой закономерности не наблюдается. Более того, полициклическая ароматика, полученная в опыте, характеризовалась наибольшей обогащенностью легким изотопом углерода по сравнению с ароматическими фракциями меньшей молекулярной массы. Кроме того, в природных нефтях ароматические углеводороды изотопно тяжелее нафтеновых; в катализате изотопный состав этих классов углеводородов (по средним данным) меняется на обратный [83]. Полученные результаты позволили автору сделать вывод о несоответствии лабораторных термokatалитических реакций природному процессу нефтеобразования.

О различных путях превращения керогенов при высокотемпературном преобразовании их в лабораторных экспериментах и низкотемпературной эволюции в природных условиях свидетельствуют результаты, полученные при нагревании керогенов, выделенных из голоценовых осадков сапропелевой фации (водорослевая масса лагуны Мормона, Калифорния) и гумусовой фации (торфяники Staten Island, Калифорния) при температурах от 35 до 550° С в течение различного времени — от 1 до 15000 ч [84].

Процесс преобразования (созревания) исходных образцов — «протокерогенов», — представленный графически в виде кривых в

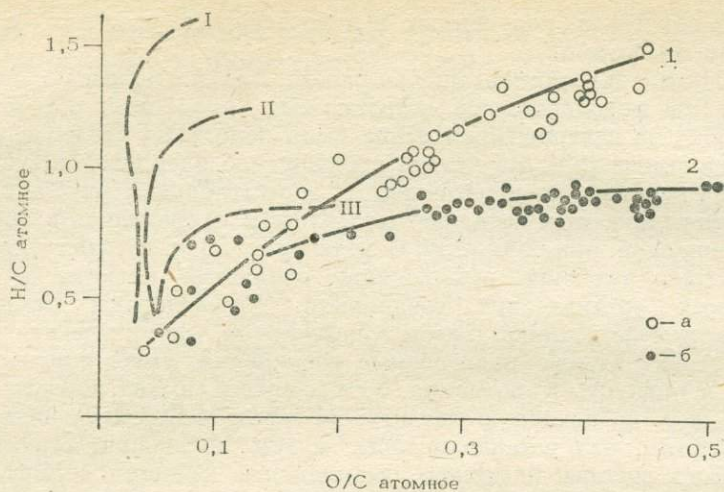


Рис. 1. Эволюция керогенов в лабораторных (а, б) и природных (I, II, III по Тиссо и др. [2]) условиях.

а — кероген, выделенный из водорослевой массы; б — из торфа; I — кероген сапропелевого материала; II — промежуточного типа; III — гумусового материала.

координатах  $H/C$  —  $O/C$  (диаграмма ван Кревелена) или в координатах водородный индекс — кислородный индекс, не соответствовал эволюционному пути керогенов, наблюдающемуся в природных условиях при погружении осадков [84]. В отличие от природного лабораторное «созревание» керогенов характеризовалось чрезвычайно медленной потерей кислорода (несмотря на высокие температуры), что приводило к иному, чем в реальных геологических условиях течению процесса карбонизации (рис. 1). Это, по мнению авторов, объясняется влиянием на преобразование керогенов в природных условиях не только температуры но, возможно, и других факторов.

Аналогичные результаты получены в опытах по нагреванию образцов малообразованных керогенов, отобранных с небольших глубин (~200—300 м, Мессельские сланцы, глины из бассейна Дуала) [35]. В опытных образцах по сравнению с природными наблюдался систематический сдвиг величин отношения  $O/C$ , обусловленный более высоким содержанием в них кислорода.

Приведенные исследования свидетельствуют о том, что механизм превращения  $OB$  при высоких температурах в лабораторных экспериментах отличается от низкотемпературного механизма его трансформации в природных условиях.

Такое различие неизбежно, поскольку от температурных условий, как правило, зависит не только скорость химических реакций, но и их направление. Именно поэтому в углеводородных газах некоторых экспериментов появилось до 75% непредельных компонентов [52], которые практически отсутствуют в природных газах; эволюция керогенов в лабораторных экспериментах не соответствовала

их эволюционному пути в реальных геологических условиях [84]. Эти результаты позволяют сделать вывод о различии химических реакций, по которым идут процессы газообразования и карбонизации керогенов в тех и других условиях.

Кроме того, расчеты энергий активации реакций образования нефтяных компонентов в лабораторных условиях и в осадочных породах выявили существенную разницу между их величинами.

По данным Дж. Коннана [23], энергия активации реакций образования нефти (или псевдоэнергия активации, поскольку определяется энергия общего процесса превращения сложной системы, а не индивидуального химического соединения), протекающих по мономолекулярному механизму за счет деструкции ОВ и подчиняющихся уравнению Аррениуса, в природных условиях составляет 46—58 кДж·моль<sup>-1</sup>. По расчетам Тиссо, на генерацию углеводородов, смол и асфальтенов (т. е. на генерацию битумоидов) из керогена сланцев Парижского бассейна необходима энергия активации в 63 кДж·моль<sup>-1</sup>, только углеводородов — 84 кДж·моль<sup>-1</sup>, смол и асфальтенов — 58 кДж·моль<sup>-1</sup> [85]. Энергия активации образования жидких продуктов из ОВ современных морских осадков бассейна Таннер, по данным Р. Исватари и др. [45], составляет 22,5 кДж·моль<sup>-1</sup>. Энергия активации природного процесса углефикации, начиная с осадков до антрацитовой стадии, по данным Дж. Карвейля, изменяется от 35,0 до 125,5 кДж·моль<sup>-1</sup> [86]. В то же время в лабораторных условиях энергия активации при термическом разложении углей составляет от 167 до 259,5 кДж·моль<sup>-1</sup> [86—91]. Эти величины соответствуют энергиям химических связей, по которым происходит деструкция углей под воздействием тепловой энергии. Для разрыва наиболее слабой О—О связи необходима энергия не ниже 138 кДж·моль<sup>-1</sup>, на реакции декарбосилирования — не менее 146,5 кДж·моль<sup>-1</sup>, на разрыв С—S связи — 259,5 кДж·моль<sup>-1</sup>, отрыв алкила от кольца — 167 кДж·моль<sup>-1</sup>, разрыв С—С связи в углеводородах с прямой цепью — 243 кДж·моль<sup>-1</sup> [92] и выше [93].

Кроме того, теоретические расчеты, проведенные на основании положений термодинамики обратимых процессов, протекающих под воздействием тепловой энергии, показали, что генерация углеводородов при температурах ниже 100° С термодинамически запрещена. Этот вывод относится даже к наиболее легко протекающим реакциям образования *n*-алканов при декарбосилировании жирных кислот [83]. Тем более это относится к характерным для преобразования ископаемого ОВ реакциям деструкции керогенной части с образованием как газообразных, так и жидких компонентов. Период полураспада основных компонентов ОВ, рассчитанный по мономолекулярному уравнению Аррениуса, при температурах до 70° С составил миллиарды лет, тогда как время формирования залежей нефти и газа относительно невелико (сотни тысяч и первые миллионы лет [94, 95]). То есть, в случае недостаточной энергии активации для преодоления потенциального барьера химических реакций, при реализации которых происходит генерация нефти,

процесс нефтеобразования при низких температурах осадочного чехла становится невозможным даже за отрезки геологического времени.

С целью теоретического обоснования возможности преобразования ОВ и генерации углеводородов при низких температурах осадочных толщ, Э. М. Галимовым [96] была предложена модель, в соответствии с которой процесс нефтеобразования протекает в сопряженной системе ОВ — твердая фаза горных пород. В такой системе, как считает автор, возможны эндотермические реакции синтеза углеводородов за счет избыточной свободной поверхностной энергии минеральной фазы, которая появляется в ней в процессе минералогических преобразований. Энергопередача в системе осуществляется за счет обмена радикалов разной степени сопряжения. Разница в энергиях активного радикала, генерируемого на поверхности твердой фазы (типа  $\text{H}\cdot$  или  $\text{CH}_3\cdot$ ), и менее активного (сильно сопряженного) радикала, регенерируемого в ходе реакций органических соединений, является дополнительным источником энергии, за счет которой возможно превращение ОВ в углеводороды нефти. Автор не рассматривает вопрос о механизмах образования свободных радикалов и не подтверждает своих теоретических разработок экспериментальными исследованиями. В связи с этим предложенная модель не получила широкого признания геологов-нефтяников и практически не использовалась в геологии нефти и газа.

Низкотемпературное преобразование ОВ в реальных условиях осадочных толщ, низкие энергии активации этих процессов, с одной стороны, и невозможность моделировать их при подобных температурах в лабораторных экспериментах, с другой, свидетельствуют о влиянии в природных условиях, кроме температуры, давления и катализаторов, дополнительных факторов, способных снизить энергию активации реакций деструкции ОВ и нефтеобразования. Эта точка зрения подтверждается результатами сопоставления продуктов преобразования ОВ в низкотемпературных природных условиях и высокотемпературных условиях лабораторных экспериментов, свидетельствующих о различиях в механизмах превращения ОВ в тех и других условиях.

Эта точка зрения подтверждается также результатами, полученными при математическом моделировании процессов нефтеобразования, на основании которых Д. Уолс и Л. Торнхайм [97] пришли к выводу о невозможности получения *n*-алканов с характерным для нефтей распределением молекул за счет реакций деструкции только под воздействием тепла, т. е. термическая деструкция не определяет распределения *n*-алканов в природных нефтях.

### 1.3. ТЕКТОНО-СЕЙСМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ — ВОЗМОЖНЫЙ ФАКТОР ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА И ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Лишь немногие ученые пытались рассматривать процессы преобразования ОВ в осадочных толщах с привлечением, помимо традиционных (температура, геостатическое давление, геологическое время), других внешних факторов, действующих в природе, на необходимость изучения которых неоднократно указывал Н. А. Еременко [98, 99].

В качестве одного из таких факторов, который может оказывать влияние на превращение ОВ, некоторыми учеными рассматривалось влияние динамических напряжений, обусловленных действием тектонических сил.

Наиболее обстоятельные исследования в этом направлении были выполнены на материалах угольных месторождений Ю. А. Жемчужниковым [100] и А. Б. Травиным [101].

Эти исследователи считали, что напряжения, испытываемые угольными пластами при складкообразовательных процессах в геосинклинальных областях, приводят к выделению большого количества тепла, за счет которого происходит молекулярная перестройка органического вещества углей, т. е. что динамические напряжения преобразуются в тепловую энергию, которая обуславливает усиление метаморфических превращений углей (динамометаморфизм, или, как назвал его А. Б. Травин, динамотермальный метаморфизм).

Ю. А. Жемчужников рассматривает ряд угольных бассейнов, где имеет место проявление «динамометаморфизма» [100]. Так, например, при сопоставлении степени преобразования углей западного и более дислоцированного восточного склона Урала, было установлено, что на западном склоне угли относятся к газовой стадии катагенеза, в то время как на восточном склоне угли преобразованы до коксовых, быстро переходящих по простиранию в тощие и антрацитовые.

Аналогичная картина наблюдается в Канаде (провинция Альберта), где угли мелового возраста с востока на запад, т. е. от равнинной территории к постепенно усиливающейся складчатости по направлению к Скалистым горам, последовательно преобразуются от бурогоугольной стадии до антрацитов. В указанном направлении, с уменьшением расстояния от Скалистых гор, в углях постепенно нарастает содержание углерода, уменьшается влажность и содержание гуминовых кислот [102]. Если на расстоянии немногим более 250 км от Скалистых гор содержание углерода и водорода в углях составляло соответственно 71,65 и 5,15%, на расстоянии 170 км — 76,10% и 5,15%, то на территории Скалистых гор эти параметры достигали 92,45 и 4%.

Ю. А. Жемчужников [100] рассматривает изменение степени углефикации в палеозойских бассейнах Северной Америки — боль-

шом Аппалачском и Пенсильванском, ссылаясь на результаты, полученные Д. Уайтом при изучении степени преобразования углей по выходу летучих и Т. Стадиченко — по выходу связанного углерода. Построенные ими изоволи и изокарбы (линии одинакового выхода летучих и связанного углерода) показывают последовательное изменение степени углефикации с запада на восток, т. е. в направлении постепенного увеличения складчатости к центру Аппалачских гор.

При изучении углей Донбасса Б. Ф. Мефферт и В. С. Крым еще в 1926 г. [103] пришли к выводу, что химический состав углей связан с тектонической активностью территории Донецкого бассейна. Построенные ими изоволи, отражающие изменение углей, строго соответствуют элементам тектоники.

На основании обширного фактического материала И. И. Молчанов впервые установил тесную связь зон углефикации с тектоническими структурами в Прокопьевско-Киселевском районе Кузбасса [104]. Здесь границы зон углефикации (катагенеза) проходят параллельно осям складок.

Подобного рода взаимосвязи степени преобразования углей с тектонической активностью территории наблюдаются и в других районах [34, 105, 321, 322 и др.].

В Момо-Зырянской впадине [34, 321], в Зырянско-Сияльском районе на слабо дислоцированном северо-восточном крыле брахисинклинали (углы падения 15—20° С) угли преобразованы до жирной стадии; на более дислоцированном юго-западном борту той же структуры, где углы падения достигают 75°, угли метаморфизованы до коксовой стадии. Так же различаются и степени катагенеза РОВ [322].

В Средней Азии, где насчитывается более 100 угольных месторождений, отчетливо проявляется аналогичная зависимость степени преобразованности углей от тектонических условий их залегания. На всех месторождениях, расположенных в долинах и на погруженных склонах хребтов (крылья антиклинориев), угли метаморфизованы до стадии БД, на склонах — до Д, в приосевых частях антиклинориев, т. е. в зонах наиболее интенсивной тектонической деятельности, угли изменяются от газовой стадии до антрацитов [34, 321].

Под действием тектонических напряжений наблюдалось неравномерное изменение оптической анизотропии углей, особенно на антрацитовой и метаантрацитовой стадии углефикации [106].

По данным лабораторных исследований и наблюдениям на природных объектах [323] установлено, что тектонические напряжения оказывают влияние на отражательную способность витринита. Наиболее высокие показатели отражательной способности витринита (при прочих равных условиях) зафиксированы в тех образцах, в которых отмечаются микро- и макротрещины, микродислокации и многочисленные зеркала скольжения.

Замечено, что в толщах осадочных пород, подвергавшихся интенсивным тектоническим воздействиям, наблюдаются существен-

ные отклонения (дисперсия) отражательной способности витринита ( $R^0$ ), замеренной по глубине и по площади в разновозрастных стратиграфических толщах [107].

Анализ большого количества замеров  $R^0$  (более 100 в каждой точке) позволил сделать вывод, что такие параметры, как геологический возраст и глубина залегания породы (или палеогеотермический градиент), нельзя рассматривать в качестве основных факторов, определяющих степень преобразования ОБ [107]. Только в этом случае нет необходимости допускать, что палеотемпературы в разновозрастных отложениях двух соседних скважин, судя по значениям  $R^0$  витринита и данным ЭПР, существенно различались.

При термографических исследованиях бурых углей Челябинского месторождения установлено [108], что их термическая характеристика изменяется по мере приближения к дизъюнктивным нарушениям. Это изменение выражается в постепенном выполаживании, вплоть до полного исчезновения, левой (низкотемпературной) части экзоэффекта и смещении максимума правой части в область более высоких температур (на 30—50° С). Эти изменения обусловлены отрывом от макромолекулы угля боковых цепей. Стадии катагенеза углей при этом возрастают от буроугольной к длиннопламенной и газовой. Кроме того, отмечается, что в подвижных зонах земной коры в условиях низких пластовых температур горные породы могут подвергаться существенным преобразованиям [109—111].

Так, например, установлено, что постседиментационные изменения мезозойских и кайнозойских толщ Средней Азии определяются не только мощностью перекрывающих отложений, но и тектонической активностью региона. В разных структурных областях зона выраженного катагенеза пород обнаруживается на разных глубинах, а степень их изменения соответствует структурной зональности территории. Наименее преобразованы породы платформенной области. Более глубоко изменены толщи активизированной части платформы и альпийского орогена [111]. Факторами преобразования пород в орогенной области, по мнению автора работы [111], могут быть тепловой поток глубинного происхождения и тектонические деформации, под влиянием которых минеральная составляющая пород преобразуется аналогично катагенетическим.

Анализ большого объема данных по геохимии нефтей из месторождений молодых платформ, особенно высокоомобильных областей, прилегающих к складчатым сооружениям, позволил выявить влияние тектонической активности регионов на степень преобразования нефтей [112, 113]. С этой целью А. А. Карцевым [113] был предложен условный обобщенный параметр — геотектохронобаты, — включающий в себя возраст вмещающих пород, глубину залегания нефти и степень дислоцированности района (в условных единицах). Анализ 65 нефтей показал, что с увеличением значения геотектохронобаты уменьшается величина отношения содержания нефтяных углеводородов к метановым, т. е. растет степень преобразования нефти. Но поскольку все факторы, определяющие величину геотектохронобаты, действуют в одном направлении, выявить сте-

пень влияния тектонического фактора становится трудно, тем более что аналогичная закономерность в изменении углеводородного состава нефтей наблюдалась при изучении зависимости величины отношения нафтенных к метановым углеводородам от значения другого параметра — геохронотермы, включающей только два показателя — температуру и возраст. Но использование геохронотермы не давало столь четких зависимостей, какие получены при использовании геотектонобаты.

Предположение о возможном влиянии природных сейсмических явлений на процессы преобразования горных пород и органического вещества было высказано Н. А. Игнатченко [114] при рассмотрении возможных причин, вызвавших формирование в Южно-Якутском бассейне высокометаморфизованных углей и обусловивших своеобразную зональность метаморфизма углей в Иркутском бассейне, согласующуюся с сейсмической зональностью территории. Доказательствами такого влияния автор не располагал.

О существенном влиянии сейсмических и тектонических факторов на процессы преобразования ОВ свидетельствуют результаты изучения рассеянного и концентрированного органического вещества в осадочных отложениях регионов Сибири. Здесь отчетливо выделяются две группы регионов, в которых процессы метаморфизма (катагенеза) ОВ протекали с различной интенсивностью. В осадочных отложениях регионов, относящихся к первой группе (например, Западно-Сибирская плита, Лено-Енисейский прогиб, Виллюйская синеклиза и мезозойские депрессии юга Сибирской платформы), наблюдается достаточно хорошая корреляция между глубиной (палеоглубиной) залегания отложений и степенью преобразования органического вещества. На других территориях, относящихся ко второй группе регионов (восточная часть Лено-Анабарского прогиба, Предверхоанский и Южно-Якутский прогибы, некоторые впадины Забайкалья и ряд других территорий), эта закономерность нарушается. Здесь наблюдается несоответствие между палеоглубинами погружения отложений, а следовательно, температурами, и степенью постдиагенетического преобразования органического вещества. Последняя оказывается выше, чем можно ожидать, судя по палеоглубинам. Это несоответствие рядом исследователей [34, 115, 116] связывается с возможным влиянием на органическое вещество тектонической и сейсмической деятельности отдельных частей этих структур и сопредельных территорий. Как известно, эпицентры наиболее сильных землетрясений, начиная с мезозоя, фиксируются в районах Верхоянского хребта, в зоне сочленения Сибирской платформы и Станового хребта, в Байкальской рифтовой зоне, т. е. в пределах территорий, входящих в состав второй группы.

Рассматривая механизмы действия тектоно-сейсмической энергии на геохимические процессы, такие исследователи, как Б. Ф. Мефферт, Ю. А. Жемчужников, В. В. Мокринский, А. В. Травин, В. С. Вышемирский и др., связывали преобразования углей и рассеянного ОВ с разогревом объемов пород при упругих и пластических деформациях [34, 100, 101, 103 и др.].

Между тем Н. Г. Рейтаном [117] показано, что приращение тепловой энергии при упругих деформациях пород составляет только десятые и сотые доли Джоуля на 1 г породы, при этом рост температуры не превышает единиц и десятых долей градуса Цельсия. Расчеты оценки эффектов разогрева пород на глубинах в несколько километров при смещениях их блоков по разломам или при других интенсивных движениях твердого субстрата показали, что приращение температур составляет единицы и первые десятки градусов ( $^{\circ}\text{C}$ ), и только в зоне самих дислокаций [118]. Такой разогрев при взаимном перемещении пород недостаточен для заметного изменения их физико-химических параметров.

По расчетам Ю. А. Пецюхи [119], с увеличением скорости перемещения трущихся поверхностей пород при их деформации температура растет по экспоненциальной кривой, приближаясь к температуре плавления деформируемого тела. Однако при малых скоростях деформаций, например при  $V = 1$  мм/с (не говоря уже о тех случаях, когда  $V = 1$  мм/год или 1 см/год), тепловой эффект чрезвычайно мал или близок к нулю даже при сверхвысоких напряжениях. Для заметного повышения температуры в осадочной толще необходимо допустить, что скорость трущихся поверхностей пород соизмерима со скоростями сейсмогенетических подвижек. Только в этом случае возможен существенный рост температуры и то не во всем объеме пород, а на локальных участках — в зонах взаимодействия зерен между собой.

Краткий обзор основных работ, выполненных на материалах геолого-геохимических исследований, свидетельствует об ускоряющем влиянии механической энергии Земли, проявляющейся в форме тектоно-сейсмических явлений, на геохимические процессы, происходящие в осадочных толщах. Этот вывод не всегда однозначен, поскольку тектоно-сейсмические процессы зачастую действуют параллельно факторам регионального метаморфизма — температуре и геостатическому давлению.

В связи с этим изложенный материал полезно дополнять лабораторными исследованиями, в которых для интенсификации процессов превращения органических веществ использовалась механическая энергия. Все работы, выполненные в этом направлении, проводились в чрезвычайно жестких по механическим параметрам условиях — при тонком измельчении ОВ.

С целью моделирования природных процессов нефтегазобразования В. И. Молчанов с сотрудниками [120—126] провел серию экспериментов по изучению влияния механохимической деструкции углей и других органических соединений на генерацию углеводородных газов и битумоидов. При этом исследователи исходили из представлений о нефтематеринских породах, как о тонкодисперсных водонасыщенных минеральных системах, отличающихся высоким восстановительным потенциалом и способностью генерировать свободный водород. Основным процессом, ответственным за нефтеобразование, считался процесс низкотемпературного гидрирования тонкодисперсного угольного вещества и водорастворимых органических соединений.

Первая серия экспериментов [120—122] проводилась с 1%-ными водными растворами солей гуминовых, жирных и нафтеновых кислот, присутствующих в подземных водах. Для генерации водорода использовались сульфиды железа или базальт, содержащий около 10% закисного железа, в качестве катализаторов — бентонит, кварц, карбонат кальция. Смесь заливали в барабаны планетарной мельницы и измельчали в течение 30 или 60 мин. Затем барабаны выдерживали 7—10 дней при 75° С. Анализировался газ и продукты хлороформенной экстракции. Основной компонент газов — водород (до 80%), содержание углекислого газа составляло 16—46%, метана варьировало от 1,2 до 10,5%, фиксировались следы гомологов метана. Выход хлороформенного экстракта колебался от следов до 25—35% (при измельчении олеата натрия и нафтеноата калия). В их составе методом ИК-спектроскопии выявлены алкановые, нафтеновые и ароматические структуры.

Во второй серии экспериментов [123—126] использовался каталитический ряд углей (от Б ро А), торф и графит. Образцы измельчали в планетарных мельницах совместно с минералами (кварц, топаз), выполняющими роль катализаторов. Измельчение проводилось в водной среде в присутствии веществ, способных реагировать с водой или водным раствором сероводорода с выделением свободного водорода (железо, сульфид железа, медь, титан). Установлено, что при сверхтонком диспергировании таких систем в процессе интенсивных механических воздействий состав взятого в эксперимент угля значительно изменяется, что сопровождается новообразованием битумоидов и генерацией газов, в том числе углеводородных. Но в выделенных после опытов битумоидах уменьшалось по сравнению с исходными содержание масляной (углеводородной) фракции и соответственно возрастало содержание асфальто-смолистых компонентов. В составе керогенной части углей падало содержание углерода и возрастало — кислорода. Эти изменения происходили и в случае диспергирования реакционных смесей в атмосфере азота или углекислого газа, т. е. в условиях экспериментов преобразование ОВ углей шло в направлении окислительной механодеструкции, не свойственной процессам нефтеобразования.

Ряд работ проводился с целью улучшения посредством тонкого измельчения технологических качеств углей (коксуемости, растворимости, адсорбционной способности, восстановительной активности и др.). В этих экспериментах выявлены характерные изменения в структуре углей, происходящие при их механической обработке.

В исследованиях, выполненных П. Н. Джапаридзе и др. [127—129] на тквибульском гумусовом угле газовой стадии катагенеза [128] и на смоляном липтобиолите [129], было установлено, что при измельчении этих углей в вибромельнице (или шаровой мельнице) в среде кислорода в углях увеличивается содержание фенольных и карбоксильных групп с одновременным уменьшением эфирных группировок (определение последних проводилось только в липтобиолите). В атмосфере аргона или углекислого газа содержание ак-

тивных кислородных групп в дробленном угле (исследовались только гумусовые угли) уменьшается. При интенсивном измельчении тквибульского угля (в течение 90 мин) выход растворимых в спиртобензоле компонентов возрастает и зависит от газовой среды, в которой проводилось измельчение. Максимальный выход растворимых соединений (около 20%) наблюдался в атмосфере углекислого газа; в атмосфере кислорода их выход составил около 15%. Минимальное количество растворимых компонентов выделено из углей, диспергированных в среде аргона [128]. Сведений о составе спиртобензольных экстрактов авторы [128] не приводят и не объясняют наблюдаемые факты. В составе газа, выделяющегося в процессе измельчения этого угля, обнаружены  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Содержание предельных углеводородов достигает 3%.

В более поздних исследованиях Т. М. Хренковой, В. В. Лебедева и др. [130—132], изучавших изменение свойств и состава углей различных стадий катагенеза при их измельчении в герметичных барабанах лабораторных вибромельниц, установлено, что процесс механической обработки приводит к снижению в углях содержания углерода, к увеличению количества функциональных кислородных групп (карбонильных, фенольных гидроксидов и карбоксильных) при снижении содержания кислорода в «неучтенной» форме. Методом ИК-спектроскопии в диспергированных углях на фоне увеличения интенсивности полос поглощения, обусловленных карбонильными и фенольными группами, наблюдалось снижение интенсивности полос, соответствующих  $\text{C—O}$  валентным и  $—\text{OH}$  деформационным колебаниям в простых и сложных эфирах. Процессы окислительной деструкции углей при механической обработке происходили не только в воздушной среде [130], но и в инертной среде аргона [132].

В этих же экспериментах установлено снижение в углях алифатических  $\text{CH}_2$  групп с одновременным небольшим увеличением  $\text{CH}_3$  групп, снижение роли моноциклической ароматики высокой степени замещения, снижение количества конденсированных ароматических структур при общей тенденции к увеличению  $\text{CH}_{\text{ар}}$  [131, 132]. Ароматические структуры характеризовались присутствием более коротких алифатических цепочек [133].

Аналогичные изменения, по всем перечисленным параметрам наблюдались в структуре и составе хлороформных экстрактов (битумоидов), выделенных из углей различной степени измельчения [130, 133]. По данным ИК-спектроскопии [133] в их составе повышалось содержание спиртовых и фенольных гидроксидов, что свидетельствует о возможной деструкции по  $\text{C—O—C}$  связям. Общее содержание углерода в карбонильных группах ( $\text{C=O}$ ) резко уменьшалось при одновременном увеличении хиноидных групп. В битумоидах повышалось содержание ароматических структур с двумя, тремя и четырьмя незамещенными соседними атомами водорода при сокращении молекул с одним изолированным атомом водорода. Возрастало общее содержание  $\text{CH}_{\text{ар}}$  групп. Сокращалась

доля углерода в метиленовых группах алифатических цепочек и возрастало содержание углерода в концевых  $\text{CH}_3$  группах. Эти результаты свидетельствовали о деструкции  $\text{C}-\text{C}$  связей в алифатических структурах. В битумоидах наблюдалось уменьшение углерода в конденсированных ароматических структурах, при этом в составе битумоидов, выделенных из тонкоизмельченного угля уменьшалось содержание циклической полиароматики (три-четыре кольца в молекуле) и возрастало би- и моноциклической. Эти факты авторы расценивают как деструкцию углеродных связей в ароматическом ядре макромолекулы угля.

О процессах окислительной механодеструкции свидетельствует также увеличение выхода гуминовых кислот и изменение их состава при тонком измельчении бурого угля [134, 135].

После измельчения гуминовых кислот, выделенных из бурого и тощего углей, методом ИК-спектроскопии в них зафиксированы структурные изменения, свидетельствующие о деструкции макромолекул по  $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$  связям [135].

Кроме того, установлено, что в условиях интенсивного подвода механической энергии при размоле в вибромельницах разрушается надмолекулярная структура углей, которая представляется в виде упорядоченных плоских макромолекул, содержащих от 4 до 6 конденсированных колец. Макромолекулы уложены в пакеты с межслоевым расстоянием 4,0—3,6 Å. Число слоев в пакете в зависимости от стадии катагенеза угля изменяется от двух до пяти. При механической обработке в угле снижалось число слоев в углеродных пакетах, уменьшался размер слоя и число колец в нем [132], что приводило к возрастанию в угле доли неупорядоченного углерода (процесс аморфизации). Механодеструкция углей сопровождалась не только нарушением межмолекулярного взаимодействия и разрывом химических связей в макромолекулах, но и уменьшением их молекулярной массы, что было установлено при вибромолле гуминовых кислот, выделенных из бурого и тощего углей [135].

Приведенные результаты экспериментальных исследований однозначно свидетельствуют, что в условиях интенсивной механической обработки преобразование ОВ углей идет по пути окислительной механодеструкции, в результате которой в углях снижается содержание углерода и увеличивается — гетероатомов, возрастает количество функциональных (кислородных) групп с одновременным уменьшением содержания кислорода в «неучтенной» форме, входящего во внутреннюю структуру макромолекулы угля. Все эти изменения в составе углей сопровождаются уменьшением их молекулярной массы.

Возможную роль механических воздействий в процессах образования нефти изучали и на модельных системах: калцит — толуол, кварцевый песок — толуол, кварцевый песок — *n*-гексан, кварцевый песок — *n*-гептадекан. Соотношение (углеводород):(твердое вещество) в системах составляло 1:4 [136]. Смеси подвергались обработ-

ке в вибрационной мельнице в атмосфере воздуха или азота в течение 100 ч при комнатной температуре. В результате дробления систем, содержащих кальцит или кварцевый песок и толуол, образовались соединения с молекулярной массой, в 3—6 раз превышающей молекулярный вес толуола, и низкомолекулярные вещества — *n*-алканы и формальдегид. В системах, содержащих кварцевый песок и *n*-гексан или *n*-гептадекан, шло образование веществ только более высокого молекулярного веса. Отношение С/Н не изменялось. Во всех экспериментах, проведенных как в атмосфере воздуха, так и азота, наблюдались окислительные процессы.

В тех же условиях при дроблении образцов осадочных пород установлено, что количество экстрагируемых хлороформом битумоидов и их геохимические параметры не изменялись. Выход более кислых продуктов, экстрагируемых бензол-ацетон-метаноловой смесью, уменьшался, изменялся и их состав, свидетельствующий об окислительной деструкции этих продуктов.

Все эксперименты, проводившиеся с целью моделирования процессов нефтегазообразования, в которых для интенсификации процессов превращения органических веществ и образования растворимых компонентов использовались механические воздействия, по своим параметрам были очень далеки от природных условий. Это касается прежде всего интенсивности подвода механической энергии, которая на пять-шесть порядков превосходила природную. Кроме того, взаимодействия компонентов реакционной системы вследствие присутствия мелющих тел и свободного перемещения зерен минералов и частиц ОВ по всему объему реактора не имели аналогов в природных условиях. Не свойственны для осадочных отложений и реакции с участием металлов, которые протекали в лабораторных экспериментах.

Эти же замечания в равной степени относятся к лабораторным исследованиям по механической обработке углей с целью улучшения их технологических качеств, в том числе с целью увеличения выхода из углей растворимых компонентов.

Из этих экспериментов, несмотря на несоответствие их параметров природным условиям, в первую очередь по интенсивности подводимой механической энергии, следует важный вывод о возможности физико-химического превращения различных органических веществ (углей, торфа, графита, гуминовых кислот и их солей, солей жирных и нефтяных кислот, индивидуальных углеводородов) без повода извне тепловой энергии. И хотя механизм этого превращения иной, чем в природе, эта окислительная механодеструкция, не свойственная процессам углефикации и нефтегазообразования, — важность полученных результатов, — очевидна: механическая энергия снижает температуру трансформации органических веществ.

## ЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ИСКОПАЕМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПРИ ДЕЙСТВИИ ТЕКТОНО-СЕЙСМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

### 2.1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Полное отсутствие экспериментальных работ, моделирующих естественные условия осадочных толщ, подверженных действию тектоно-сейсмических факторов, не позволило до настоящего времени однозначно выявить роль этих факторов в процессах углефикации и нефтегазообразования. Этим объясняется в значительной степени тот факт, что в настоящее время большинство специалистов в угольной и нефтяной геологии или не учитывают, или полностью отрицают влияние энергии тектоно-сейсмических процессов на трансформацию ОВ [137, 138 и др.].

Во всех экспериментах для инициирования процессов превращения ОВ в лабораторных условиях применялись или высокие температуры, не свойственные природным условиям нефтеобразования и углефикации, или использовались сверхинтенсивные механические поля, создаваемые в планетарных мельницах и вибромельницах различных типов. Условия преобразования ОВ в барабанах мельниц при таких воздействиях не имеют аналогов в реальных обстановках осадочных бассейнов и не могут рассматриваться в качестве модельных.

В связи с этим появилась настоятельная необходимость провести экспериментальные лабораторные исследования в условиях, максимально приближенных к реальным геологическим обстановкам, в том числе и по характеристикам используемых механических полей. С этой целью в Институте физико-технических проблем Севера ЯФ СО АН СССР с 1977 г. были начаты широкие исследования по изучению влияния слабых упругих деформаций на преобразование ископаемого ОВ, находящегося под статической нагрузкой. Основные результаты этих исследований опубликованы в ряде работ [139—148].

В опытах моделировалось максимальное число параметров, соответствующих, или близких, реальным условиям осадочных толщ. Это касается не только ОВ, но и минеральной составляющей образцов, их жидкой фазы, температурных условий, статических и динамических нагрузок.

Постановка таких экспериментов чрезвычайно важна с точки зрения принципиального решения вопроса, касающегося роли механических полей Земли в природных процессах трансформации ОВ. Попытки ответить на этот вопрос при сопоставлении данных

по метаморфизму ОВ в регионах, характеризующихся различной тектоно-сейсмической активностью, или в гетерогенных бассейнах, где сочетаются активные и пассивные зоны, не всегда приводят к однозначным заключениям, поскольку в природных условиях осадочные толщи, как правило, подвергаются одновременному воздействию (однонаправленному, или разнонаправленному) нескольких факторов. Это в значительной степени затрудняет интерпретацию геохимических материалов.

Создание в лабораторных экспериментах условий, когда наряду с небольшими температурами и давлениями, соответствующими природным, налагаются механические поля, моделирующие действие упругих (сейсмических) волн на породу, содержащую ОВ, позволяет получить результаты, которые помогут выявить роль механических полей в геохимии ископаемого ОВ, расширят наши представления о факторах, влияющих на процессы преобразования органического вещества в природных обстановках, и углубят теоретические представления, связанные с вопросами углефикации и нефтегазообразования в осадочных толщах.

## 2.2. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ, ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДЫ ИХ ИЗУЧЕНИЯ

Опыты проводились на специально сконструированных установках, состоящих из реакционной камеры, никелевого магнетриксционного излучателя, который при подаче электрического импульса удлиняется в вертикальном направлении, вызывая образование упругой волны.

Опыты серий 1—8 проводились в камерах, изготовленных из стали-3 (рис. 2), серии 9 — в дюралюминиевых камерах (рис. 3), серии 10 и всех последующих — в камерах, внутренние поверхности которых были выполнены из стекла и фарфора, что полностью исключало контакт загружаемого образца с металлом (рис. 4). Образцы представляли несцементированную смесь раздробленного до 0,25 мм угля, или керогена РОВ, с кварц-полевошпатовым песком (фракция 0,1—0,2 мм), предварительно проэкстрагированного спиртобензольной смесью. Для удаления адсорбированных газов камеры с образцами подвергали вакуумной (или термовакуумной — в зависимости от температурных условий эксперимента) дегазации, продолжавшейся от 30 мин до 70 ч (остаточное давление  $4 \cdot 10^{-4}$  МПа). Затем образцы насыщали водой (пресной или минерализованной). Вода заполняла газоотводную трубку (см. рис. 4), воронку и градуированную пробирку для сбора свободно выделившегося газа. Статическая нагрузка передавалась на штоки и вальцовала в опытах от 0,2 до 1,5 МПа. Стеклоянные камеры обогревались электрическими автоматическими нагревателями, регулирующими температуру с точностью до  $\pm 1^\circ \text{C}$ . Опыты ставились при  $+20^\circ \text{C}$  и  $60-70^\circ \text{C}$ .

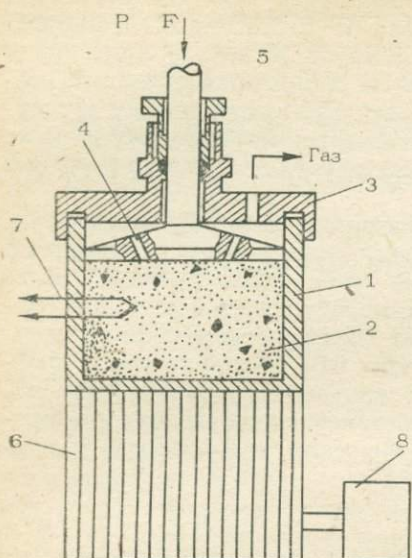


Рис. 2. Схема экспериментальной установки из стали-3 для изучения влияния упругих волн на преобразование органического вещества.

1 — цилиндр; 2 — образец; 3 — крышка; 4 — отверстие для выхода газов; 5 — шток; 6 — поршень; 7 — термомпара; 8 — генератор импульсов.

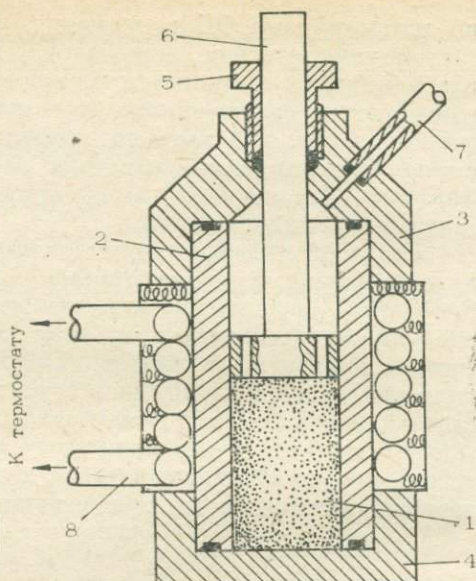


Рис. 3. Схема экспериментальной установки из дюралюминия с водяным термостатированием.

1 — образец; 2 — корпус камеры; 3 — верхняя крышка; 4 — нижняя крышка; 5 — уплотнительная муфта; 6 — поршень; 7 — трубка; 8 — змеевик.

Частота следования упругих волн, создаваемых магнитоотриктором при подаче электрического импульса, изменялась от 1 до 30 Гц.

Величина приращения напряжений в образце в момент прохождения упругой волны  $\Delta P$  определялась по формуле (2.1).

$$\Delta P = V_0 \rho V / g, \quad (2.1)$$

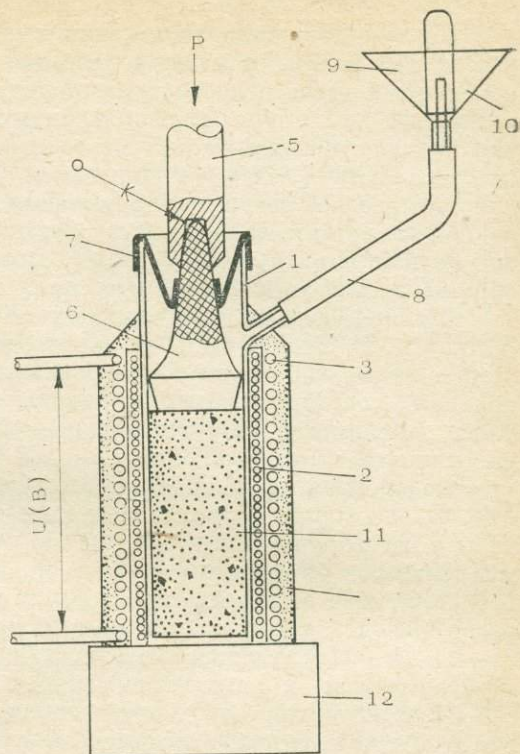
где  $V_0$  — скорость распространения звуковой волны в образце;  $V$  — скорость деформации образца;  $\rho$  — плотность;  $g$  — ускорение свободного падения. Величина относительной деформации

$$WV / V_0 (1 - e^{-2/m}), \quad (2.2)$$

где  $m$  — отношение масс нагруженного образца и магнитоотриктора. В проводимых экспериментах  $V_0 = 4 \cdot 10^4$  см/с,  $V = (0,01 \div 0,4)$  см/с,  $m = 15$ , приращения динамических напряжений  $0,01 \div 0,3$  МПа, относительные деформации  $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$ . Длительность экспериментов варьировалась в широких пределах (от 94 до 3000 ч и более).

Рис. 4. Схема экспериментальной установки со стеклянным корпусом.

1 — стеклянный цилиндр; 2 — металлический бандаж; 3 — нагреватель; 4 — теплоизоляция; 5 — металлический шток; 6 — фарфоровый шток; 7 — резиновая мембрана; 8 — стеклянная трубка; 9 — воронка; 10 — пробирка для сбора газа; 11 — образец; 12 — магнитостриктор.



В опытах использовались гумусовые и сапропелевые угли низких стадий углефикации (Б<sub>2</sub>, Б<sub>3</sub> и Д или ПК<sub>2</sub>, ПК<sub>3</sub>, и МК<sub>1</sub> градаций катагенеза) и керогены рассеянного органического вещества. Преобразование ОВ низких стадий катагенеза в условиях экспериментов должно протекать при меньших энергиях активации по сравнению с более высоко углефицированными разностями и сопровождаться более выраженными изменениями физико-химических характеристик.

Продукты преобразования (газовая фаза, растворимые компоненты и нерастворимый остаток — кероген) анализировали по методикам, принятым в геохимии органического вещества. Анализ газовой фазы проводился на хроматографе ХЛ-8Д (модель 1). Для определений O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> (газ-носитель N<sub>2</sub>), H<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub> (газ-носитель N<sub>2</sub>) использовались детекторы-катарометры, углеводороды (газ-носитель N<sub>2</sub>) анализировались с применением пламенно-ионизационного детектора.

В опытах, где наблюдалось интенсивное газовыделение, отбор и анализ проб производился в ходе эксперимента непрерывно, по мере накопления необходимого для анализа количества газа. Анализировался как свободно выделившийся газ, так и газ, полученный при вакуумной или термовакуумной дегазации камер после завершения экспериментов. Выгруженные из камер образцы несколько раз промывали на фильтре дистиллированной водой (для удаления оставшихся солей) и доводили до воздушно-сухого состояния. Растворимые компоненты ОВ (битумоиды) выделяли последовательной экстракцией хлороформом и спиртобензолом (1:1) в аппаратах Соклета и после очистки их металлической ртутью от элементарной серы анализировали по методикам, принятым в геохимии органического вещества.

После завершения экстракции нерастворимая часть углей (кероген) отделялась от песка в тяжелых жидкостях. Поскольку раздробленный уголь и песок представляли механическую смесь, то их разделение достаточно хорошо проходило в хлороформе. В опытах, как правило, использовались малозольные угли. В случае повышенной зольности (>20%) минеральная часть углей удалялась одноили двухразовой поочередной обработкой соляной и фтористо-водородной кислотами. В некоторых образцах методом Парра и Пауэлла определяли пиритную серу ( $S_{\text{пир}}$ ). После промывания и доведения образца до воздушно-сухого состояния кероген поступал на анализ.

В хлороформенных битумоидах (ХБ) определяли элементный состав (С, Н,  $\Sigma\text{NSO}$ ) методом микросжигания в кварцевых трубках в токе кислорода. Затем битумоиды делили на фракции по компонентному составу: из них выделяли асфальтены, а оставшуюся часть (мальтены) методом колоночной элюэнтной хроматографии на силикагеле (модификация Силиной [150]) разделяли на масла (углеводородная фракция), смолы бензольные и спирто-бензольные. В некоторых образцах масляные фракции хроматографически делили на группы углеводов по методике, разработанной для микронравесок Жестковым [149] и модифицированной Н. П. Силиной [150]. При этом выделялась сумма метанонафтенных углеводородов (М—Н), три фракции ароматических углеводородов (Аг—I, Аг—II, Аг—III), условно относящиеся к моно-, би- и полициклической ароматике, и петролейно-эфирные смолы, представляющие собой низкомолекулярные гетеросоединения, попадающие во фракцию масел при хроматографическом разделении битумоидов.

В масляных фракциях или неразделенных битумоидах [151] (при недостатке аналитического материала) методом газожидкостной хроматографии изучали распределение *n*-алкановых углеводородов по молекулярным массам. Анализы проводились на хроматографе ЛХМ-8МД (модель 4) с пламенно-ионизационным детектором и частично на SHROM-4. Использовались 3-метровые колонки диаметром 3 мм с 4% фторсиликонового эластомера СКТФТ-50Х на цветохроме (фракция 0,315—0,250) при расходе газа-носителя (азот) 35 мл/мин. Разделение проводилось в режиме линейного программирования температуры от 80 до 290° С со скоростью 3° С/мин (температура испарения 350° С). Пробы вводились в виде 10—50%-ных растворов в хлороформе. Качественная идентификация хроматограмм производилась по индивидуальным углеводородам-эталонам. Количественное содержание определяли по высоте пиков методом внутренней нормализации. Поправочные коэффициенты принимались равными единице.

Содержание основных групп и связей в химической структуре битумоидов, их фракций и керогенов оценивалось методом ИК-спектроскопии. Съёмки проводили на двухлучевых спектрофотометрах UR = 20 («Карл Цейсс», Иена) и Specord 75 JR в диапазоне 700—2100  $\text{см}^{-1}$  и 2300—4000  $\text{см}^{-1}$  (призмы NaCl и KBr). ИК-спектры большинства битумоидов были получены для поглощающего слоя 0,02 или 0,01 мм в виде раздавленной капли между окошками

из NaCl—KBr разборных кювет. Для неплавких битумоидов использовалась методика испарения растворителя. Кероген анализировался в виде таблеток, прессованных с оптически чистым высушенным бромистым калием.

Кероген, кроме того, характеризовался элементарным составом (полумикросжигание в кварцевых трубках в токе кислорода) и количественным содержанием в нем кислородных функциональных групп. Последние определяли по методикам, принятым в углехимии [152—155]. Для учета содержания карбоксильных групп использовался ацетатный метод, позволяющий получать стабильные воспроизводимые результаты, гидроксильные группы определяли баритовым методом с использованием водно-спиртового раствора гидроокиси бария [155]. Для определения карбонильных групп применялся спиртовой раствор фенилгидразина.

В некоторых керогенах измеряли показатель преломления витринита ( $N_v$ ) и методом ЭПР — число парамагнитных центров (ПМЦ).

### 2.3. ОЦЕНКА ПОДОБИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ МОДЕЛЕЙ ПРИРОДНЫМ ОБЪЕКТАМ

В экспериментах использовалось максимальное число параметров соответствующих или близких природным. Объекты исследований (экспериментальные образцы) по своему составу (ОВ, минеральная часть, водная среда, характеризующаяся pH и Eh) были близки к природным осадочным породам.

В опытах использовались породы, содержащие рассеянные формы ОВ (РОВ), концентраты РОВ, полученные кислотным обогащением пород, и концентрированные разности ископаемого органического вещества — угли, преобразование которых в природных условиях протекает аналогично преобразованию рассеянного органического вещества пород. Это положение, высказанное В. А. Успенским [156] и М. Тайхмюллер [157], было подтверждено при исследовании растворимых компонентов (битумоидов) углей и РОВ [158] и их нерастворимой части [159]. Это позволяет помимо рассеянных разностей ОВ использовать угли в качестве модельных веществ при изучении процессов нефтеобразования в лабораторных условиях.

Минеральная часть экспериментальных образцов была представлена кварцем и полевыми шпатами, т. е. минералами, наиболее распространенными в терригенных осадочных породах. Образец насыщался минерализованной водой (модель морской воды) с pH 7,8—7,9. В стеклянных камерах исключался контакт образца с металлом и воздухом.

Исключительно важное значение для интерпретации экспериментальных результатов имеют соответствия лабораторных и природных условий по механическим параметрам — механизмам деформирования образцов, величинам деформации, частотам деформации, интенсивности потоков механической энергии и величинам статических напряжений.

Физико-химические процессы, протекающие в горных породах при действии переменных напряжений, обусловлены неравномерным деформированием зерен пород, взаимодействием их поверхностей при смещениях. Возникает необходимость доказать тождественность таких процессов в природных сцементированных (горные породы), полусцементированных (слаболитифицированные осадки), несцементированных разностях (морские осадки до глубины 600—1000 м, не выведившиеся на поверхность) и в несцементированных экспериментальных образцах.

Тонкодисперсные сцементированные горные породы, не говоря уже о песчаниках и несцементированных осадках, представляют собою твердый остов из соприкасающихся в отдельных местах зерен и пластин минералов. При деформации таких систем зерна смещаются относительно друг друга, деформируются на контактах, развиваются микротрещины, т. е. происходят такие же процессы как и в несцементированных системах. Отличие заключается лишь в масштабах их проявления. В несцементированных образцах величины амплитуд смещения зерен относительно друг друга примерно на один порядок превышают амплитуды, наблюдающиеся в сцементированных образцах. Следовательно, механохимические процессы в несцементированных лабораторных образцах протекают в десятки раз интенсивнее, чем в сцементированных горных породах и примерно с сопоставимой интенсивностью этих процессов, протекающих в несцементированных морских осадках.

Частоты деформаций экспериментальных образцов варьировали от 1 до 30 Гц, т. е. полностью соответствовали спектру частот естественных сейсмоволн, а величины относительной их деформации составляли  $\sim 10^{-5}$ , т. е. были равны величинам, наблюдающимся в очагах землетрясений, и на два-три порядка превосходили величины деформаций, возникающих под воздействием упругих волн от землетрясений в 1—3 балла, для которых эти величины (по десятибалльной шкале) составляют  $10^{-7}$ — $10^{-8}$ . Величины статических нагрузок на образец, достигающие в опытах 1,5 МПа, соответствовали значениям геостатических давлений, испытываемых породами на глубинах 100—200 м. Количество механической энергии  $E$ , расходуемой на инициирование физико-химических процессов, определяется интенсивностью ее подвода ( $N$ ), временем действия ( $\tau$ ) и коэффициентом преобразования механической энергии в химическую ( $K$ ):

$$E = N \cdot \tau \cdot K. \quad (2.3)$$

В экспериментах значения  $N$  были на два-три порядка выше природных, значения  $\tau$  и  $K$  превышали величины, характерные для природных условий, на два-четыре и примерно на два порядка соответственно.

Исключительно важна сопоставимость условий лабораторного эксперимента и природных объектов по величинам напряжений и величинам деформаций зерен твердой фазы при знакопеременных (циклических) воздействиях. Эти параметры контролируют образо-

вание в твердом теле дефектов и, следовательно, активных центров, формирующихся в их окрестностях.

Величины напряжений в окрестностях контактов зерен в горной породе определяются по формуле [160]

$$P^1 = \frac{1}{2} \left( \frac{D}{d} \right)^2 \cdot P_{эф}, \quad (2.4)$$

где  $P^1$  — статическое давление на контактах зерен;  $P_{эф}$  — эффективное давление;  $D$  — диаметр зерна;  $d$  — диаметр зоны контакта.

Величины  $D/d$  в сцементированных и несцементированных породах изменяются примерно от 5 до 20. Для крайнего случая, когда в экспериментальных образцах  $D/d = 20$  и  $P_{эф} = 1,0$  МПа, а в природных условиях эти параметры соответственно равны 15 и 10 МПа, расчеты давления на контактах в эксперименте и в природе дают близкие величины, отличающиеся в 1,6 раза. Это позволяет с достаточной уверенностью считать, что величины  $P^1$  в наших лабораторных экспериментах соответствуют давлениям на контактах зерен в горных породах, залегающих на глубинах в несколько сотен метров.

В экспериментах, как установлено выше, приращение давления в образце в импульсе в момент прохождения упругой волны составляет приблизительно 0,1 МПа. Принимая величину  $P_{эф} = 1,0$  МПа,  $D/d = 20$ ,  $P^1 = 200 \cdot 0,1 = 20$  МПа, величину коэффициента сжимаемости кварца равной  $3 \cdot 10^{-5}$  МПа $^{-1}$ , получаем величины приращения деформаций в зернах в импульсе равными  $0,002 \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 6 \cdot 10^{-4}$ . Это значение превышает предельные величины деформаций, равные  $10^{-9}$  [161], при действии которых еще возможно образование дислокаций. И хотя эти оценки должны рассматриваться только как приблизительные, тем не менее они позволяют оценить порядок получаемых величин.

Таким образом, в лабораторных моделях, где основные параметры (объекты исследований, физико-химические условия среды и частоты деформаций) полностью соответствовали природным, процессы механохимического преобразования ОВ должны протекать значительно быстрее за счет использования несцементированных образцов, увеличения числа циклов и величины относительной деформации образцов. Такое ускорение процессов не изменяет механизмов их реализации и химизма преобразования ОВ.

## 2.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения влияния механических полей на преобразование ископаемого ОВ было проведено 14 серий экспериментов, включающих 63 опыта, в которых в качестве исходных веществ использовались гумусовые и сапропелевые угли, породы с высоким содержанием ОВ и концентрат РОВ. Каждая серия включала несколько экспериментов (не менее двух), в которых варьировались условия опытов.

Опыты характеризовались температурой ( $t$ , °C), величинами статических нагрузок ( $P$ , МПа), частотой упругих деформаций ( $f$ , Гц), величиной абсолютной деформации образца в момент прохождения упругой волны ( $S$ , мкм) и продолжительностью эксперимента ( $\tau$ , ч). Максимальные величины деформаций составляли  $4 \cdot 10^{-6}$  м (4 мкм) при амплитуде электрического импульса, подаваемого на магнитоотриктор, в 850 В. С уменьшением амплитуды импульса соответственно уменьшалась и величина деформации образца. Предполагалось, что экспериментальные образцы, находящиеся под статической нагрузкой в камере, плотно пришлифованной к металлической пластине излучателя, деформируются на те же величины, что и никелевый стержень магнитоотриктора. В связи с таким допущением величина деформации образца должна рассматриваться как весьма приблизительный параметр, позволяющий с большими погрешностями оценить интенсивность механической энергии, передаваемой образцу.

Комплекс химических и физических методов анализа, используемых в работе для изучения направления и степени преобразования органических компонентов, дополнен, кроме того, рядом расчетов коэффициентов.

По данным газожидкостной хроматографии алкановых углеводородов рассчитывался коэффициент нечетности ( $KN = \sum \text{нч. } n\text{-алканов} / \sum \text{ч. } n\text{-алканов}$ ) и некоторые другие коэффициенты, позволяющие проследить возможные изменения состава алкановых углеводородов в зависимости от условий экспериментов.

В качестве основных параметров при характеристике методом ИК-спектроскопии химической структуры компонентов ОБ (кероген, хлороформенный и спиртобензольный битумоиды, фракции хлороформенного битумоида) были приняты значения оптических плотностей некоторых полос поглощения, относящихся к основным функциональным группам и связям [162]. Значения оптических плотностей были нормализованы относительно оптической плотности, измеренной в максимуме полосы поглощения  $1464 \text{ см}^{-1}$ .

Результаты экспериментальных исследований далее излагаются отдельно по каждой проведенной серии опытов, которые сгруппированы с учетом генетической природы взятого в эксперимент ОБ.

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ГУМУСОВЫХ УГЛЕЙ

Серия 1. В экспериментах использовался гумусовый уголь пласта «Сложный» Сангарского месторождения (Якутия). По степени катагенеза уголь относится к переходной от  $B_3$  к  $D$  стадии (ВД), показатель преломления витринита — 1,746.

Опыты проводились в стальных камерах (см. рис. 2), в которые загружалась смесь угля и песка в соотношении 3:8 (объемных); дегазация адсорбированных газов проводилась при  $20^\circ \text{C}$  в течение 30 мин, после чего образец насыщался минерализованной водой (5 г NaCl + 25 г CaCl<sub>2</sub> на 1 л). Серия включала два эксперимента, условия которых приведены ниже.

| Образец | $t, ^\circ\text{C}$ | $P, \text{МПа}$ | $f, \text{Гц}$ | $S, \text{ммм т, ч}$ |
|---------|---------------------|-----------------|----------------|----------------------|
| 1-и     | 20                  | —               | —              | 94                   |
| 1-э     | 20                  | 0,6             | 1,2            | 4,0 94               |

Хлороформенные битумоиды (ХБ), выделенные после эксперимента с наложением механических полей (образец 1-э), по сравнению с контрольным образцом (1-и) характеризовались более высоким содержанием гетероатомов и пониженным углерода; отношение Н/С атомное не изменилось. В составе ХБ несколько возросло содержание масляной фракции (с 12,70 до 13,72%) и снизилось содержание асфальтенов (с 46,79 до 45,46%). Аналогичные изменения произошли в элементном составе спирто-бензольного битумоида (СББ) (табл. 1).

Определенные сдвиги в составе ХБ и СББ фиксируют результаты ИК-спектроскопии. В ХБ несколько снизилось содержание алифатических  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  группировок (уменьшились оптические плотности полос поглощения 2930, 2860, 1378  $\text{см}^{-1}$ ), возросла роль ароматических структур (3050  $\text{см}^{-1}$ ). В ХБ произошло перераспределение кислородсодержащих групп (1700, 3250  $\text{см}^{-1}$ ). В масляной фракции несколько увеличилась роль ароматических структур (1610  $\text{см}^{-1}$ ). Произошли сдвиги и в структурах асфальтово-смолистых компонентов (табл. 2).

Таблица 1. Химическая характеристика битумоидов из образцов серии 1

| Параметр                  | Образец |       |
|---------------------------|---------|-------|
|                           | 1-и     | 1-э   |
| Выход ХБ на ОВ, %         | 6,34    | 6,26  |
| Выход СББ на ОВ, %        | 6,53    | 6,01  |
| Элементный состав ХБ, %   |         |       |
| С                         | 86,93   | 82,46 |
| Н                         | 9,42    | 8,88  |
| $\Sigma\text{NSO}$        | 3,65    | 8,66  |
| Н/С (ат.)                 | 1,29    | 1,28  |
| Компонентный состав ХБ, % |         |       |
| масла                     | 12,70   | 13,72 |
| см. бенз.                 | 7,71    | 7,09  |
| см. спиртобенз.           | 32,79   | 33,75 |
| асфальтены                | 46,79   | 45,46 |
| Отношения                 |         |       |
| масла                     |         |       |
| асфальтены                | 0,27    | 0,30  |
| масла                     |         |       |
| см. спиртобенз.           | 0,39    | 0,41  |
| см. спиртобенз.           |         |       |
| асфальтены                | 0,70    | 0,74  |
| Элементный состав СББ, %  |         |       |
| С                         | 70,15   | 67,96 |
| Н                         | 6,60    | 6,27  |
| $\Sigma\text{NSO}$        | 23,75   | 25,77 |
| Н/С (ат.)                 | 1,12    | 1,09  |

Т а б л и ц а 2. Характеристика химической структуры растворимых компонентов и керогена угля серии 1 по данным ИКС

| Характеристическая частота, см <sup>-1</sup> | Образец | Оптическая плотность |      |                   |            |           |                  |            |
|--|---------|----------------------|------|-------------------|------------|-----------|------------------|------------|
|  |         | ХВ                   | СВВ  | Кероген           | Фракции ХВ |           |                  |            |
|  |         |                      |      |                   | масла      | см. бенз. | см. спир-тобенз. | асфальтены |
| 720  | 1-п     | 0,08                 | —    | —                 | 0,10       | 0,15      | 0,09             | —          |
|  | 1-э     | 0,07                 | —    | —                 | 0,10       | 0,12      | 0,07             | —          |
| 750  | 1-п     | 0,18                 | 0,21 | 0,34              | 0,21       | 0,28      | 0,09             | 0,51       |
|  | 1-э     | 0,16                 | 0,13 | 0,34              | 0,19       | 0,17      | 0,08             | 0,56       |
| 1378   | 1-п     | 0,83                 | 1,12 | 0,98              | 0,65       | 0,70      | 0,79             | 0,86       |
|  | 1-э     | 0,79                 | 1,13 | 1,00              | 0,68       | 0,70      | 0,75             | 0,86       |
| 1610   | 1-п     | 0,75                 | 1,20 | 1,53              | 0,15       | 0,42      | 0,51             | 0,96       |
|  | 1-э     | 0,73                 | 1,19 | 1,56              | 0,16       | 0,38      | 0,43             | 0,95       |
| 1700   | 1-п     | 1,24                 | 1,56 | Пл. <sup>*)</sup> | 0,06       | 0,69      | 1,58             | 1,02       |
|  | 1-э     | 1,14                 | 1,61 | »                 | 0,10       | 0,64      | 1,72             | 1,05       |
| 1740   | 1-п     | Пл.                  | Пл.  | —                 | 0,05       | 0,54      | Пл.              | 1,13       |
|  | 1-э     | —                    | 1,39 | —                 | 0,08       | 0,55      | »                | 1,17       |
| 2860   | 1-п     | 1,40                 | 1,00 | 0,33              | >3         | 1,76      | 2,20             | 1,11       |
|  | 1-э     | 1,34                 | 0,93 | 0,33              | >3         | 1,77      | 2,16             | 1,15       |
| 2930   | 1-п     | 2,20                 | 1,49 | 0,37              | >3         | 2,93      | 3,49             | 1,89       |
|  | 1-э     | 2,03                 | 1,44 | 0,37              | >3         | 2,66      | 3,14             | 1,83       |
| 3050   | 1-п     | 0,29                 | 0,76 | —                 | Пл.        | 0,23      | Пл.              | 0,50       |
|  | 1-э     | 0,43                 | 0,75 | —                 | »          | 0,21      | »                | 0,46       |
| 3250   | 1-п     | 0,30                 | 0,83 | —                 | 0,06       | 0,12      | 0,40             | 0,52       |
|  | 1-э     | 0,39                 | 0,84 | —                 | 0,07       | 0,10      | 0,42             | 0,49       |
| 3400   | 1-п     | —                    | —    | 0,30              | 0,03       | 0,25      | Пл.              | —          |
|  | 1-э     | —                    | —    | 0,30              | 0,05       | 0,19      | »                | —          |

\*) Плечо интенсивной полосы, расположенной рядом.

Т а б л и ц а 3. Характеристика алкановых углеводородов из образцов серии 1

| Коэффициент                            | Образец |      |
|--|---------|------|
|  | 1-э     | 1-п  |
| <i>KH</i> , рассчитанный по всему ряду | 1,65    | 1,40 |
| По высокомолекулярным <i>n-23-n-33</i> | 1,38    | 1,35 |
| <i>i-19</i>                            | 3,60    | 3,58 |
| <i>i-20</i>                            | —       | —    |
| <i>i-19</i>                            | 1,20    | 0,86 |
| <i>n-17</i>                            | —       | —    |
| <i>i-20</i>                            | 0,91    | 0,60 |
| <i>n-18</i>                            | —       | —    |
| <i>i-19 + i-20</i>                     | 1,12    | 0,79 |
| <i>n-17 + n-18</i>                     | —       | —    |
| $\Sigma n-17 + n-20$                   | 0,22    | 0,30 |
| $\Sigma n$ -алкан                      | —       | —    |
| $\Sigma n-22 + n-26$                   | 0,22    | 0,16 |
| $\Sigma n$ -алкан                      | —       | —    |

Т а б л и ц а 4. Характеристика керогенов из образцов серии 1

| Параметр   | Образец |       |
|--|---------|-------|
|  | 1-п     | 1-э   |
| Содержание, %                                    |         |       |
| $W^a$  | 5,74    | 4,83  |
| $A^c$  | 11,60   | 13,75 |
| Элементный состав, %                             |         |       |
| C  | 72,40   | 72,53 |
| H  | 4,51    | 4,80  |
| $\Sigma NSO$                                     | 23,09   | 22,67 |
| H/C (ат.)  | 0,74    | 0,74  |
| Содержание кислорода в функциональных группах, % |         |       |
| $O_{\text{оон}}$                                 | 0,15    | 0,15  |
| $O_{\text{он}}$                                  | 8,09    | 7,93  |
| Показатель преломления витринита ( $N_V$ )       | 1,746   | 1,746 |

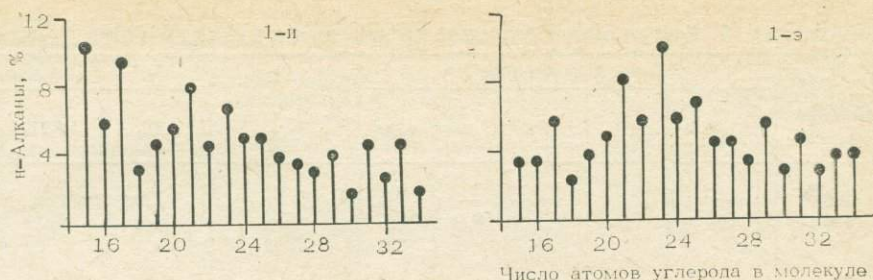


Рис. 5. Относительное распределение *n*-алканов, выделенных из углей Сангарского месторождения, пласт Сложный (серия 1).

При изучении относительного распределения *n*-алкановых углеводородов по числу атомов углерода в молекуле было выявлено, что в образце 1-э по сравнению с контрольным образцом 1-и произошло перераспределение молекул, в результате которого бимодальное распределение в образце 1-и (1-й максимум в низкомолекулярной области с максимумом на  $C_{15}$  остался незавершенным из-за потери части легких *n*-алканов — ниже  $C_{15}$ ) сменяется в образце 1-э кривой с достаточно четким одним максимумом на  $C_{23}$  (рис. 5). Расчет некоторых коэффициентов по данным газожидкостной хроматографии алкановых углеводородов приведен в табл. 3. Направленность изменения величин коэффициентов от образца 1-и к образцу 1-э соответствует тем, которые наблюдаются в алкановых углеводородах с катагенезом ОВ в природных условиях.

Химический анализ керогенов (элементный состав, содержание карбоксильных и гидроксильных групп) показал, что в условиях низких температур ( $20^\circ\text{C}$ ) и небольших статических нагрузок (0,6 МПа) воздействие на ОВ угля упругих деформаций с частотой 1,2 Гц (образец 1-э) не затронуло структуры керогена (табл. 4), хотя по данным ИКС в нем наблюдаются некоторые сдвиги в направлении увеличения роли ароматических соединений ( $750, 1610\text{ см}^{-1}$ ) (см. табл. 2).

Воздействие механических полей обусловило генерацию газообразных компонентов при  $20^\circ\text{C}$ . В течение опыта (94 ч) свободно выделилось в расчете на 100 г ОВ, 44,4 мл газа. В табл. 5 представлены анализы двух проб газа, отобранных через 34 ч от начала опыта и через последующие 60 ч. В обеих пробах, кроме водорода, азота, кислорода и углекислого газа, присутствовал этан, скорость генерации которого возрастала во времени (см. табл. 5). Суммарный объем этана, выделившегося в течение опыта,  $41 \cdot 10^{-3}$  мл/100 г ОВ. Присутствие небольшого количества углекислого газа (0,86 мл на выделившийся газ) свидетельствует, возможно, о реакциях декарбоксилирования керогена небольших масштабов.

Серия 2. Использовался гумусовый уголь Д стадии (МК<sub>1</sub> градации) катагенеза из меловых отложений Оленекского месторождения. Серия состояла из двух экспериментов, проведенных в

Таблица 5. Состав газа и скорость его выделения в опытах серии 1 (рас

| Образец | Условия эксперимента |       |       |        |      | Объем свобод-<br>но выделяв-<br>шегося газа,<br>мл | Состав          |                               |
|---------|----------------------|-------|-------|--------|------|--|-----------------|-------------------------------|
|         | P, МПа               | t, °C | f, Гц | S, мкм | τ, ч |  | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
| 1-и     | —                    | 20    | —     | —      | 94   | Отс.   | Отсутствует     |                               |
| 1-э     | 0,6                  | 20    | 1,2   | 4,0    | 34   | 15,4   | Отс.            | 0,04                          |
|         |                      |       |       |        | 60   | 29,0   | »               | 0,12                          |

стальных камерах. Соотношение угля и песка в образцах составляло 3:8 (объемных). Перед началом опытов камеры с образцами вакуумировались при 20° С в течение 30 мин, затем образцы насыщались водой (минерализация 29 мг/л, рН ~ 6,5).

Ниже приведены условия экспериментов серии 2.

| Образец | t, °C | P, МПа | f, Гц | S, мкм | τ, ч |
|---------|-------|--------|-------|--------|------|
| 2-и     | 20    | —      | —     | —      | 400  |
| 2-э     | 20    | 0,7    | 30    | 4,0    | 400  |

В опыте, проведенном при воздействии упругих деформаций с частотой 30 Гц (образец 2-э по сравнению с контрольным 2-и), снизился выход как хлороформенного (с 1,62 до 1,32%), так и спир-

Таблица 6. Химическая характеристика битуменов из образцов серии 2

| Параметр                  | Образец |       |
|---------------------------|---------|-------|
|                           | 2-и     | 2-э   |
| Выход ХБ на ОВ, %         | 1,62    | 1,32  |
| Выход СББ на ОВ, %        | 2,45    | 1,84  |
| Элементный состав ХБ, %   |         |       |
| С                         | 77,76   | 78,47 |
| Н                         | 9,64    | 10,29 |
| ΣNSO                      | 12,60   | 11,24 |
| Н/С (ат.)                 | 1,48    | 1,56  |
| Компонентный состав ХБ, % |         |       |
| масла                     | 9,02    | 17,13 |
| см. бенз.                 | 7,71    | 7,14  |
| см. спиртобенз.           | 44,49   | 55,08 |
| асфальтены                | 38,78   | 20,65 |
| Отношения                 |         |       |
| <u>масла</u>              |         |       |
| асфальтены                | 0,23    | 0,83  |
| <u>масла</u>              |         |       |
| см. спиртобенз.           | 0,20    | 0,31  |
| <u>см. спиртобенз.</u>    |         |       |
| асфальтены                | 1,15    | 2,67  |
| Элементный состав СББ, %  |         |       |
| С                         | 69,22   | 67,42 |
| Н                         | 6,07    | 6,38  |
| ΣNSO                      | 24,71   | 26,20 |
| Н/С (ат.)                 | 1,04    | 1,13  |

четы на 100 г ОВ)

| газовой фазы, об. %           |                 |                |                |                | Объем<br>УВ·10 <sup>3</sup> , мл | Скорость вы-<br>деления<br>УВ·10 <sup>-4</sup> , мл/ч | Скорость сво-<br>бодно выде-<br>лявшегося<br>газа, мл/ч |
|-------------------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------------------------|---|---|
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |                                  |   |   |
| Отс.                          | Отсутствует     |                |                |                | 0                                | 0   | 0   |
| »                             | 0,38            | 19,80          | 67,99          | 11,79          | 6                                | 1,8   | 0,45  |
| »                             | 2,77            | 58,36          | 35,47          | 3,28           | 35                               | 5,8   | 0,48  |

тобензольного (с 2,45 до 1,84) битумоидов. Выделенный из образ-ца 2-э ХБ характеризовался более восстановленным составом: в нем возросло содержание углерода и водорода, снизилось — гетеро-атомов. Возросла величина отношения Н/С (ат.) с 1,48 до 1,56 (табл. 6). В битумоиде заметно увеличилось содержание масляной фракции и значительно снизилось содержание асфальтенов. Эле-ментный состав СББ мало изменился: в нем несколько снизилось содержание углерода и возросло — гетероатомов.

Данные химического анализа битумоидов подтверждаются ре-зультатами ИК-спектроскопии (табл. 7). По данным ИКС в ХБ

Т а б л и ц а 7. Характеристика химической структуры растворимых компо-нентов и керогенов угля серии 2 по данным ИКС

| Характерис-<br>тическая час-<br>тота, см <sup>-1</sup> | Образец | Оптическая плотность |      |              |            |           |                      |                 |
|--|---------|----------------------|------|--------------|------------|-----------|----------------------|-----------------|
|  |         | ХБ                   | СББ  | Керо-<br>ген | Фракции ХБ |           |                      |                 |
|  |         |                      |      |              | масла      | см. бенз. | см. спир-<br>тобенз. | асфальте-<br>ны |
| 720  | 2-п     | 0,12                 | Сл.  | —            | 0,24       | 0,14      | 0,19                 | 0,10            |
|  | 2-э     | 0,11                 | »    | —            | 0,25       | 0,08      | 0,16                 | 0,06            |
| 750  | 2-п     | 0,13                 | 0,19 | 0,38         | 0,19       | 0,16      | 0,10                 | 0,21            |
|  | 2-э     | 0,09                 | 0,24 | 0,48         | 0,16       | 0,08      | 0,07                 | 0,16            |
| 1378   | 2-п     | 0,63                 | 0,97 | —            | 0,54       | 0,58      | 0,82                 | 0,87            |
|  | 2-э     | 0,56                 | 0,95 | —            | 0,52       | 0,57      | 0,58                 | 0,86            |
| 1610   | 2-п     | 0,58                 | 1,21 | 1,37         | 0,07       | 0,21      | 0,62                 | 1,09            |
|  | 2-э     | 0,46                 | 1,22 | 1,30         | 0,05       | 0,07      | 0,44                 | 0,98            |
| 1740   | 2-п     | Пл.                  | 1,82 | 0,89         | 0,03       | 0,59      | 1,41                 | 1,74            |
|  | 2-э     | »                    | 1,67 | 0,78         | 0,03       | 0,33      | 1,18                 | 1,71            |
| 2860   | 2-п     | 2,04                 | 0,74 | Сл.          | >3         | 1,97      | >3                   | 1,30            |
|  | 2-э     | 2,19                 | 0,78 | »            | >3         | 2,33      | >3                   | 1,47            |
| 2930   | 2-п     | 3,48                 | 1,17 | Сл.          | >3         | 2,79      | >3                   | 1,94            |
|  | 2-э     | 4,24                 | 1,20 | »            | >3         | 3,75      | >3                   | 2,42            |
| 3050   | 2-п     | Пл.                  | 0,61 | —            | Пл.        | —         | —                    | 0,64            |
|  | 2-э     | »                    | 0,67 | —            | »          | —         | —                    | 0,56            |
| 3250   | 2-п     | 0,40                 | 0,68 | Сл.          | 0,09       | —         | —                    | 0,69            |
|  | 2-э     | 0,34                 | 0,76 | »            | 0,05       | —         | —                    | 0,64            |
| 3400   | 2-п     | —                    | —    | —            | —          | 0,08      | 0,44                 | —               |
|  | 2-э     | —                    | —    | —            | —          | 0,08      | 0,41                 | —               |

Таблица 8. Коэффициенты, рассчитанные по данным газожидкостной хроматографии алкановых углеводородов

| Коэффициент                                 | Образец |      |
|---|---------|------|
|   | 2-и     | 2-э  |
| $KH$  | 1,51    | 1,44 |
| $\frac{i-19}{i-20}$                         | 7,28    | 6,21 |
| $\frac{i-19}{n-17}$                         | 2,12    | 2,03 |
| $\frac{i-20}{n-18}$                         | 0,30    | 0,34 |
| $\frac{i-19 + i-20}{n-17 + n-18}$           | 1,23    | 1,21 |
| $\frac{\Sigma n-22 - n-26}{\Sigma n-алкан}$ | 0,86    | 0,83 |
| $\frac{\Sigma n-17 - n-20}{\Sigma n-алкан}$ | 0,30    | 0,33 |

Таблица 9. Химическая характеристика керогенов из образцов 2-и

| Параметр   | Образец |       |
|--|---------|-------|
|  | 2-и     | 2-э   |
| Содержание, %                                    |         |       |
| W <sup>a</sup>                                   | 2,26    | 3,22  |
| A <sup>c</sup>                                   | 19,51   | 15,62 |
| S <sup>c</sup> <sub>общ</sub>                    | 0,41    | —     |
| Элементный состав, %                             |         |       |
| C  | 79,25   | 80,57 |
| H  | 5,35    | 4,51  |
| ΣNSO   | 15,40   | 14,92 |
| H/C (ат.)  | 0,80    | 0,67  |
| Содержание кислорода в функциональных группах, % |         |       |
| O <sub>COOH</sub>                                | 2,12    | 1,65  |
| O <sub>OH</sub>                                  | 5,87    | 1,19  |
| O <sub>CO</sub>                                  | 0,49    | Отс.  |

под воздействием механического поля произошли преобразования, в результате которых снизилось содержание ароматических структур ( $1610 \text{ см}^{-1}$ ), в том числе замещенной ( $880, 820$  и  $750 \text{ см}^{-1}$ ) и конденсированной ( $1040 \text{ см}^{-1}$ ) ароматики, возросла роль  $\text{CH}_2$ -групп, входящих в алифатические и нафтенновые структуры ( $2930 \text{ см}^{-1}$ ), в меньшей степени возросла интенсивность полосы  $2860 \text{ см}^{-1}$  (валентные связи  $\text{CH}_1$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ); при постоянстве интенсивности полосы  $720 \text{ см}^{-1}$  несколько уменьшилась роль конечных метильных групп  $\text{CH}_3$  ( $1378 \text{ см}^{-1}$ ). Эти данные свидетельствуют о том, что ХБ по сравнению с контрольным пополнился преимущественно нафтенновыми структурами.

В битумоиде наблюдалось снижение интенсивности полос, относящихся к карбоксилсодержащим группам ( $950, 1420, 3600-3200 \text{ см}^{-1}$ ).

Сдвиги, зафиксированные в СББ, выражены в меньшей степени, чем в ХБ и свидетельствуют об увеличении в них роли замещенной ароматики ( $750 \text{ см}^{-1}$ ) и ароматических связей ( $3050 \text{ см}^{-1}$ ). Полоса поглощения длинных алифатических цепочек ( $720 \text{ см}^{-1}$ ) практически отсутствует в обоих образцах серии.

В масляной фракции, выделенной из образца 2-э, зафиксированы незначительные сдвиги по всем основным полосам (табл. 7).

Основные полосы поглощения асфальтово-смолистых компонентов свидетельствуют об увеличении в составе бензольных смол и асфальтенов роли групп, относящихся к алифатическим и нафтенновым структурам ( $2930$  и  $2860 \text{ см}^{-1}$ ). Во всех фракциях снизилась роль концевых метильных групп ( $1378 \text{ см}^{-1}$ ). В составе бензольных смол существенно уменьшилось содержание  $\text{C}=\text{O}$  групп ( $1700$  и  $1740 \text{ см}^{-1}$ ).

При изучении распределения *n*-алканов по числу углеродных атомов в молекуле установлено, что в составе *n*-алканов существенных изменений не произошло, лишь несколько возросла роль низкомолекулярных структур, уменьшился коэффициент нечетности (рис. 6, табл. 8).

Важным результатом экспериментов серии 2 следует считать существенные преобразования, которые произошли под действием упругих деформаций в структуре керогена. В керогене возросло содержание углерода (с 79,25 до 80,57%), снизилось — водорода

Т а б л и ц а 10. Состав газа и скорость его выделения в опытах серии 2 (расчеты на 100 г ОВ)

| Параметр   | 2-я  | 2-я                              |
|--|------|----------------------------------|
| <i>P</i> , МПа   | —    | 0,7                              |
| <i>t</i> , °С  | 20   | 20                               |
| <i>f</i> , Гц  | —    | 30                               |
| <i>S</i> , мкм   | —    | 4,0                              |
| <i>τ</i> , ч   | 400  | 400                              |
| Объем свободно выделившегося газа, мл                                | Отс. | 78,8                             |
| Состав газовой фазы *)   |      |                                  |
| СН <sub>4</sub>  | Отс. | $\frac{\text{Сл.} - 0,88}{0,30}$ |
| С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>  | »    | $\frac{\text{Сл.} - 0,1}{0,05}$  |
| С <sub>2</sub> Н <sub>8</sub>  | »    | $\frac{0,03 - 0,06}{0,05}$       |
| С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> <sup>(<math>\frac{i}{n}</math>)</sup> | »    | $\frac{0,01}{0,02}$              |
| СО <sub>2</sub>  | »    | $\frac{0,33 - 1,97}{0,94}$       |
| Н <sub>2</sub>   | »    | $\frac{12,44 - 52,1}{38,82}$     |
| Ν <sub>2</sub>   | »    | $\frac{39,43 - 71,3}{49,22}$     |
| О <sub>2</sub>   | »    | $\frac{4,83 - 16,26}{10,60}$     |
| Суммарный объем УВ, мл   | 0    | 0,3                              |
| Скорость выделения УВ, мл/ч  | 0    | $8,3 \cdot 10^{-4}$              |
| Скорость образования свободно выделившегося газа, мл/ч               | 0    | 0,2                              |

\*) Числитель — пределы изменения содержания компонента, знаменатель — среднее значение.

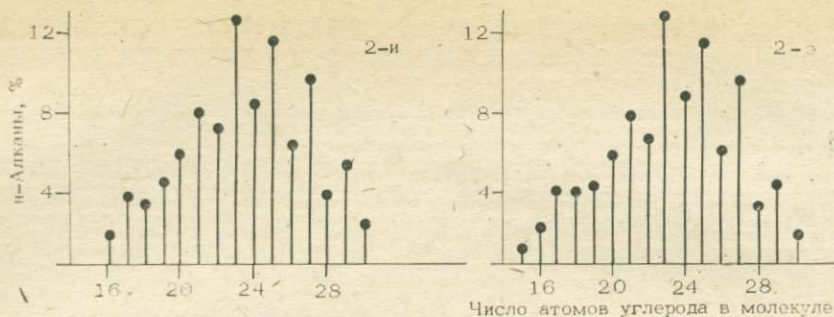


Рис. 6. Относительное распределение *n*-алканов, выделенных из углей Оленекского месторождения (серия 2).

(с 5,35 до 4,51%) и гетероатомов. Кероген потерял более 22% карбоксильных групп, более 80% — фенольных гидроксидов и полностью — группы карбонильной функции (табл. 9). По данным ИК-спектроскопии в керогене образца 2-э возросла роль замещенной ароматики ( $750\text{ см}^{-1}$ ) при снижении интенсивности полосы  $1610\text{ см}^{-1}$  и снизилось содержание  $\text{C}=\text{O}$  групп ( $1740\text{ см}^{-1}$ ).

В ходе опыта 2-э выделялись газообразные компоненты, общий объем которых за 400 ч составил 78,8 мл/100 г ОВ. Всего отобрано и проанализировано 6 проб газа. Первая из них, полученная через 48 ч от начала опыта, содержала только  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Углеводородные газы (метан и его гомологи до  $\text{C}_4$  включительно) обнаружены в газе, выделившемся после 108-го часа опыта, и во всех последующих пробах, отобранных на более поздних стадиях эксперимента. В табл. 10 приведены интервалы изменения процентного содержания компонентов по всем проанализированным пробам газа и результаты их усредненных анализов. Суммарный объем выделившихся углеводородных газов в опыте 2-э составил 0,3/100 г ОВ; в их составе преобладал метан (до 66% на сумму углеводородов). Средняя скорость генерации углеводородных газов  $8,3 \cdot 10^{-4}$  мл/100 г ОВ · ч.

В опыте 2-и свободно выделившийся газ отсутствовал.

Серия 3. Эксперименты этой серии проводились на гумусовом угле с примесью липтобиолитовых компонентов, отобранном из нижнемеловых отложений Сыгы-Бастахского месторождения. Уголь относился к  $\text{B}_1$  ( $\text{ПК}_1$ ) стадии катагенеза (показатель преломления витринита  $\approx 1,702$ ).

Опыты проводились в стальных камерах. Соотношение угля и песка в образцах 3:8 (объемных). В опытах использовалась вода с  $\text{pH} \approx 6,5$  и минерализацией 30 мг/л. Вакуумная дегазация камер проводилась при  $20^\circ\text{C}$ . Серия состояла из двух экспериментов, условия которых приведены ниже.

| Образец | $t$ , °C | $P$ , МПа | $f$ , Гц | $S$ , мкм | $\tau$ , ч |
|---------|----------|-----------|----------|-----------|------------|
| 3-и     | 20       | —         | —        | —         | 193        |
| 3-э     | 20       | 0,6       | 1,2/30   | 4,0       | 160/193    |

Таблица 11. Химическая характеристика битумоидов из образцов серии 3

| Параметр                  | 3-п   | 3-э   |
|---------------------------|-------|-------|
| Выход ХБ на ОВ, %         | 7,48  | 7,16  |
| Выход СББ на ОВ, %        | 5,08  | 4,47  |
| Элементный состав ХБ, %   |       |       |
| С                         | 83,29 | 80,34 |
| Н                         | 11,64 | 10,43 |
| $\Sigma$ NSO              | 5,07  | 9,23  |
| Н/с (ат.)                 | 1,66  | 1,55  |
| Компонентный состав ХБ, % |       |       |
| масла                     | 2,94  | 21,24 |
| см. бенз.                 | 3,00  | 10,64 |
| см. спиртобенз.           | 45,78 | 31,12 |
| асфальтены                | 48,11 | 37,00 |
| Отношения                 |       |       |
| масла                     |       |       |
| асфальтены                | 0,06  | 0,57  |
| масла                     |       |       |
| см. спиртобенз.           | 0,06  | 0,68  |
| см. спиртобенз.           |       |       |
| асфальтены                | 0,95  | 0,84  |
| Элементный состав СББ, %  |       |       |
| С                         | 70,13 | 68,48 |
| Н                         | 7,00  | 7,14  |
| $\Sigma$ NSO              | 22,87 | 24,38 |
| Н/С (ат.)                 | 1,19  | 1,24  |

Экстракция битумоидов после завершения опытов проводилась без предварительного разделения минеральной и органической фракций образцов. Выход как ХБ, так и СББ в расчете на ОВ угля в образце 3-э снизился по сравнению с образцом 3-п. В элементном составе ХБ образца 3-э снизилось содержание углерода, водорода и возросло содержание гетероатомов (табл. 11). Хроматографическое разделение ХБ на компоненты показало, что в его составе весьма существенно возросло содержание масляной фракции (с 2,94 до 21,24%) и, в меньшей степени, бензольных смол при значительном снижении содержания наиболее высокомолекулярных гетеросоединений, входящих во фракции асфальтенов и спиртобензольных смол (см. табл. 11). При указанном элементном составе можно предполагать, что в маслах увеличилась концентрация ароматических соединений, и кроме того, в них, очевидно, содержится примесь петролейно-эфирных смол.

По данным ИК-спектроскопии (табл. 12) в составе ХБ образца 3-э по сравнению с образцом 3-п возросла роль ароматических структур ( $1610 \text{ см}^{-1}$ ) при снижении роли замещенной ароматики ( $750, 820 \text{ см}^{-1}$ ) увеличивалась роль соединений, содержащих  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  группы ( $1170, 1720 \text{ см}^{-1}$ ), и несколько снизилось содержание алифатических соединений ( $2930 \text{ см}^{-1}$ ) при увеличении роли длинных алифатических цепочек ( $720 \text{ см}^{-1}$ ). В структуре СББ

Т а б л и ц а 12. Характеристика химической структуры растворимых компонентов и керогена угля серии 3 по данным ИКС

| Характеристическая частота, см <sup>-1</sup> | Образец | Оптическая плотность |      |         |            |                  |            |
|--|---------|----------------------|------|---------|------------|------------------|------------|
|  |         | ХБ                   | СББ  | Кероген | Фракции ХБ |                  |            |
|  |         |                      |      |         | см. бенз.  | см. спир-тобенз. | асфальтены |
| 720  | 3-п     | 0,13                 | 0,03 | —       | 0,49       | 0,18             | 0,24       |
|  | 3-э     | 0,18                 | 0,03 | —       | 0,20       | 0,14             | 0,04       |
| 750  | 3-п     | 0,16                 | 0,10 | 0,14    | 0,07       | 0,02             | 0,23       |
|  | 3-э     | 0,11                 | 0,10 | 0,14    | 0,40       | 0,09             | 0,83       |
| 1378   | 3-п     | 0,82                 | 0,88 | 1,01    | 0,34       | 0,85             | 0,82       |
|  | 3-э     | 0,86                 | 0,91 | 1,00    | 0,60       | 0,84             | 0,84       |
| 1610   | 3-п     | 0,39                 | 1,18 | 1,58    | 0,08       | 0,33             | 0,50       |
|  | 3-э     | 0,47                 | 1,13 | 1,56    | 0,59       | 0,46             | 1,00       |
| 1700   | 3-п     | 1,35                 | 1,36 | —       | 0,53       | 1,48             | 1,39       |
|  | 3-э     | 1,42                 | 1,29 | —       | 1,45       | 1,48             | 0,83       |
| 1740   | 3-п     | Пл.                  | 1,42 | 0,93    | 0,80       | 1,13             | 1,18       |
|  | 3-э     | »                    | 1,41 | 0,91    | 0,20       | 1,04             | 0,51       |
| 2860   | 3-п     | 2,55                 | 0,95 | 0,65    | 3,20       | 2,41             | 2,51       |
|  | 3-э     | 1,64                 | 0,75 | 0,66    | 2,15       | 2,27             | 0,67       |
| 2930   | 3-п     | > 3                  | 1,49 | 0,86    | 4,16       | 3,02             | 3,00       |
|  | 3-э     | 2,22                 | 1,32 | 0,87    | 3,35       | 3,09             | 1,18       |
| 3050   | 3-п     | —                    | Пл.  | —       | —          | Пл.              | —          |
|  | 3-э     | —                    | »    | —       | 0,27       | »                | 0,36       |
| 3400   | 3-п     | 0,30                 | 0,67 | 0,85    | 0,10       | 0,42             | 0,47       |
|  | 3-э     | 0,39                 | 0,55 | 0,82    | 0,10       | 0,36             | 0,20       |

Т а б л и ц а 13. Химическая характеристика керогенов из образцов серии 3

| Параметр   | 3-п   | 3-э   |
|--|-------|-------|
| Содержание, %                                    |       |       |
| W <sup>a</sup>                                   | 4,58  | 4,97  |
| A <sup>c</sup>                                   | 9,19  | 9,44  |
| S <sup>c</sup> <sub>общ</sub>                    | 0,30  | 0,27  |
| Элементный состав, %                             |       |       |
| C  | 66,68 | 70,85 |
| H  | 5,02  | 5,22  |
| ΣNSO   | 29,30 | 23,93 |
| H/C (ат.)  | 0,90  | 0,90  |
| Содержание кислорода в функциональных группах, % |       |       |
| O <sub>COOH</sub>                                | 1,62  | 1,37  |
| O <sub>OH</sub>                                  | 9,84  | 9,72  |
| C <sub>CO</sub>                                  | 1,79  | 1,79  |

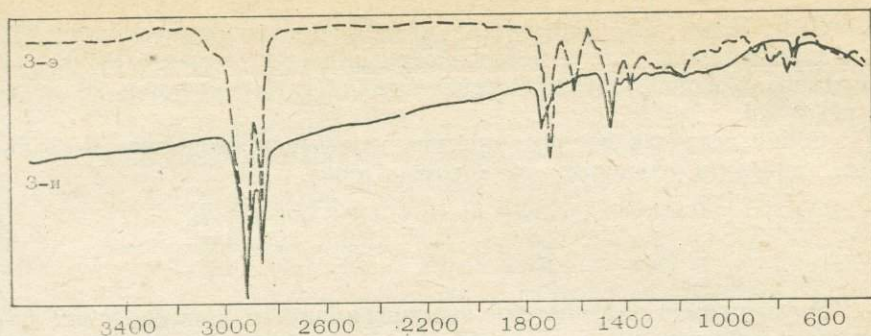


Рис. 7. Инфракрасные спектры бензольных смол образцов серии 3.

в отличие от ХБ наблюдалось небольшое уменьшение интенсивности полосы поглощения ароматических структур и кислородных групп. Заметно возросло содержание  $\text{CH}_3$  групп ( $1378 \text{ см}^{-1}$ ).

В асфальтово-смолистых компонентах, выделенных из ХБ, значительно возросла роль ароматических структур и снизилась, особенно в бензольных смолах, роль длинных алифатических цепочек, алифатических и алициклических  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  группировок. В этих компонентах произошло перераспределение кислородсодержащих групп различной принадлежности (см. табл. 12; рис. 7, 8).

Под воздействием упругих деформаций в структуре керогена произошли изменения, характерные для процессов катагенеза: возросло содержание углерода и снизилось — гетероатомов, несколько уменьшилось содержание карбоксильных групп (табл. 13). Такие же небольшие изменения в структуре керогена зафиксированы ИК-спектрами (табл. 12).

В опыте 3-э газообразование при  $20^\circ \text{C}$  наблюдалось только при увеличении частоты деформации с 1,2 до 30 Гц. За 193 ч в этих условиях выделилось 56,0 мл газа (в расчете на 100 г ОВ). В газе, кроме азота и кислорода, обнаружен только углекислый газ.

Серия 5. В эксперименты этой серии был взят кемеровский гумусовый уголь со значительной примесью лейптинитовых компонентов. Уголь относился к Д стадии ( $\text{MK}_1$ -градации) катагенеза:

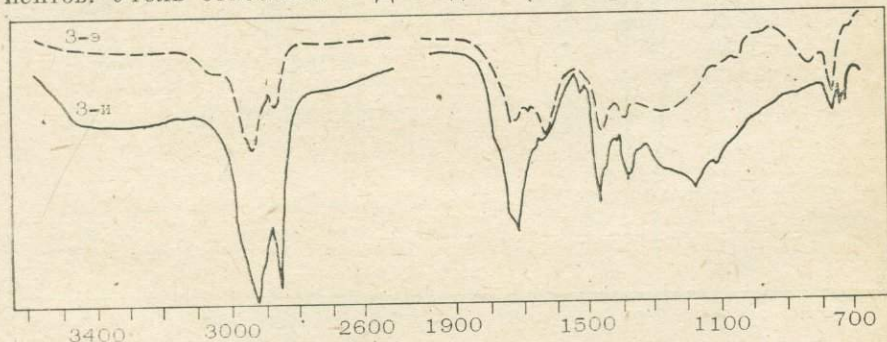


Рис. 8. Инфракрасные спектры асфальтенов образцов серии 3.

C = 81,0; H = 7,42%, показатель преломления витринита  $N_D = 1,732$ .

Соотношение угля и песка в образцах 1:1 (объемных). В экспериментах использовалась пресная вода (минерализация 29 мг/л) с  $pH \approx 6,5$ .

Серия состояла из двух опытов, которые проводились в стальных камерах в условиях, приведенных ниже.

| Образец | $t, ^\circ\text{C}$ | $P, \text{МПа}$ | $f, \text{Гц}$ | $S, \text{мкм}$ | $\tau, \text{ч}$ |
|---------|---------------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|
| 5-и     | 20                  | —               | —              | —               | 193              |
| 5-э     | 20                  | 0,6             | 30             | 4,0             | 193              |

В результате воздействия знакопеременных динамических нагрузок с частотой 30 Гц в образце 5-э по сравнению с контрольным образцом 5-и снизился выход растворимых компонентов (ХБ и СББ) и значительно изменился их состав, свидетельствующий о существенном преобразовании ОБ угля.

По данным элементного анализа в составе ХБ возросло содержание углерода, снизилось — водорода и резко упало — гетероатомов (см. табл. 14). СББ образца 5-э более окисленный по сравнению с контрольным. В составе ХБ возросло содержание масляной фракции (с 12,85 до 22,54%); снизилось содержание асфальтенов (с 45,91 до 40,84%) и спиртобензольных смол (с 32,49 до 23,48%).

Изменился групповой состав углеводов, выделенных из образца 5-э по сравнению с углеводородами образца 5-и. В нем уменьшилось содержание метанонафтовых структур и возросло — ароматических за счет значительного увеличения концентрации полициклической ароматики (Ar—III) при снижении концентрации легкой моноклической ароматики (Ar—I), что привело к снижению коэффициента алифатичности (табл. 15).

Эти результаты хорошо согласуются с данными ИК-спектроскопии масляных фракций (табл. 16, рис. 9), в соответствии с которыми

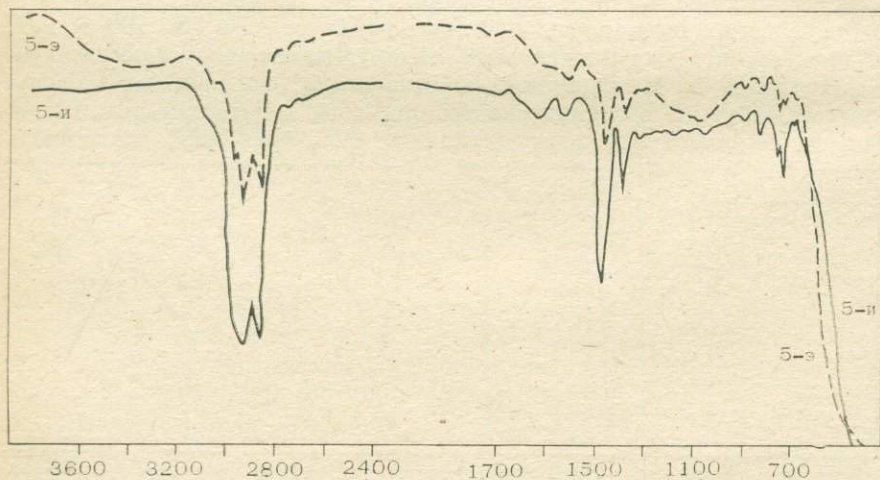


Рис. 9. Инфракрасные спектры масляных фракций образцов серии 5.

Т а б л и ц а 14. Химическая характеристика битумоидов из образцов серии 5

| Параметр                  | 5-и   | 5-э                |
|---------------------------|-------|--------------------|
| Выход ХБ на ОВ, %         | 1,40  | 0,57 <sup>*)</sup> |
| Выход СББ на ОВ, %        | 2,19  | 1,46               |
| Элементный состав ХБ, %   |       |                    |
| С                         | 81,29 | 88,65              |
| Н                         | 8,19  | 7,74               |
| ΣNSO                      | 10,51 | 1,61               |
| Н/С (ат.)                 | 1,20  | 1,04               |
| Компонентный состав ХБ, % |       |                    |
| масла                     | 12,85 | 22,54              |
| см. бенз.                 | 8,75  | 13,75              |
| см. спиртобенз.           | 32,49 | 23,48              |
| асфальтены                | 45,91 | 40,84              |
| Отношения                 |       |                    |
| масла                     |       |                    |
| асфальтены                | 0,28  | 0,55               |
| масла                     |       |                    |
| см. спиртобенз.           | 0,40  | 0,96               |
| см. спиртобенз.           |       |                    |
| асфальтены                | 0,71  | 0,56               |
| Элементный состав СББ, %  |       |                    |
| С                         | 75,47 | 65,18              |
| Н                         | 7,33  | 5,68               |
| ΣNSO                      | 17,20 | 29,14              |
| Н/С (ат.)                 | 1,16  | 1,04               |

<sup>\*)</sup> Часть битумоида потеряна.

Т а б л и ц а 15. Групповой состав углеводородов и их содержание в хлороформенных битумоидах образцов серии 5

| Содержание, %                                      | Образец |       |
|--|---------|-------|
|  | 5-и     | 5-э   |
| В ХБ: фр. масел                                    | 12,85   | 22,54 |
| Во фр. масел: Ме — Н                               | 40,48   | 27,27 |
| Аг — I   | 19,04   | 11,37 |
| Аг — III   | 4,77    | 18,18 |
| ΣАг  | 23,81   | 29,55 |
| Смолы петролейно-эфирные                           | 35,71   | 43,18 |
| В углеводородной фр.: Ме — Н                       | 62,96   | 47,99 |
| Аг — I   | 29,62   | 20,01 |
| Аг — III   | 7,42    | 32,00 |
| ΣАг  | 37,04   | 52,01 |
| В ХБ: углеводороды из них:                         | 8,26    | 12,81 |
| Ме — Н   | 5,26    | 6,15  |
| ΣАг  | 3,06    | 6,66  |
| Отношение $\frac{\text{Ме — Н}}{\Sigma \text{Аг}}$ | 1,70    | 0,92  |

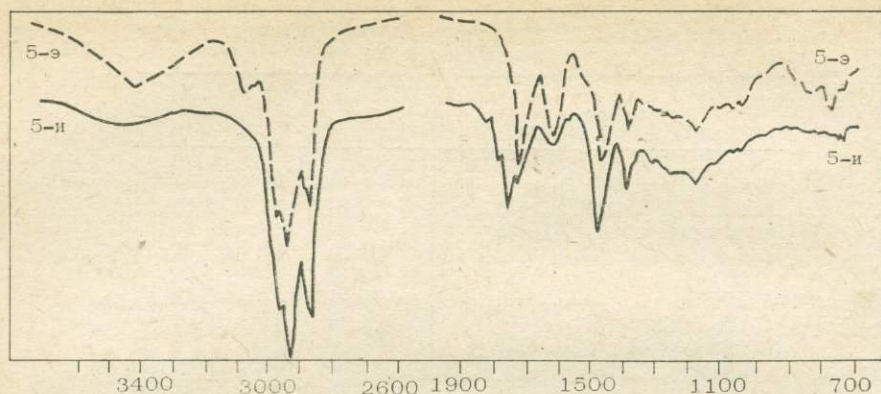


Рис. 10. Инфракрасные спектры бензолных смол образцов серии 5.

мв в образце 5-э возросла роль ароматических структур ( $750$ ,  $1610$ ,  $3050$   $\text{см}^{-1}$ ), в том числе конденсированных ( $1040$   $\text{см}^{-1}$ ), и уменьшилась интенсивность полос поглощения, связанных с алифатическими соединениями ( $1378$ ,  $2860$  и  $2930$   $\text{см}^{-1}$ ).

Наложение механического поля привело к значительному изменению структурных характеристик асфальто-смолистых компонентов ХБ. По данным ИКС в их составе увеличилась, подобно маслам, концентрация ароматических структур, снизилась роль алифатических цепочек и  $\text{CH}_2$  групп; наблюдалось интенсивное перераспределение кислородсодержащих группировок в самих фракциях и между ними (см. табл. 16; рис. 10–12).

В СББ (ХБ не был снят) возросло содержание ароматических структур различных типов замещения ( $750$ ,  $815$ ,  $875$   $\text{см}^{-1}$ ) и конденсированной ароматики ( $1040$   $\text{см}^{-1}$ ). Несколько возросла роль насыщенных СН связей ( $2860$   $\text{см}^{-1}$ ) на фоне снижения содержания метиленовых структур ( $2930$   $\text{см}^{-1}$ ) (см. табл. 16; рис. 13). В СББ, кроме того, уменьшилось содержание С=О групп различной

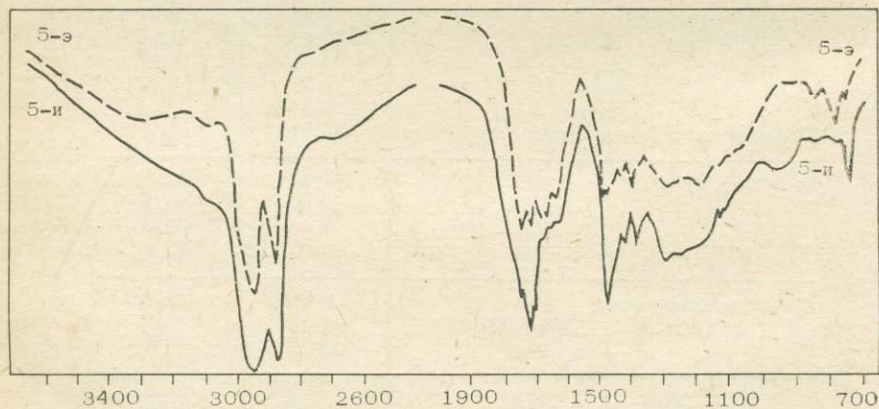


Рис. 11. Инфракрасные спектры спиртобензолных смол образцов серии 5.

Таблица 16. Характеристика химической структуры растворимых компонентов и керогена угля серии 5 по данным ИКС

| Характеристическая частота, см <sup>-1</sup> | Образец | Оптическая плотность |         |            |           |                  |            |
|--|---------|----------------------|---------|------------|-----------|------------------|------------|
|  |         | СББ                  | Кероген | Фракции ХБ |           |                  |            |
|  |         |                      |         | масла      | см. бенз. | см. спир-тобенз. | асфальтены |
| 720  | 5-п     | 0,05                 | 0,24    | 0,37       | 0,13      | 0,27             | 0,08       |
|  | 5-э     | 0,03                 | Сл.     | 0,22       | 0,05      | 0,16             | 0,06       |
| 750  | 5-п     | 0,41                 | 0,26    | 0,22       | 0,04      | 0,09             | 0,18       |
|  | 5-э     | 0,36                 | 0,46    | 0,31       | 0,29      | 0,32             | 0,22       |
| 1040   | 5-п     | 0,37                 | 0,37    | 0,17       | 0,19      | 0,14             | 0,32       |
|  | 5-э     | 0,47                 | 0,71    | 0,53       | 0,23      | 0,45             | 0,31       |
| 1378   | 5-п     | 0,80                 | 0,79    | 0,67       | 0,56      | 0,53             | 0,83       |
|  | 5-э     | 0,81                 | 0,86    | 0,65       | 0,62      | 0,84             | 0,86       |
| 1610   | 5-п     | 1,08                 | 0,97    | 0,17       | 0,22      | 0,41             | 0,98       |
|  | 5-э     | 1,20                 | 1,08    | 0,40       | 0,69      | 0,06             | 1,08       |
| 1700   | 5-п     | 1,22                 | 0,56    | 0,20       | 0,51      | 1,51             | 0,94       |
|  | 5-э     | 0,93                 | Сл.     | 0,18       | 1,17      | 1,16             | 1,01       |
| 1740   | 5-п     | 1,27                 | —       | —          | 0,79      | 0,86             | 0,89       |
|  | 5-э     | 0,87                 | —       | —          | 0,35      | 1,21             | 0,85       |
| 2860   | 5-п     | 0,69                 | 0,82    | 0,94       | 0,71      | 0,78             | 0,62       |
|  | 5-э     | 0,77                 | 0,96    | 0,84       | 0,63      | 0,63             | 0,68       |
| 2930   | 5-п     | 1,46                 | 1,22    | 1,36       | 1,41      | 1,29             | 1,62       |
|  | 5-э     | 1,29                 | 1,04    | 1,19       | 1,59      | 1,58             | 1,47       |
| 3050   | 5-п     | —                    | 0,32    | 0,10       | 0,03      | 0,09             | 0,20       |
|  | 5-э     | —                    | 0,72    | 0,32       | 0,20      | 0,22             | 0,38       |
| 3400   | 5-п     | 0,40                 | 0,34    | 0,03       | 0,04      | 0,12             | 0,20       |
|  | 5-э     | 0,49                 | 0,61    | 0,25       | 0,16      | 0,08             | 0,62       |

Таблица 17. Характеристика керогенов из опытов серии 5

| Параметр   | Образец |       |
|--|---------|-------|
|  | 5-п     | 5-э   |
| Содержание, %  |         |       |
| W <sup>a</sup>   | 5,45    | 3,10  |
| A <sup>c</sup>   | 7,09    | 4,02  |
| S <sub>общ</sub> <sup>c</sup>                            | 0,47    | 0,49  |
| Элементный состав, %                                     |         |       |
| C  | 80,93   | 86,55 |
| H  | 7,04    | 5,59  |
| ΣNSO   | 12,03   | 7,86  |
| H/C (ат.)  | 1,14    | 0,77  |
| Содержание кислорода в функциональных группах, %         |         |       |
| O <sub>COOH</sub>  | 0,10    | Отс.  |
| O <sub>OH</sub>  | 4,32    | 0,45  |
| O <sub>CO</sub>  | 1,55    | 0,49  |
| Показатель преломления витринита (N <sub>B</sub> )       | 1,732   | 1,817 |
| Количество парамагнитных центров 10 <sup>-17</sup> КИЦ/г | 13,7    | 108,0 |
| Стадия катагенеза  | Д       | Ж     |

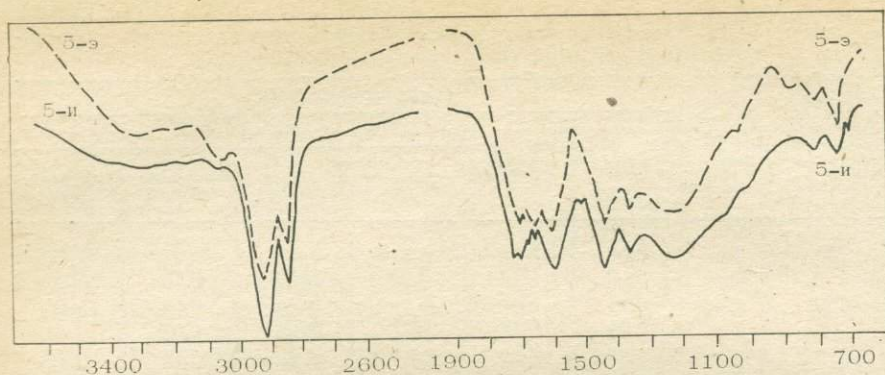


Рис. 12. Инфракрасные спектры асфальтенов образцов серии 5.

природы ( $1700$  и  $1740$   $\text{см}^{-1}$ ; алифатические и ароматические эфиры, кислоты, кетоны, но возросла роль ОН групп — фенольных, спиртовых ( $3400$   $\text{см}^{-1}$ ).

Изучение распределения *n*-алканов показало, что под воздействием упругих деформаций максимум на кривой распределения сместился в сторону меньших молекулярных масс (рис. 14). В *n*-алканах возросла роль молекул с четным числом атомов углерода: *КН* снизился с  $1,34$  до  $0,98$ .

Под воздействием упругих деформаций глубоко преобразовалась структура керогена. В элементном составе керогена значительно увеличилось содержание углерода (с  $80,93$  до  $86,55\%$ ), снизилось — водорода (с  $7,04$  до  $5,59\%$ ) и гетероатомов (с  $12,03$  до  $7,85\%$ ). Уменьшилась величина Н/С (ат.) (табл. 17). Эти результаты свидетельствуют об интенсивной карбонизации угля в ходе

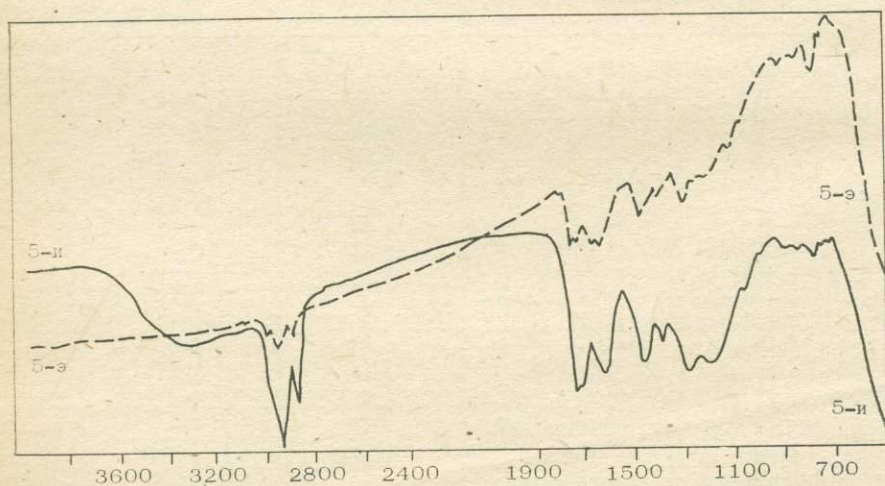


Рис. 13. Инфракрасные спектры спиртобензольных битумоидов образцов серии 5.

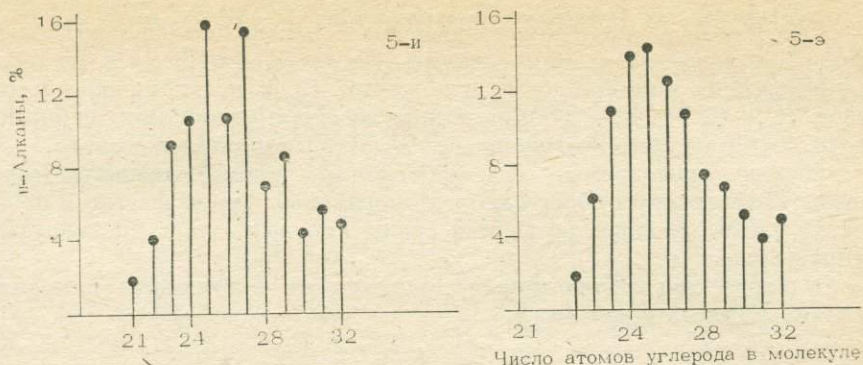


Рис. 14. Относительное распределение *n*-алканов, выделенных из Кемеровского угля (серия 5).

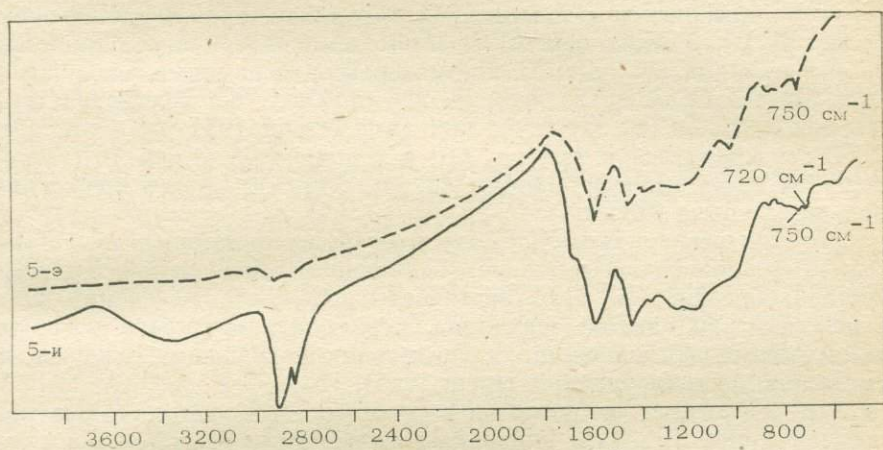


Рис. 15. Инфракрасные спектры керогенов образцов серии 5.

эксперимента. Процессы карбонизации сопровождалась потерей керогеном соответствующего количества периферийных кислородсодержащих групп: в нем полностью исчезли карбоксильные группы, кислород гидроксильной функции уменьшился более чем на 90%, потеря карбонильного кислорода составила более 30%.

По данным ИК-спектроскопии (см. табл. 16; рис. 15) в керогене существенно возросла роль ароматических структур, в том числе конденсированной ароматики (750, 1040, 1610  $\text{см}^{-1}$ ), и снизилась интенсивность полосы поглощения алифатических и нафтеновых  $\text{CH}_2$  групп (2930  $\text{см}^{-1}$ ).

Показатель преломления витринита в образце 5-э возрос до 1,817.

В структуре керогена примерно в 8 раз увеличилось количество парамагнитных центров (табл. 17). Произошло преобразование угля Д стадии катагенеза в уголь Ж стадии (МК<sub>1</sub> в МК<sub>2</sub>).

Серия 6. В экспериментах серии 6 использовался гумусовый уголь Кангаласского месторождения (Якутия), отобранный из пласта «Верхний» нижнемеловых отложений. Судя по элементному составу (С — 69,38, Н — 5,80%) и показателю преломления витринита ( $N_D = 1,700$ ), уголь относился к  $B_2$  (ПК<sub>2</sub>) стадии катагенеза.

Опыты проводились без добавления кварц-полевошпатового песка. Естественное содержание минеральной части в угле (зольность) 9,96%. В качестве водной среды использовалась дистиллированная вода.

В серии три эксперимента, проведенные в стальных камерах, условия которых даны ниже.

| Образец | $t$ , °С | $P$ , МПа | $f$ , Гц | $S$ , мкм | $\tau$ , ч |
|---------|----------|-----------|----------|-----------|------------|
| 6-и     | 20       | —         | —        | —         | 1170       |
| 7-э     | 20/70    | 0,7       | 1        | 4,0       | 684/270    |
| 8-э     | 20/70    | 0,7       | 1        | 4,0       | 984/110+74 |

Опыт 7-э проводился в течение 684 ч с наложением механических полей (1 Гц, 4 мкм) при 20°C, затем температура в реакционной камере поднималась до 70°C, при которой эксперимент продолжался еще 270 ч (общая сумма времени 954 ч). Опыт 8-э начинался также при 20°C, но без механических воздействий (984 ч), затем при 70°C выдерживался в течение 110 ч и только 74 ч при 70°C подвергался упругим деформациям (1 Гц, 4 мкм). Общая продолжительность опыта 1168 ч.

В этих экспериментах в силу небольших динамических нагрузок и, возможно, значительного снижения минеральной части в составе образцов ОБ угля претерпело небольшие изменения. Это выявилось при анализе керогенов, в элементном составе которых лишь намечалась тенденция к увеличению содержания углерода и снижению функциональных групп (табл. 18).

Эти результаты согласуются с данными ИК-спектроскопии керогенов (табл. 19). Под влиянием динамических нагрузок (и температуры) в керогенах несколько снизилась роль кислородсодержащих групп (1180, 1120, 1720, 3400  $\text{см}^{-1}$ ). Кроме того, параллельно росту содержания ароматических структур (750 и 1610  $\text{см}^{-1}$ ) в керогенах увеличилась роль насыщенных СН связей (2860 и 2930  $\text{см}^{-1}$ ), принадлежащих, возможно, нафтеновым соединениям (см. табл. 19).

Более существенны сдвиги в битумоидных компонентах. В элементном составе ХБ образцов 7-э и 8-э снизилось содержание углерода и возросло — гетероатомов. В компонентном составе ХБ произошло количественное перераспределение асфальтенов и спиртобензольных смол при сохранившемся содержании масел. Элементный состав СББ этих образцов приобрел более восстановленный характер — в нем возросло содержание углерода и водорода, снизилось — гетероатомов. Возросло отношение Н/С атомное (табл. 20).

Данные ИК-спектроскопии также фиксируют похисление ХБ. В них наблюдается отщепление алифатических цепочек (720  $\text{см}^{-1}$ ) и снижение роли насыщенных СН связей (2860, 2930  $\text{см}^{-1}$ ), что

Т а б л и ц а 18. Характеристика керогенов из образцов серии 6

| Параметр   | Образец |       |       |
|--|---------|-------|-------|
|  | 6-и     | 7-э   | 8-э   |
| Содержание, %  |         |       |       |
| W <sup>a</sup>   | 6,19    | 7,02  | 7,90  |
| A <sup>c</sup>   | 9,98    | 10,03 | 9,95  |
| Элементный состав, %                                     |         |       |       |
| C  | 69,01   | 69,61 | 70,94 |
| H  | 5,69    | 5,94  | 5,79  |
| ΣNSO   | 23,30   | 24,45 | 23,27 |
| H/C (ат.)  | 0,98    | 1,02  | 0,97  |
| Содержание кислорода в функциональных группах, %         |         |       |       |
| O <sub>COOH</sub>  | 1,25    | 1,48  | 1,20  |
| O <sub>OH</sub>  | 10,10   | 9,30  | 9,62  |
| Показатель преломления витринита (N <sub>v</sub> )       | 1,700   | 1,708 | 1,712 |
| Количество парамагнитных центров 10 <sup>-17</sup> КИЦ/г | 11,7    | 11,7  | 3,5   |

Т а б л и ц а 19. Характеристика химической структуры растворимых компонентов и керогена угля серии 6 по данным ИКС

| Характеристическая частота, см <sup>-1</sup> | Образец | Оптическая плотность |      |         |            |           |                 |            |
|--|---------|----------------------|------|---------|------------|-----------|-----------------|------------|
|  |         | ХБ                   | СБВ  | Кероген | Фракции ХБ |           |                 |            |
|  |         |                      |      |         | масла      | см. бенз. | см. спиртобенз. | асфальтены |
| 720  | 6-и     | 0,29                 | 0,03 | —       | 0,35       | —         | 0,29            | 0,33       |
|  | 8-э     | 0,28                 | 0,06 | —       | 0,34       | —         | 0,22            | 0,07       |
| 750  | 6-и     | 0,03                 | 0,07 | 0,10    | 0,37       | 0,03      | 0,14            | 0,08       |
|  | 8-э     | 0,05                 | 0,11 | 0,11    | 0,31       | 0,10      | 0,08            | 0,07       |
| 950  | 6-и     | 0,17                 | —    | —       | —          | 0,14      | 0,14            | 0,15       |
|  | 8-э     | 0,21                 | —    | —       | —          | 0,16      | 0,16            | 0,24       |
| 1180   | 6-и     | 0,55                 | 1,21 | 0,87    | 0,46       | 0,30      | 0,48            | 0,61       |
|  | 8-э     | 0,61                 | 1,25 | 0,81    | 0,29       | 0,46      | 0,78            | 1,00       |
| 1280   | 6-и     | 0,60                 | 1,22 | 0,99    | 0,37       | 0,30      | 0,53            | 0,70       |
|  | 8-э     | 0,65                 | 1,22 | 0,95    | 0,26       | 0,35      | 0,82            | 0,99       |
| 1378   | 6-и     | 0,61                 | 1,08 | 0,98    | 0,84       | 0,55      | 0,61            | 0,63       |
|  | 8-э     | 0,66                 | 1,08 | 0,98    | 0,67       | 0,55      | 0,70            | 0,90       |
| 1610   | 6-и     | 0,49                 | 1,08 | 1,45    | 0,25       | 0,13      | 0,29            | 0,62       |
|  | 8-э     | 0,45                 | 1,08 | 1,49    | 0,15       | 0,12      | 0,49            | 0,88       |
| 1720   | 6-и     | 1,54                 | 1,21 | 0,95    | 0,28       | 1,03      | 1,63            | 1,46       |
|  | 8-э     | 1,43                 | 1,33 | 0,90    | 0,14       | 0,83      | 1,75            | 1,55       |
| 1740   | 6-и     | Пл.                  | 1,26 | —       | 0,30       | 0,37      | 0,90            | Пл.        |
|  | 8-э     | —                    | 1,41 | —       | 0,09       | 0,80      | 1,33            | 1,51       |
| 2860   | 6-и     | 1,92                 | 1,14 | 0,79    | >4         | 3,60      | >4              | 2,89       |
|  | 8-э     | 1,87                 | 1,12 | 0,81    | >4         | 2,84      | 3,56            | 1,72       |
| 2930   | 6-и     | 2,40                 | 1,67 | 0,99    | >4         | 4,09      | 5,50            | >3         |
|  | 8-э     | 2,02                 | 1,66 | 1,09    | >4         | 3,20      | 4,75            | 2,60       |
| 3400   | 6-и     | 0,30                 | 0,69 | 0,84    | —          | 0,15      | 0,23            | 0,38       |
|  | 8-э     | 0,43                 | 0,68 | 0,79    | —          | 0,16      | 0,35            | 0,63       |

Таблица 20. Химическая характеристика битумоидов из образцов серии 6

| Параметр   | 6-н   | 7-э   | 8-э   |
|--|-------|-------|-------|
| Выход ХБ на ОВ, %                                  | 2,45  | 1,68  | 1,87  |
| Выход СББ на ОВ, %                                 | 5,10  | 2,98  | 4,23  |
| Элементный состав ХБ, %                            |       |       |       |
| С  | 84,27 | 78,39 | 81,83 |
| Н  | 11,12 | 11,49 | 11,00 |
| ΣNSO   | 4,61  | 10,12 | 7,17  |
| Н/С (ат.)  | 1,57  | 1,75  | 1,60  |
| Компонентный состав ХБ, %                          |       |       |       |
| масла  | 5,15  | 5,20  | 5,82  |
| см. бенз.  | 2,45  | 2,75  | 1,30  |
| см. спиртобенз.                                    | 42,26 | 46,94 | 46,88 |
| асфальтены   | 50,13 | 45,10 | 46,00 |
| Отношения  |       |       |       |
| $\frac{\text{масла}}{\text{асфальтены}}$           | 0,10  | 0,11  | 0,12  |
| $\frac{\text{масла}}{\text{см. спиртобенз.}}$      | 0,12  | 0,12  | 0,12  |
| $\frac{\text{см. спиртобенз.}}{\text{асфальтены}}$ | 0,84  | 1,04  | 1,02  |
| Элементный состав СББ, %                           |       |       |       |
| С  | 69,82 | 72,92 | 78,67 |
| Н  | 6,90  | 8,16  | 8,32  |
| ΣNSO   | 23,28 | 18,92 | 13,01 |
| Н/С (ат.)  | 1,18  | 1,33  | 1,26  |

подтверждается поведением этих полос во фракциях ХБ. Отмечается рост замещенной ароматики ( $750 \text{ см}^{-1}$ ) в ХБ и относительное увеличение ароматических структур в спиртобензольных смолах и асфальтенах ( $1610 \text{ см}^{-1}$ ). В этих фракциях возрастает роль кислородсодержащих групп С=О ( $1720, 1740 \text{ см}^{-1}$ ), ОН ( $3400 \text{ см}^{-1}$ ), одинарных С—О и С—О—С связей ( $1180, 1280 \text{ см}^{-1}$ ), СООН групп ( $950 \text{ см}^{-1}$ ).

В СББ в отличие от ХБ возросла роль алифатических цепочек при сохранившейся интенсивности полос поглощения насыщенных СН связей и увеличилось содержание замещенной ароматики. Произошло перераспределение кислорода в С=О и ОН группировках (см. табл. 19).

Распределение *n*-алканов по числу атомов углерода в молекуле свидетельствует о некоторых изменениях, обусловивших небольшое увеличение в образцах 7-э и 8-э содержания углеводородов с меньшей молекулярной массой (рис. 16). От образца 6-н к 7-э и 8-э снизились коэффициенты нечетности — 2,40; 2,00 и 1,77 соответственно (расчет по всему ряду *n*-алканов  $C_{21}-C_{34}$ ).

Скорость генерации газообразных компонентов в опытах серии 6 зависела не только от наличия механических воздействий, но и от температурных условий опыта.

При  $20^\circ\text{C}$  и статической нагрузке в 0,7 МПа газообразования не наблюдалось (984 ч, опыт 8-э). При повышении температуры до

Таблица 21. Состав газа и скорость его выделения в опытах серии 6 (расчеты на 100 г ОВ)

| Параметр   | 6-я  |       |                             | 8-я  |                                     |                              |
|--|------|-------|-----------------------------|------|-------------------------------------|------------------------------|
|  | 6-я  | 7-я   | 8-я                         | 6-я  | 7-я                                 | 8-я                          |
| $P$ , МПа  | —    | 0,7   | 0,7                         | 0,7  | 0,7                                 | 0,7                          |
| $t$ , °С   | 20   | 20    | 70                          | 20   | 70                                  | 70                           |
| $f$ , Гц   | —    | 1     | 1                           | —    | —                                   | 1                            |
| $S$ , мкм  | —    | 4,0   | 4,0                         | 4,0  | 4,0                                 | 4,0                          |
| $\tau$ , ч   | 1170 | 684   | 270                         | 984  | 110                                 | 74                           |
| Объем свободно выделившегося газа, мл                  | Отс. | 29,8  | 4180,0                      | Отс. | 1120,0                              | 93,4                         |
| Состав газовой фазы, об. % *)                          |      |       |                             |      |                                     |                              |
| $CH_4$   | Отс. | Сл.   | Сл.<br>0,04—0,9             | Отс. | $\frac{Сл.—0,04}{Сл.}$<br>0,01—0,24 | Сл.<br>$\frac{Сл.—0,4}{Сл.}$ |
| $C_2H_6$   | »    | 0,02  | 0,28                        | »    | 0,11                                | 0,2                          |
| $CO_2$   | »    | 0,31  | $\frac{0,01—0,02}{Сл.}$     | »    | Сл.                                 | Сл.                          |
| $H_2$  | »    |       | $\frac{30,48—55,83}{46,42}$ | »    | $\frac{22,35—38,6}{30,34}$          | $\frac{9,18—52,69}{30,94}$   |
| $O_2$  | »    | 99,67 | $\frac{3,89—14,4}{7,35}$    | »    | $\frac{2,40—10,099}{5,9}$           | $\frac{2,27—5,95}{4,11}$     |
| $N_2$  | »    |       | $\frac{33,13—61,57}{45,95}$ | »    | $\frac{55,76—73,22}{63,64}$         | $\frac{44,84—84,67}{64,75}$  |
| Суммарный объем УВ, мл                                 | 0    | 0     | 11,7                        | 0    | 1,2                                 | 0,2                          |
| Скорость выделения УВ · 10 <sup>2</sup><br>· мл/ч      | 0    | 0     | 4,3                         | 0    | 1,1                                 | 0,27                         |
| Скорость образования свободно выделившегося газа, мл/ч | 0    | 0,04  | 15,5                        | 0    | 10,2                                | 1,3                          |

Исходный уголь не вакуумировался

Исходный уголь вакуумировался перед опытом 6ч

\*) Числитель — пределы изменения компонента, знаменатель — среднее значение.

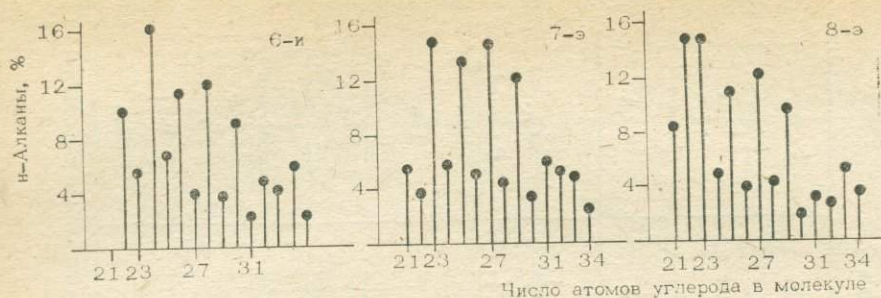


Рис. 16. Относительное распределение *n*-алканов, выделенных из углей Кангаласского месторождения (серия 6).

70°C при той же нагрузке за 110 ч выделилось 1120 мл свободного газа со скоростью 10,2 мл/ч (все расчеты производились на 100 г ОВ). Содержание углеводородов в газе, представленных практически только этаном, составило 1,2 мл. Средняя скорость его выделения —  $1,1 \cdot 10^{-2}$  мл/ч (табл. 21).

Под воздействием механических полей (1 Гц, 4 мкм) генерация газообразных компонентов происходила уже при 20°C со скоростью  $4,2 \cdot 10^{-2}$  мл/ч (опыт 7-э). В этих условиях выделилось 29,8 мл свободного газа, состоящего на 99,67% из водорода, азота и кислорода, содержание углекислого газа составляло 0,31%, углеводороды в нем присутствовали в незначительных количествах. Повышение температуры при тех же динамических нагрузках до 70°C обусловило интенсивное газообразование со скоростью 15,5 мл/ч. В опыте 7-э в этих условиях за 270 ч выделилось 4180 мл газа, в составе которого появились углеводороды (11,7 мл на выделившийся газ). Средняя скорость генерации углеводородов  $4,3 \cdot 10^{-2}$  мл/ч была примерно в 4 раза выше, чем в опыте 8-э, где при той же температуре (70°C) и давлении (0,7 МПа) отсутствовали механические воздействия. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что воздействие механических полей на гумусовые угли Б<sub>2</sub>(ПК<sub>2</sub>) стадий катагенеза приводит к значительному ускорению процессов газообразования, в том числе углеводородов.

Серия 9. Эксперименты серии 9 проводились на гумусовом угле Сангарского месторождения (пласт «Сложный») Д стадии катагенеза.

Соотношение угля и песка в образцах 8:3 (объемных). В опытах использовалась вода с минерализацией 30 г/л (83% NaCl + 17% CaCl<sub>2</sub>). Серия включала пять экспериментов, четыре из которых проведены в дюралевых камерах, один (9-4) — в камере из стали-3. Условия опытов приведены ниже.

| Образец | <i>t</i> , °C | <i>P</i> , МПа | <i>f</i> , Гц | <i>S</i> , мкм | $\tau$ , ч       |
|---------|---------------|----------------|---------------|----------------|------------------|
| 9-и     | 20            | —              | —             | —              | 3566             |
| 9-3     | 20—40—50—70   | 0,9            | —             | —              | 1674—130—48—151  |
| 9-1     | 20            | 0,9            | 2             | 1,4            | 3566             |
| 9-2     | 20—70—80      | 0,9            | 2             | 1,4            | 954—403—190      |
| 9-4     | 20—40—60—80   | 0,27           | 10            | 0,6            | 1029—181—178—200 |

Для изучения газовой фазы образцы 9-2, 9-3 и 9-4 нагревались ступенчато, что отражено соответствующим числом значений температур и числом отрезков времени, в течение которого опыт проводился при соответствующей температуре. В опытах этой серии величины деформации образцов 9-1 и 9-2 были в 2,8 раза, а образца 9-4 в 7 раз меньше, чем в опытах серий 1-6.

В этой серии при низких частотах циклических нагрузок (2 Гц) и небольших величинах деформации образцов структура керогена угля оставалась практически не затронутой. Это фиксируется анализом элементного состава керогенов, содержанием в них кислорода гидроксильной функции. Увеличение частоты деформаций до 10 Гц (образец 9-4) привело к увеличению в структуре керогена содержания углерода, т. е. к его карбонизации (табл. 22). Тем не менее методом ИК-спектроскопии в керогене образца 9-2 выявлены небольшие изменения, характерные для катагенетических преобразований: снижение кислородсодержащих групп, алифатических связей и  $\text{CH}_3$  групп с одновременным усилением роли ароматических структур (табл. 23).

Влияние упругих деформаций заметно проявилось на компонентном составе ХБ. В битумоидах снизилось содержание асфальтенов и несколько возрос выход масляных фракций. О прошедших под влиянием динамических нагрузок перераспределениях компонентов в составе хлороформенных битумоидов можно судить по величинам отношений, рассчитанных по данным компонентного состава (табл. 24).

При исследовании масляных фракций установлено, что в их состав, кроме углеводородов, входят легкие гетеросоединения, способные растворяться в петролейном эфире и попадающие при хроматографическом разделении ХБ во фракцию масел — так называемые петролейно-эфирные смолы. Пересчет с учетом их количества в масляных фракциях показал (табл. 25), что содержание углеводородов в ХБ и в ОБ углей заметно возросло в образце 9-4, который подвергался динамическим нагрузкам с максимальной из применявшихся в этой серии частотой (10 Гц) при температуре  $70^\circ\text{C}$  и в меньшей степени — в образце 9-1 ( $20^\circ\text{C}$ , 2 Гц, но более высокие, чем в опыте 9-4 значения  $S = 1,4$  мкм).

Состав углеводородной фракции в экспериментах меняется не закономерно (см. табл. 25), что, возможно, связано с несопоставимостью условий опытов 9-1 и 9-2 с опытом 9-4 практически по всем параметрам. Максимальное содержание метанонафтеновых (Me—H) углеводородов (48,19%) обнаружено в образце 9-2 ( $70^\circ\text{C}$ , 2 Гц, 1,4 мкм). В углеводородной фракции образца 9-4 их концентрация снизилась до 27,15%, возможно, за счет пополнения ее ароматикой при деструкции асфальтенов и спиртобензольных смол, содержание которых в ХБ этого образца снизилось по сравнению с образцом 9-1 на 20% (см. табл. 24).

Увеличение частоты деформаций привело, кроме того, к перераспределению в образце 9-4 ароматических углеводородов различной степени цикличности: в нем уменьшилось содержание полицик-

Т а б л и ц а 22. Характеристика керогенов из образцов серии 9

| Параметр   | 9-и   | 9-3   | 9-1   | 9-2     | 9-4   |
|--|-------|-------|-------|---------|-------|
| Содержание, %                                      |       |       |       |         |       |
| W <sup>a</sup>                                     | 4,18  | 3,80  | 5,57  | 4,22    | 5,67  |
| A <sup>c</sup>                                     | 7,67  | 7,43  | 7,96  | 8,58    | 6,53  |
| Элементный состав, %                               |       |       |       |         |       |
| C  | 78,19 | 77,75 | 79,32 | 78,21   | 80,80 |
| H  | 5,04  | 4,70  | 4,69  | 5,07    | 5,56  |
| ΣNSO   | 16,77 | 17,55 | 16,02 | 16,72   | 14,64 |
| H/C (ат.)  | 0,77  | 0,72  | 0,70  | 0,77    | 0,82  |
| Содержание кислорода в функциональных группах, %   |       |       |       |         |       |
| O <sub>COOH</sub>                                  | Отс.  | Отс.  | Отс.  | Не опр. | Отс.  |
| O <sub>OH</sub>                                    | 5,50  | 5,50  | 5,70  | 5,60    |       |
| Показатель преломления витринита (N <sub>v</sub> ) | 1,746 | 1,760 | 1,761 | 1,761   |       |

Т а б л и ц а 23. Характеристика химической структуры растворимых компонентов и керогена угля серии 9 по данным ИРС

| Характеристическая частота, см <sup>-1</sup> | Образец | Оптическая плотность |      |         |            |           |                 |            |
|--|---------|----------------------|------|---------|------------|-----------|-----------------|------------|
|  |         | ХВ                   | СВВ  | Кероген | Фракция ХВ |           |                 |            |
|  |         |                      |      |         | масла      | см. бенз. | см. спиртобенз. | асфальтены |
| 720  | 9-и     | 0,06                 | 0,05 | 0,07    | 0,09       | —         | —               | —          |
|  | 9-2     | 0,02                 | 0,03 | 0,06    | 0,11       | —         | —               | —          |
| 750  | 9-и     | 0,30                 | 0,06 | 0,46    | 0,24       | 0,48      | 0,20            | —          |
|  | 9-2     | 0,21                 | 0,04 | 0,40    | 0,22       | 0,33      | 0,25            | —          |
| 1378   | 9-и     | 0,77                 | 0,82 | 0,77    | 0,69       | 0,84      | 0,80            | 0,80       |
|  | 9-2     | 0,72                 | 0,83 | 0,75    | 0,69       | 0,69      | 0,82            | 0,75       |
| 1610   | 9-и     | 0,87                 | 1,18 | 1,04    | 0,18       | 0,52      | 0,80            | 0,94       |
|  | 9-2     | 0,75                 | 1,30 | 1,22    | 0,15       | 0,45      | 0,77            | 0,90       |
| 1700   | 9-и     | 0,73                 | 0,96 | 0,12    | 0,08       | 0,60      | 1,21            | 0,61       |
|  | 9-2     | 0,64                 | 0,87 | 0,08    | 0,03       | 0,49      | 1,04            | 0,70       |
| 2860   | 9-и     | 1,03                 | 0,64 | 0,94    | 1,92       | 1,07      | 1,22            | 0,76       |
|  | 9-2     | 1,12                 | 0,66 | 0,84    | 1,86       | 1,11      | 1,23            | 0,78       |
| 2390   | 9-и     | 1,64                 | 1,56 | 1,06    | 3,09       | 1,36      | 1,97            | 1,30       |
|  | 9-2     | 1,94                 | 1,50 | 1,19    | 2,83       | 1,43      | 1,60            | 1,31       |
| 3050   | 9-и     | 0,38                 | —    | 0,18    | —          | —         | —               | —          |
|  | 9-2     | 0,28                 | —    | 0,30    | —          | —         | —               | —          |
| 3400   | 9-и     | 0,45                 | 1,17 | 0,44    | —          | 0,20      | 0,52            | 0,29       |
|  | 9-2     | 0,28                 | 1,37 | 0,06    | —          | 0,10      | 0,33            | 0,30       |

Т а б л и ц а 24. Химическая характеристика битумоидов из образцов серии 9

| Параметр                  | 9-п   | 9-3   | 9-1   | 9-2   | 9-4   |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Выход ХБ на ОВ, %         | 7,68  | 7,64  | 6,85  | 7,16  | 11,71 |
| Выход СББ на ОВ, %        | 0,78  | 0,37  | 3,16  | 0,96  | 0,36  |
| Элементный состав ХБ, %   |       |       |       |       |       |
| С                         | 80,80 | 82,40 | 84,20 | 82,37 | 84,09 |
| Н                         | 8,06  | 8,18  | 8,25  | 8,15  | 8,26  |
| ΣNSO                      | 11,14 | 9,42  | 7,55  | 9,47  | 7,65  |
| Н/С (ат.)                 | 1,19  | 1,18  | 1,17  | 1,18  | 1,17  |
| Компонентный состав ХБ, % |       |       |       |       |       |
| масла                     | 14,94 | 11,35 | 17,00 | 15,90 | 17,23 |
| см. бенз.                 | 7,80  | 10,37 | 8,96  | 11,98 | 25,39 |
| см. спиртобенз.           | 19,16 | 19,04 | 19,74 | 20,57 | 7,97  |
| асфальтены                | 58,33 | 59,23 | 54,29 | 51,65 | 49,41 |
| Отношения                 |       |       |       |       |       |
| масла                     |       |       |       |       |       |
| асфальтены                | 0,26  | 0,19  | 0,31  | 0,31  | 0,35  |
| масла                     |       |       |       |       |       |
| см. спиртобенз.           | 0,78  | 0,60  | 0,86  | 0,77  | 2,16  |
| см. спиртобенз.           |       |       |       |       |       |
| асфальтены                | 0,33  | 0,32  | 0,36  | 0,40  | 0,16  |
| Элементный состав СББ, %  |       |       |       |       |       |
| С                         | 61,97 | 66,85 | 50,57 | 57,20 | 74,97 |
| Н                         | 7,79  | 7,56  | 6,60  | 7,37  | 7,60  |
| ΣNSO                      | 30,24 | 25,59 | 42,83 | 35,43 | 17,43 |
| Н/С (ат.)                 | 1,50  | 1,35  | 1,57  | 1,54  | 1,21  |

лической ароматики (Ar—III) и возросло бициклической (Ar—II). Данные ИК-спектроскопии, приведенные в табл. 23 для контрольного образца 9-п и образца 9-2, отражают изменения в составе ХБ и масел, хорошо согласующиеся с результатами анализов. В ХБ образца 9-2 возросло общее содержание насыщенных СН связей (2860 и 2930  $\text{см}^{-1}$ ) при снижении метиленовых цепей (720  $\text{см}^{-1}$ ) и метильных групп (1378  $\text{см}^{-1}$ ). Поэтому можно полагать, что рост количества насыщенных СН связей произошел за счет увеличения содержания нафтеновых структур; количество кислорода в карбонильных и гидроксильных группах снизилось. В СББ, наоборот, возросло содержание ароматических структур; количество насыщенных СН связей снизилось за счет отщепления метиленовых цепей (720 и 2930  $\text{см}^{-1}$ ); наблюдается рост числа гидроксильных групп на фоне снижения карбонильных. В составе смол и асфальтенов произошло или перераспределение некоторых структурных групп или наблюдалось их синхронное изменение.

В характере распределения *n*-алканов в образцах серии 9 произошли существенные изменения (рис. 17), в результате которых четко выраженное бимодальное распределение, наблюдавшееся в образцах 9-п и 9-3, не подвергавшихся упругим деформациям, сменяется менее выраженным бимодальным в образце 9-1 (20°C, 2 Гц), которое в свою очередь сменяется в образце 9-2 (70°C, 2 Гц) кри-

Таблица 25. Групповой состав углеводородов и их содержание в образцах серии 9

| Содержание                           | Образец |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                      | 9*)     | 9-и   | 9-3   | 9-1   | 9-2   | 9-4   |
| В ХБ: фр. масел                      | 13,39   | 14,94 | 11,35 | 17,00 | 15,90 | 17,23 |
| Во фр. масел:                        |         |       |       |       |       |       |
| Me — H                               | 24,62   | 21,50 | 32,5  | 26,50 | 37,40 | 25,82 |
| ΣAg                                  | 68,15   | 72,50 | 61,2  | 66,70 | 40,20 | 69,27 |
| Ag — I                               | 7,88    |       |       |       |       | 3,44  |
| Ag — II                              | 8,00    |       |       |       |       | 20,78 |
| Ag — III                             | 52,27   |       |       |       |       | 45,08 |
| Смоли петролейно-афирн.              | 7,23    | 5,80  | 6,30  | 6,90  | 22,40 | 4,91  |
| В углеводородной фр.:                |         |       |       |       |       |       |
| Me — H                               | 26,54   | 22,87 | 34,68 | 28,43 | 48,19 | 27,15 |
| ΣAg                                  | 73,46   | 77,13 | 65,32 | 71,57 | 51,81 | 72,85 |
| Ag — I                               | 8,49    |       |       |       |       | 3,62  |
| Ag — II                              | 8,62    |       |       |       |       | 21,85 |
| Ag — III                             | 56,34   |       |       |       |       | 47,38 |
| В ХБ: углеводородов                  | 12,42   | 14,04 | 10,63 | 15,84 | 12,34 | 16,38 |
| из них: Me — H                       | 3,30    | 3,22  | 3,69  | 4,50  | 5,95  | 4,45  |
| ΣAg                                  | 9,12    | 10,82 | 6,94  | 11,34 | 6,39  | 11,93 |
| В ОВ углей: углеводородов            |         | 1,08  | 0,81  | 1,09  | 0,88  | 1,92  |
| из них: Me — H                       |         | 0,25  | 0,28  | 0,31  | 0,42  | 0,52  |
| ΣAg                                  |         | 0,83  | 0,53  | 0,78  | 0,46  | 1,40  |
| Отношение $\frac{Me - H}{\Sigma Ag}$ | 0,36    | 0,30  | 0,53  | 0,40  | 0,93  | 0,37  |

\*) Значения для исходного угля, взятого в опыты серии 9.

Таблица 26. Коэффициенты, рассчитанные по данным газожидкостной хроматографии

| Коэффициент                                 | Образец |      |      |      |
|---|---------|------|------|------|
|   | 9-и     | 9-3  | 9-1  | 9-2  |
| $\frac{KH}{i-19}$                           | 1,08    | 1,05 | 1,00 | 1,00 |
| $\frac{i-19}{i-20}$                         | 3,6     | 3,5  | 5,1  | 6,3  |
| $\frac{i-19}{n-17}$                         | 3,2     | 3,0  | 2,3  | *)   |
| $\frac{i-20}{n-18}$                         | 0,5     | 0,6  | 0,6  | 0,4  |
| $\frac{\Sigma n-22 - n-26}{\Sigma n-алкан}$ | 0,44    | 0,45 | 0,31 | 0,38 |
| $\frac{\Sigma n-17 - n-29}{\Sigma n-алкан}$ | 0,35    | 0,30 | 0,32 | 0,19 |

\*) В образце 9-2 n-алкан C<sub>17</sub> частично потерян, поскольку C<sub>16</sub> на хроматограмме вообще не выписался, поэтому расчет отношения  $i = 19/n-17$  дает здесь высокую величину — 6,2.



Рис. 17. Относительное распределение *n*-алканов, выделенных из углей Сапгарского месторождения, пласт Спутник (серия 9).

вой распределения с одним максимумом на C<sub>23</sub>. В контрольных образцах (9-и, 9-3) максимум высокомолекулярных *n*-алканов приходится на C<sub>25</sub>. В табл. 26 приведены величины некоторых коэффициентов, рассчитанных по результатам газожидкостной хроматографии алкановых углеводородов. Под воздействием упругих деформаций в образцах 9-1 и 9-2 несколько снизился коэффициент печетности (*КН*) и возросло отношение пристан/фитан. Подобные изменения в составе алкановых углеводородов и характере их распределения по молекулярным массам наблюдаются обычно с катагенезом ОВ в природных условиях.

Скорость образования газовой фазы и ее состав в экспериментальной серии изучались в зависимости от температурных условий, статических нагрузок и интенсивности механических полей.

Роль температуры прослеживается в опыте 9-3, где при давлении 0,9 МПа температура поднималась от 20°C через температурные ступени 40 и 50°C до 70°C. В направлении от 20 к 70°C скорость выделения свободного газа, рассчитанная как средняя величина на весь интервал времени, в течение которого образец выдерживался при данной температуре, составила соответственно 0,08, 1,7, 4,4 и 2,7 мл/ч (табл. 27). Снижение скорости при 70°C по сравнению со скоростью при 50°C, возможно, связано со снижением в угле к этому времени содержания легко отщепляемых структурных групп и атомов, образующих газовую фазу. При 20°C в этом опыте углеводородные газы зафиксированы в виде следов этана. При 40°C в составе газов кроме этана появился пропан. Суммарный объем их (за 130 ч) 0,5 мл/100 г ОВ, скорость выделения —  $0,4 \cdot 10^{-2}$  мл/ч. При 50°C скорость генерации углеводородов возросла до  $3,5 \cdot 10^{-2}$  мл/ч, а при 70°C составила  $15 \cdot 10^{-2}$  мл/ч. В составе газов при этих температурах шла генерация не только этана и пропана, но метана и бутанов.

Таблица 27. Состав газа и скорость его выделения в опытах серии 9\*)

| Параметр                                   | 9-п   | 9-1                                    | 9-2                                    |
|--|-------|--|--|
| $P$ , МПа                                  | —     | 0,9                                    | 0,9                                    |
| $t$ , °C                                   | 20    | 20                                     | 20                                     |
| $f$ , Гц                                   | —     | 2                                      | 2                                      |
| $S$ , мкм                                  | —     | 1,4                                    | 1,4                                    |
| $\tau$ , ч                                 | 3566  | 3566                                   | 956                                    |
| Объем свободно выделившегося газа, мл      | 23,6  | 981,5                                  | 238,9                                  |
| Состав газовой фазы, об. %                 |       |  |  |
| $CH_4$                                     | 0,02  | $\frac{\text{Сл.} - 0,08^{**})}{0,01}$ | Отс.                                   |
| $C_2H_6$                                   | Сл.   | $\frac{\text{Сл.} - 0,09}{0,02}$       | $\frac{0,01 - 0,07}{0,03}$             |
| $C_3H_8$                                   | Отс.  | Сл.                                    | Отс.                                   |
| $C_3H_6$                                   | »     | Отс.                                   | »                                      |
| $C_4H_{10}$                                | »     | Сл.                                    | »                                      |
| $C_5H_{12}$                                | »     | Отс.                                   | »                                      |
| $CO_2$                                     | 0,77  | $\frac{0,03 \rightarrow 0,42}{0,05}$   | $\frac{\text{Сл.} - 0,01}{\text{Сл.}}$ |
| $H_2$                                      | 40,32 | $\frac{0,40 - 76,08}{35,03}$           | $\frac{18,1 - 49,8}{30,1}$             |
| $N_2$                                      | 47,35 | $\frac{21,12 - 86,19}{56,67}$          | $\frac{42,1 - 27,5}{62,37}$            |
| $O_2$                                      | 11,44 | $\frac{1,82 - 15,59}{8,21}$            | $\frac{4,2 - 8,1}{7,5}$                |
| Суммарный объем УВ, мл                     | 0     | 0,3                                    | 0,07                                   |
| Скорость выделения УВ $\times 10^3$ , мл/ч | 0     | 0,008                                  | 0,008                                  |
| Скорость выделения свободного газа, мл/ч   | 0,01  | 0,26                                   | 0,25                                   |

(расчеты на 100 г ОВ)

|                                 | 9-2                            |                                      | 9-3                            |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| 0,9                             | 0,9                            | 0,9                                  | 0,9                            |
| 70                              | 70                             | 80                                   | 20                             |
| 2                               | 2                              | 2                                    | —                              |
| 1,4                             | 1,4                            | 1,4                                  | —                              |
| 165                             | 234                            | 198                                  | 1674                           |
| 2518,5                          | 1918,2                         | 3669,2                               | 133,0                          |
| $\frac{0,1-0,7}{0,1}$           | $\frac{0,04-0,05}{0,05}$       | $\frac{0,1-1,2}{0,3}$                | Отс.                           |
| $\frac{\text{Сл.}-3,9}{1,2}$    | $\frac{\text{Сл.}-0,17}{0,03}$ | $\frac{0,7-3,5}{2,1}$                | $\frac{\text{Сл.}-0,05}{0,01}$ |
| $\frac{\text{Сл.}-1,5}{0,4}$    | Сл.                            | $\frac{\text{Сл.}-0,05}{0,02}$       | Отс.                           |
| Отс.                            | Отс.                           | $\frac{\text{Сл.}-0,02}{0,01}$       | »                              |
| $\frac{\text{Сл.}-0,07}{0,03}$  | Сл.                            | $\frac{\text{Сл.}-0,01}{0,01}$       | »                              |
| $\frac{\text{Сл.}-0,33}{0,12}$  | $\frac{\text{Сл.}-0,05}{0,02}$ | $\frac{0,01-0,15}{0,08}$             | »                              |
| $\frac{0,05-0,5}{0,05}$         | Сл.                            | $\frac{\text{Сл.}-0,01}{\text{Сл.}}$ | Сл.                            |
| $\frac{21,2-66,2}{40,2}$        | $\frac{4,8-69,98}{44,2}$       | $\frac{58,0-78,7}{68,5}$             | $\frac{7,0-63,5}{28,5}$        |
| $\frac{30,6-71,6}{47,7}$        | $\frac{27,0-83,5}{49,27}$      | $\frac{12,9-34,9}{23,66}$            | $\frac{33,5-87,7}{28,5}$       |
| $\frac{3,2-19,7}{10,2}$<br>46,6 | $\frac{3,0-8,1}{6,43}$<br>2,0  | $\frac{0,5-14,3}{5,32}$<br>92,5      | $\frac{2,97-10,5}{6,32}$<br>0  |
| 28,0                            | 0,89                           | 46,7                                 | 0                              |
| 14,9                            | 8,5                            | 19,3                                 | 0,08                           |

| Параметр                                   | 9-3                            |                                      |                                      |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $P$ , МПа                                  | 0,9                            | 0,9                                  | 0,9                                  |
| $t$ , °С                                   | 40                             | 50                                   | 70                                   |
| $f$ , Гц                                   | —                              | —                                    | —                                    |
| $S$ , мкм                                  | —                              | —                                    | —                                    |
| $\tau$ , ч                                 | 130                            | 48                                   | 151                                  |
| Объем свободно выделившегося газа, мл      | 218,5                          | 209,5                                | 407,0                                |
| Состав газовой фазы, об. %                 |                                |                                      |                                      |
| $\text{CH}_4$                              | Отс.                           | $\frac{0,5-1,24}{0,37}$              | $\frac{0,02-13,1}{2,46}$             |
| $\text{C}_2\text{H}_6$                     | $\frac{\text{Сл.}-0,24}{0,11}$ | $\frac{\text{Сл.}-0,77}{0,23}$       | $\frac{0,28-6,23}{2,07}$             |
| $\text{C}_3\text{H}_8$                     | $\frac{0,01-0,39}{0,1}$        | $\frac{\text{Сл.}-0,16}{0,04}$       | $\frac{0,02-4,19}{1,09}$             |
| $\text{C}_3\text{H}_6$                     | Отс.                           | Сл.                                  | Сл.                                  |
| $\text{C}_4\text{H}_{10}$                  | »                              | $\frac{\text{Сл.}-0,02}{\text{Сл.}}$ | $\frac{\text{Сл.}-0,02}{\text{Сл.}}$ |
| $\text{C}_5\text{H}_{12}$                  | »                              | $\frac{0,01-0,03}{0,02}$             | $\frac{0,01-0,03}{0,02}$             |
| $\text{CO}_2$                              | Сл.                            | $\frac{0,02-0,5}{0,2}$               | $\frac{\text{Сл.}-0,02}{\text{Сл.}}$ |
| $\text{H}_2$                               | $\frac{60,9-82,0}{76,46}$      | $\frac{21,8-52,5}{43,08}$            | $\frac{40,4-80,7}{25,96}$            |
| $\text{N}_2$                               | $\frac{76,4-34,9}{70,46}$      | $\frac{33,7-71,4}{43,08}$            | $\frac{13,1-41,1}{61,7}$             |
| $\text{O}_2$                               | $\frac{1,65-17,3}{6,35}$       | $\frac{2,6-16,9}{8,73}$              | $\frac{2,4-18,3}{6,71}$              |
| Суммарный объем УВ, мл                     | 0,5                            | 1,7                                  | 22,9                                 |
| Скорость выделения УВ $\times 10^3$ , мл/ч | 0,31                           | 3,54                                 | 15,10                                |
| Скорость выделения свободного газа, мл/ч   | 1,7                            | 4,4                                  | 2,7                                  |

\*) Уголь серии 9 вакуумировался перед опытом при 70°С в течение 100 ч.

\*\*) Числитель — интервал изменения компонента, знаменатель — среднее значение.

9-4

|       |                                      |       |                               |
|-------|--------------------------------------|-------|-------------------------------|
| 0,27  | 0,27                                 | 0,27  | 0,27                          |
| 20    | 40                                   | 60    | 80                            |
| 10    | 10                                   | 10    | 10                            |
| 0,6   | 0,6                                  | 0,6   | 0,6                           |
| 1029  | 181                                  | 178   | 280                           |
| 13,8  | 77,0                                 | 80,0  | 83,3                          |
| Отс.  | $\frac{\text{Сл.}-0,01}{\text{Сл.}}$ | 0,03  | $\frac{0,16-0,31}{0,23}$      |
| 0,04  | Отс.                                 | Сл.   | $\frac{\text{Сл.}-0,5}{0,25}$ |
| Отс.  | »                                    | »     | Сл.                           |
| »     | »                                    | Отс.  | Отс.                          |
| »     | »                                    | »     | »                             |
| »     | »                                    | »     | »                             |
| »     | Сл.                                  | 0,89  | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$      |
| 2,99  | $\frac{52,5-76,8}{55,98}$            | 19,20 | $\frac{1,44-23,7}{12,57}$     |
| 82,55 | $\frac{345,2-60,4}{40,16}$           | 63,53 | $\frac{28,2-81,2}{75,98}$     |
| 7,02  | $\frac{2,3-6,5}{3,86}$               | 16,25 | $\frac{7,6-14,3}{10,95}$      |
| 0     | 0                                    | 0     | 0,4                           |
| 0     | 0                                    | 0     | 0,14                          |
| 0,01  | 0,43                                 | 0,11  | 0,42                          |

Наложение механических полей (2 Гц, 1,4 мкм) при статическом давлении в 0,9 МПа увеличивает скорость газовыделения при 20°C более чем в 3 раза (с 0,08 до 0,25 мл/ч), при 70°C — более чем в 4 раза (с 2,5 до 10,3 мл/ч). Скорость выделения углеводов при 70°C под воздействием упругих деформаций возросла в 1,7 раза с 0,15 до 0,28 мл/ч (за первые 151 и 165 ч соответственно, см. табл. 27).

Уменьшение статической нагрузки до 0,27 МПа с одновременным увеличением частоты деформаций до 10 Гц привело к резкому снижению скорости выделения свободного газа (опыт 9-4).

Серия 11 состояла из 6 экспериментов, в которых был использован гумусовый уголь Д стадии катагенеза, отобранный из меловых отложений месторождения Джебарика-Хая (С — 79,53, Н — 5,93%). Опыты этой серии и все последующие проводились в камерах, изготовленных из инертных материалов (стекло и фарфор, см. рис. 4).

Соотношение уголь: песок в образцах 2:1 (весовое). В опытах использовалась модель морской воды с рН — 7,90. Дегазация реакционных камер с образцами перед опытом не проводилась. Условия экспериментов серии 11 приведены ниже.

| Образец | t, °C | P, МПа | f, Гц | S, мкм | τ, ч |
|---------|-------|--------|-------|--------|------|
| 11-1    | 20    | 0,9    | —     | —      | 5450 |
| 11-2    | 20    | 0,9    | —     | —      | 5450 |
| 11-3    | 60    | —      | —     | —      | 1400 |
| 11-4    | 60    | 0,9    | —     | —      | 1410 |
| 11-6    | 20    | 0,9    | 9,5   | 1,9    | 1430 |
| 11-7    | 60    | 0,9    | 9,5   | 1,9    | 1390 |

Анализ показал, что в условиях экспериментов имели место окислительные процессы, поскольку в керогенах, выделенных из опытных образцов по сравнению со взятым в эксперимент углем, уменьшилось содержание углерода и водорода. Частично это уменьшение, возможно, связано с извлечением из экспериментальных образцов растворимых компонентов (битумоидов) с более высоким содержанием углерода и водорода, чем в керогенах. Но поскольку опыты проводились в одинаковых условиях среды, то небольшие преобразования, в результате которых в образцах 11-6 и 11-7 наметилась тенденция к увеличению в их структуре содержания углерода, могут быть вызваны влиянием циклических нагрузок (табл. 28). Результаты химического определения в керогенах содержания карбоксильных и гидроксильных групп показывают, что реакции декарбоксилирования и дегидратации в экспериментах не проходили, или проходили в незначительных масштабах, находящихся в пределах аналитической точности применяемых методов. По данным ИК-спектроскопии в керогенах под воздействием механических полей произошли незначительные изменения, связанные с потерей С=О и ОН групп, с возрастанием роли ароматических структур и уменьшением — замещенной ароматики насыщенных СН связей, в том числе СН<sub>2</sub> группировок (табл. 29).

Таблица 28. Характеристика керогенов из опытов серии 11

| Параметр   | Образец |       |       |       |       |       |
|--|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | 11-1    | 11-2  | 11-3  | 11-4  | 11-6  | 11-7  |
| Содержание, %  |         |       |       |       |       |       |
| W <sup>a</sup>   | 5,03    | 4,89  | 5,76  | 5,54  | 5,22  | 5,72  |
| A <sup>a</sup>   | 7,49    | 3,66  | 4,42  | 3,76  | 6,25  | 6,82  |
| Элементный состав, %                                   |         |       |       |       |       |       |
| C  | 74,78   | 74,54 | 75,02 | 75,40 | 75,96 | 76,22 |
| H  | 4,62    | 4,40  | 4,23  | 4,49  | 4,25  | 4,39  |
| ΣNSO   | 20,60   | 21,06 | 20,75 | 20,11 | 19,79 | 19,39 |
| H/C (ат.)  | 0,74    | 0,70  | 0,67  | 0,71  | 0,67  | 0,68  |
| Содержание кислорода<br>в функциональных<br>группах, % |         |       |       |       |       |       |
| O <sub>COOH</sub>                                      | 0,10    | 0,07  | 0,08  | 0,08  | 0,12  | 0,14  |
| O <sub>OH</sub>  | 8,44    | 8,12  | 8,98  | 8,16  | 8,96  | 8,55  |

Таблица 29. Характеристика химической структуры растворимых компонентов и керогена угля серии 11 по данным ИКС

| Характеристическая частота, см <sup>-1</sup> | Образец      | Оптическая плотность |              |              |              |                 | Асфальтены   |
|--|--------------|----------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|
|  |              | СББ                  | Кероген      | Фракция ХВ   |              |                 |              |
|  |              |                      |              | масла        | см. бенз.    | см. спиртобенз. |              |
| 720  | 11-1<br>11-7 |                      |              | 0,06<br>0,09 |              |                 |              |
| 750  | 11-1<br>11-7 | 0,19<br>0,24         | 0,34<br>0,28 | 0,21<br>0,22 | 0,19<br>0,23 | 0,13<br>0,12    | 0,44<br>0,36 |
| 1378   | 11-1<br>11-7 | 0,89<br>0,89         | 0,88<br>0,85 | 0,54<br>0,55 | 0,65<br>0,64 | 0,70<br>0,72    | 0,80<br>0,80 |
| 1600   | 11-1<br>11-7 | 1,19<br>1,21         | 1,19<br>1,24 | 0,17<br>0,14 | 0,30<br>0,38 | 0,54<br>0,57    | 0,97<br>1,02 |
| 1700   | 11-1<br>11-7 | 0,93<br>1,00         | 0,23<br>0,13 | 0,09<br>0,11 | 0,52<br>0,53 | 1,35<br>1,43    | 0,82<br>0,77 |
| 2860   | 11-1<br>11-7 | 0,75<br>0,78         | 0,38<br>0,46 | 1,78<br>1,87 | 1,30<br>1,32 | 1,65<br>1,60    | 0,69<br>0,68 |
| 2930   | 11-1<br>11-7 | 1,24<br>1,16         | 0,40<br>0,56 | 3,27<br>3,36 | 2,17<br>2,24 | 2,62<br>2,25    | 1,14<br>1,16 |
| 3200   | 11-1<br>11-7 | 0,87<br>0,95         | 0,35<br>0,38 | 0,04<br>0,03 | 0,20<br>0,11 | 0,24<br>0,28    | 0,27<br>0,28 |

Т а б л и ц а 30. Химическая характеристика битумоидов из образцов серии 11

| Параметр                  | Образец |       |       |       |       |       |
|---------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           | 11-1    | 11-2  | 11-3  | 11-4  | 11-6  | 11-7  |
| Выход ХБ на ОВ, %         |         | 2,60  | 2,43  | 2,51  | 1,82  | 2,00  |
| Выход СББ на ОВ, %        |         | 2,34  | 2,26  | 1,75  | 1,92  | 2,25  |
| Элементный состав ХБ, %   |         |       |       |       |       |       |
| С                         | 82,22   | 80,58 | 83,13 | 79,23 | 80,84 | 80,92 |
| Н                         | 8,97    | 8,77  | 9,05  | 8,64  | 8,56  | 9,17  |
| ΣNSO                      | 8,81    | 10,65 | 7,82  | 12,13 | 10,60 | 9,10  |
| Н/С (ат.)                 | 1,30    | 1,30  | 1,30  | 1,30  | 1,26  | 1,35  |
| Компонентный состав ХБ, % |         |       |       |       |       |       |
| масла                     | 9,73    | 10,34 | 8,77  | 12,89 | 18,78 | 19,23 |
| см. бенз.                 | 2,57    | 9,18  | 8,67  | 4,32  | 3,71  | 3,23  |
| см. спиртобенз.           | 38,73   | 42,23 | 35,36 | 41,46 | 40,62 | 41,32 |
| асфальтены                | 45,97   | 38,25 | 46,36 | 41,33 | 36,89 | 36,22 |
| Отношение                 |         |       |       |       |       |       |
| масла                     |         |       |       |       |       |       |
| асфальтены                | 0,21    | 0,27  | 0,19  | 0,31  | 0,51  | 0,53  |
| масла                     |         |       |       |       |       |       |
| см. спиртобенз.           | 0,25    | 0,24  | 0,25  | 0,31  | 0,46  | 0,47  |
| см. спиртобенз.           |         |       |       |       |       |       |
| асфальтены                | 0,84    | 1,10  | 0,76  | 1,00  | 1,10  | 1,14  |
| Элементный состав СББ, %  |         |       |       |       |       |       |
| С                         | 70,89   | 71,70 | 71,54 | 72,55 | 74,40 | 71,16 |
| Н                         | 7,42    | 7,41  | 7,01  | 7,16  | 7,13  | 7,14  |
| ΣNSO                      | 21,69   | 20,89 | 21,45 | 20,29 | 18,47 | 21,70 |
| Н/С (ат.)                 | 1,25    | 1,23  | 1,17  | 1,17  | 1,14  | 1,19  |

Примененные в опытах динамические нагрузки с частотой 9,5 Гц, амплитудой деформации образцов, равной 1,9 мкм, оказались недостаточно интенсивными и не вызвали заметных преобразований структуры керогена.

В составе ХБ динамические нагрузки обусловили увеличение содержания масляных фракций и уменьшение роли асфальтовых компонентов (табл. 30).

Определенные сдвиги зафиксированы во фракциях ХБ методом ИК-спектроскопии. В составе бензольных и спиртобензольных смол возросло содержание карбонильных групп и ароматических структур, наблюдается потеря СН связей за счет отщепления алифатических цепей. В масляной фракции снизилась роль ароматических соединений, возросла доля насыщенных связей, в том числе длинных алифатических цепей. В асфальтенах возросло содержание ароматики, уменьшилось количество кислорода в карбонильной и гидроксильной формах, упала доля насыщенных СН связей (см. табл. 29).

Состав *n*-алкановых углеводородов во всех образцах, по существу, не изменился. На кривых распределения углеводородов по молекулярным массам под воздействием механических полей лишь

Таблица 31. Состав газа и скорость его выделения в опытах серии 11 (расчеты на 100 г ОВ)

| Параметр  | 11-1 | 11-2 | 11-6 | 11-5 | 11-7 |      |       |
|---|------|------|------|------|------|------|-------|
| $P$ , МПа   | —    | 0,9  | 0,9  | 0,9  | 0,9  |      |       |
| $t$ , °С  | 20   | 20   | 20   | 60   | 60   |      |       |
| $f$ , Гц  | —    | —    | 9,5  | —    | 9,5  |      |       |
| $S$ , мкм   | —    | —    | 1,9  | —    | 1,9  |      |       |
| $\tau$ , ч  | 5450 | 5450 | 1430 | 1410 | 1390 |      |       |
| Объем свободно выделившегося газа, мл               | Отс. | Отс. | Отс. | 9,3  | 32,9 |      |       |
| Объем газа конечной вакуумной дегазации, мл         | 27,7 | 45,9 | 24,3 | 24,2 | 93,9 |      |       |
| Состав газовой фазы, об. %                          |      |      |      |      |      |      |       |
| $C_1H_4$  | Отс. | 0,67 | 0,03 | 0,07 | 0,07 | 0,60 | 0,70  |
| $C_2H_6$  | »    | Сл.  | Сл.  | Сл.  | Сл.  | Сл.  | Сл.   |
| $C_3H_8$  | 1,10 | 2,74 | 4,91 | 4,21 | 8,84 | 2,91 | 5,87  |
| $C_3H_6$  | Отс. | Сл.  | 0,06 | 0,21 | 0,36 | 0,10 | 0,12  |
| $C_4H_{10} \left( \frac{i}{n} \right)$              | 1,98 | 1,19 | 2,33 | 2,88 | 3,82 | 1,01 | 2,04  |
|   | 0,52 | 0,10 | 1,15 | 0,43 | 0,92 | 0,41 | 0,84  |
| $C_4H_8 \left( \frac{i}{n} \right)$                 | Отс. | Отс. | 0,15 | 0,10 | 0,28 | 0,08 | 0,13  |
|   | »    | »    | 0,01 | Отс. | Отс. | Отс. | Отс.  |
| $H_2$   | »    | »    | 0,06 | »    | 0,01 | »    | »     |
| $N_2$   | 83,0 | 81,4 | 80,0 | 76,2 | 80,0 | 75,4 | 79,20 |
| $O_2$   | 13,4 | 13,9 | 11,3 | 16,5 | 5,7  | 19,5 | 11,1  |
| Суммарный объем УВ, мл                              | 1,0  | 2,2  | 2,1  | 0,7  | 3,5  | 1,7  | 9,1   |
| Суммарная скорость выделения УВ $\cdot 10^3$ , мл/ч | 0,2  | 0,4  | 1,5  | 3,0  |      | 7,8  |       |

Примечание. Образец угля перед экспериментом вакуумировался 140 ч при 20°С; скорость рассчитывалась по сумме УВ в свободно выделившемся газе и в газе конечной вакуумной дегазации.

слегка сместился максимум с  $C_{25}$  на  $C_{23}$  (рис. 18), при этом коэффициент нечетности не изменил своей величины (1,14).

Генерация газа в опытах серии 11 протекала в небольших масштабах. При 20°С свободно выделившийся газ отсутствовал во всех опытах (табл. 31), в том числе и в опыте 11-6 с наложением не только статических нагрузок (0,9 МПа), но и упругих деформаций (9,5 Гц, 1,9 мкм). В газах вакуумной дегазации, которая проводилась после завершения этих экспериментов (11-1, 11-2, 11-6), кроме азота и кислорода, которые частично поступали за счет небольшого подсасывания воздуха при вакуумной дегазации, присутствовали углеводороды, представленные преимущественно пропаном и бутанами (см. табл. 31). Средние скорости выделения углеводородов (по данным вакуумной дегазации после опытов) при 20°С с наложением статических нагрузок (0,9 МПа) и без них близки и составляют  $0,4 \cdot 10^{-3}$  и  $0,2 \cdot 10^{-3}$  мл/ч. Скорее всего, этот газ содер-

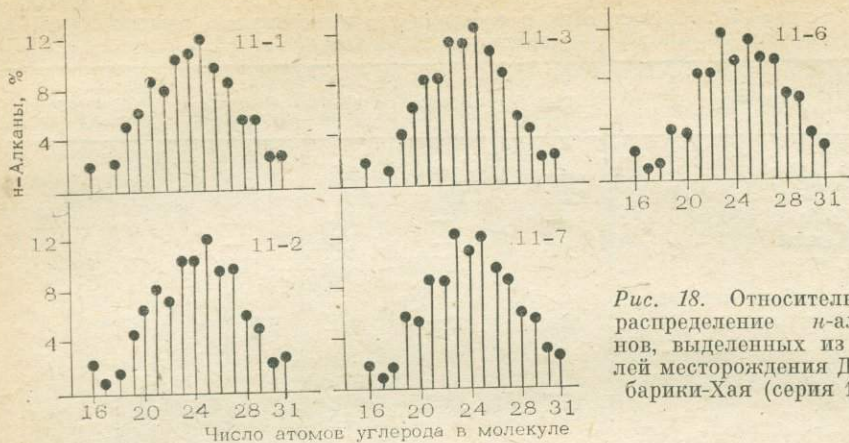


Рис. 18. Относительное распределение *n*-алканов, выделенных из углей месторождения Джебарики-Хая (серия 11).

жался в сорбированном состоянии в исходных образцах угля, поскольку дегазация камер с образцами перед началом опытов не проводилась. Дополнительные механические нагрузки увеличивают скорость до  $1,5 \cdot 10^{-3}$  мл/ч.

При  $60^\circ\text{C}$  и  $P=0,9$  МПа в опытах появился свободный газ (опыты 11-5 и 11-7), средняя скорость генерации которого составила  $6,6 \cdot 10^{-3}$  мл/ч. Наложение механических полей (9,5 Гц, 1,9 мкм) ускорило генерацию газа в 3,6 раза ( $23,7 \cdot 10^{-3}$  мл/ч). Соответственно возросла и скорость генерации углеводородных компонентов — с  $0,5 \cdot 10^{-3}$  до  $1,2 \cdot 10^{-3}$  мл/ч, т. е. в 2,4 раза.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для газа вакуумной дегазации реакционных камер после завершения экспериментов.

В составе углеводородных газов в максимальных количествах присутствуют пропан и бутаны, в небольших количествах — метан, пропилен и бутилены (см. табл. 31).

Расчет скоростей выделения углеводородов по их сумме, которая складывается из углеводородов, содержащихся в свободном газе и газе вакуумной дегазации, дает величины  $3 \cdot 10^{-3}$  и  $7,8 \cdot 10^{-3}$  мл/ч. Таким образом, механические поля при  $60^\circ\text{C}$  ускоряют генерацию газообразных углеводородов в 2,6 раза.

Серия 12. Эксперименты этой серии проводились с тем же гумусовым углем Д стадии катагенеза месторождения Джебарики-Хая, что и серии 11, но в отличие от последней образцы серии 12 состояли из смеси угля, песка и монтмориллонитовой глины. Весовое соотношение компонентов в образце 1,5:2,5:1. В опытах применялась модель морской воды с  $\text{pH}=7,94$ . Камеры с образцами перед началом экспериментов подвергались вакуумной или термовакуумной (в зависимости от температурных условий опыта) дегазации.

Серия включает 10 опытов, отличающихся не только условиями, но и продолжительностью при равных условиях. Опыты с наложением механических полей при  $20^\circ\text{C}$  характеризовались низкими

величинами динамических параметров (2 Гц и 1,7 мкм). При 60°C частота деформаций увеличена, но не на весь период экспериментов.

Условия экспериментов серии 12 следующие:

| Образец | t, °C | P, МПа | f, Гц  | S, мкм | τ, ч         |
|---------|-------|--------|--------|--------|--------------|
| 12-10   | 20    | —      | —      | —      | 5100         |
| 12-8    | 20    | 0,9    | —      | —      | 5100         |
| 12-5    | 60    | —      | —      | —      | 1380         |
| 12-6    | 60    | —      | —      | —      | 2140         |
| 12-3    | 60    | 0,9    | —      | —      | 1380         |
| 12-4    | 60    | 0,9    | —      | —      | 2140         |
| 12-9    | 20    | 0,9    | 2      | 1,7    | 1350         |
| 12-7    | 20    | 0,9    | 2      | 1,7    | 2140         |
| 12-1    | 60    | 0,9    | 2/6    | 1,7    | 1280/90      |
| 12-2    | 60    | 0,9    | 2/6/18 | 1,7    | 1280/374/476 |

Образец 12-1 в течение 1280 ч подвергался воздействию динамических нагрузок с частотой в 2 Гц, затем частота была увеличена до 6 Гц и эта величина сохранялась в последующие 90 ч. В опыте 12-2 частота деформаций последовательно увеличивалась с 2 Гц до 6 Гц и затем до 18 Гц. Отрезки времени, в течение которых действовали поля с указанными частотами, соответственно составляли 1280, 374 и 476 ч. В обоих опытах величина деформации образцов была постоянной и составляла 1,7 мкм.

Анализ керогенов показал, что в некоторых образцах разделение органической и минеральной составляющей после завершения опытов недостаточно эффективно (из-за присутствия в образцах глины) и в них сохранилась высокая зольность. Это не позволило проанализировать часть образцов. Как следует из табл. 32, керогены этой серии в отличие от керогенов серии 11 характеризуются более восстановленным составом. В них выше содержание углерода и водорода как в контрольных образцах, так и в образцах, на кото-

Т а б л и ц а 32. Характеристика керогенов из опытов серии 12

| Параметр   | Образец |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|  | 12-10   | 12-8  | 12-5  | 12-6  | 12-3  | 12-4  | 12-9  | 12-7  | 12-1  | 12-2  |
| Содержание, %                                    |         |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| W <sup>a</sup>                                   | 2,81    | 5,28  | 4,78  | 4,99  | 5,01  | 3,27  | 3,20  | 3,15  | 3,05  | 3,10  |
| A <sup>c</sup>                                   | 12,10   | 31,16 | 7,72  | 45,44 | 5,78  | 29,89 | 35,92 | 23,29 | 22,88 | 18,00 |
| Элементный состав, %                             |         |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| C  | 75,43   |       | 75,78 |       | 75,75 |       |       | 76,46 | 79,24 | 79,15 |
| H  | 5,02    |       | 5,85  |       | 5,00  |       |       | 5,52  | 5,71  | 5,54  |
| ΣNSO   | 19,55   |       | 18,37 |       | 19,25 |       |       | 18,02 | 15,05 | 15,31 |
| H/C (ат.)  | 0,79    |       | 0,92  |       | 0,79  |       |       | 0,86  | 0,86  | 0,83  |
| Содержание кислорода в функциональных группах, % |         |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| O <sub>COOH</sub>                                | 0,14    |       | 0,17  |       | 0,08  |       |       | 0,20  | 0,19  | 0,14  |
| O <sub>OH</sub>                                  | 8,83    |       | 8,34  |       | 8,53  |       |       | 8,49  | 8,44  | 8,50  |

| Параметр   | 12-10 | 12-8  | 12-5  | 12-6  | 12-3  | 12-4  | 12-9  | 12-7  | 12-1  | 12-2  |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Элементный состав, ХБ, %                           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| С  | 81,10 | 80,88 | 80,54 | 81,98 | 80,82 | 80,96 | 80,24 | 81,80 | 82,38 | 82,38 |
| Н  | 8,34  | 8,59  | 8,38  | 9,02  | 8,78  | 8,86  | 8,54  | 8,94  | 9,01  | 8,89  |
| ΣNSO   | 10,06 | 10,53 | 11,08 | 9,00  | 10,40 | 10,18 | 11,22 | 9,26  | 8,61  | 8,73  |
| Н/С (ат.)  | 1,29  | 1,27  | 1,24  | 1,31  | 1,29  | 1,30  | 1,27  | 1,30  | 1,30  | 1,29  |
| Компонентный состав ХБ                             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| масла  | 10,13 | 10,29 | 9,58  | 13,12 | 13,74 | 14,80 | 15,31 | 15,00 | 20,23 | 21,93 |
| см. бенз.  | 10,05 | 9,57  | 7,13  | 10,51 | 14,11 | 20,25 | 12,30 | 12,18 | 19,79 | 13,62 |
| см. спиртобенз.                                    | 37,54 | 43,71 | 33,18 | 41,43 | 37,10 | 29,71 | 40,23 | 37,89 | 36,46 | 44,01 |
| асфальтены   | 42,28 | 36,43 | 50,11 | 34,94 | 35,05 | 34,60 | 32,16 | 34,93 | 23,52 | 20,44 |
| Отношения  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| $\frac{\text{масла}}{\text{асфальтены}}$           | 0,24  | 0,28  | 0,19  | 0,37  | 0,39  | 0,43  | 0,48  | 0,43  | 0,86  | 1,07  |
| $\frac{\text{масла}}{\text{см. спиртобенз.}}$      | 0,27  | 0,23  | 0,29  | 0,31  | 0,37  | 0,50  | 0,38  | 0,40  | 0,55  | 0,50  |
| $\frac{\text{см. спиртобенз.}}{\text{асфальтены}}$ | 0,89  | 1,20  | 0,66  | 1,18  | 1,06  | 0,86  | 1,25  | 1,09  | 1,55  | 2,15  |
| Элементный состав, % СББ                           |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| С  | 74,87 |       |       |       |       |       |       | 74,25 |       | 71,13 |
| Н  | 7,81  |       |       |       |       |       |       | 7,16  |       | 7,06  |
| ΣNSO   | 17,32 |       |       |       |       |       |       | 18,59 |       | 21,81 |
| Н/С (ат.)  | 1,24  |       |       |       |       |       |       | 1,15  |       | 1,18  |

Таблица 34. Групповой состав углеводородов и их содержание в образцах серии 12

| Содержание, %                         | Образец   |          |
|---------------------------------------|-----------|----------|
|                                       | 12-(8+10) | 12-(7+9) |
| В ХБ: фракция масел                   | 10,19     | 15,20    |
| В маслах:                             |           |          |
| Me — Н                                | 46,96     | 36,39    |
| Ag — I                                | 4,79      | 5,86     |
| Ag — II                               | 29,47     | 29,11    |
| Ag — III                              | 2,02      | 17,00    |
| ΣAg                                   | 36,28     | 51,97    |
| Смоли петролейно-эфирн.               | 16,76     | 11,64    |
| Состав углеводородов                  |           |          |
| Me — Н                                | 56,42     | 41,18    |
| Ag — I                                | 5,75      | 6,63     |
| Ag — II                               | 35,40     | 32,94    |
| Ag — III                              | 2,43      | 19,24    |
| ΣAg                                   | 43,58     | 58,81    |
| В ХБ: углеводородов                   | 8,48      | 13,43    |
| из них:                               |           |          |
| Me — Н                                | 4,78      | 5,53     |
| ΣAg                                   | 3,70      | 7,90     |
| Отношение: $\frac{Me - H}{\Sigma Ag}$ | 1,29      | 0,70     |

рые налагались динамические нагрузки. Заметная карбонизация керогенов под воздействием механических полей наблюдается только при 60°C. Содержание углерода в образце 12-2 по сравнению с контрольным (образец 12-3) возрастает с 75,75 до 79,15%. Содержание гидроксильных (фенольных) групп осталось постоянным во всех образцах.

Хлороформенные битумоиды серии 12 характеризуются близким элементным составом (табл. 33). Но в их компонентном составе действие механических полей при 60°C обусловило более высокое содержание масляных фракций и пониженное — асфальтенов (образцы 12-1 и 12-2). При 20°C и при более низких частотах деформаций (образцы 12-9 и 12-7) также наблюдаются аналогичные изменения, которые видны при сопоставлении компонентного состава этих образцов с контрольными для них образцами — 12-10 и 12-8. Изменения состава ХБ под воздействием динамических нагрузок отражаются в величинах отношений, рассчитанных по данным компонентного состава (табл. 33).

Анализ группового углеводородного состава масляных фракций был проведен только для двух объединенных образцов из опытов, проведенных при 20°C без механических воздействий — образец 12 (8+10) и с воздействием — образец 12 (7+9). При этом установлено, что в результате динамических нагрузок в образце 12 (7+9) значительно возросло содержание ароматических углеводородов за счет увеличения концентрации полициклической ароматической

Т а б л и ц а 35. Состав газа и скорость его выделения в опытах серии 12 (расчеты на 100 г ОВ)

| Параметр   | 12-8                       | 12-7                 | 12-5                       | 12-3                       | 12-1                       | 12-2              |
|--|----------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------|
| $P$ , МПа  | 0,9                        | 0,9                  | —                          | 0,9                        | 0,9                        | 0,9               |
| $t$ , °С   | 20                         | 20                   | 60                         | 60                         | 60                         | 60                |
| $f$ , Гц   | —                          | 2—6—18               | —                          | —                          | 2—6                        | 2—6—18            |
| $S$ , мкм  | —                          | 1,7                  | —                          | —                          | 1,7                        | 1,7               |
| $\tau$ , ч   | 5100                       | 1280—374—476         | 1380                       | 1380                       | 1280—90                    | 1280—374—476      |
| Объем свободно выделившегося газа, мл                          | Отс.                       | Отс.                 | Отс.                       | Отс.                       | Отс.                       | 10,2              |
| Объем газа конечной вакуумной дегазации, мл                    | 53,0                       | 8,4                  | 15,4                       | 35,0                       | 344,5                      | Не проводилась    |
| Состав газовой фазы, об. %                                     |                            |                      |                            |                            |                            |                   |
| $\text{CH}_4$  | 9,75                       | Анализ не проводился | 2,02                       | 2,70                       | 4,05                       | 25,43             |
| $\text{C}_2\text{H}_6$   | 0,38                       |                      | 0,08                       | Сл.                        | Отс.                       | 0,19              |
| $\text{C}_3\text{H}_8$   | 0,31                       |                      | Отс.                       | Отс.                       | »                          | 10,98             |
| $\text{C}_3\text{H}_6$   | Отс.                       |                      | »                          | »                          | »                          | Отс.              |
| $\text{C}_4\text{H}_{10} \left( \frac{i}{n} \right)$           | $\frac{5,01}{\text{Отс.}}$ |                      | $\frac{8,20}{\text{Отс.}}$ | $\frac{2,77}{\text{Отс.}}$ | $\frac{7,10}{\text{Отс.}}$ | »                 |
| $\text{C}_4\text{H}_8 \left( \frac{i}{n} \right)$              | Отс.                       |                      | Отс.                       | Отс.                       | Отс.                       | »                 |
| $\text{CO}_2$  | »                          |                      | »                          | 0,08                       | 0,20                       | »                 |
| $\text{H}_2$   | 0,45                       |                      | 0,40                       | 0,13                       | 0,65                       | »                 |
| $\text{N}_2$   | 76,40                      |                      | 76,51                      | 78,10                      | 71,00                      | 54,4              |
| $\text{O}_2$   | 7,70                       |                      | 12,8                       | 16,20                      | 17,00                      | 9,00              |
| Объем УВ в свободно выделившемся газе, мл                      | Отс.                       |                      | Отс.                       | Отс.                       | Отс.                       | 3,7               |
| Объем УВ в газе конечной (после опыта) вакуумной дегазации, мл | 8,2                        |                      | 1,6                        | 1,9                        | 38,2                       | Не опр.           |
| Скорость выделения УВ $\cdot 10^3$ , мл/ч                      | 1,6                        |                      | 1,2                        | 1,4                        | 28,0                       | 2,9 <sup>*)</sup> |

<sup>\*)</sup> Скорость рассчитана по количеству УВ, содержащихся в свободно выделившемся газе.

Таблица 36. Сопоставление скоростей газов генерации в опытах серий 11 и 12 (расчеты на 100 г ОВ)

| Параметр   | 11-2 | 12-8 | 11-5 | 12-3 | 11-7  | 12-1    |
|--|------|------|------|------|-------|---------|
| $t$ , °С   | 20   | 20   | 60   | 60   | 60    | 60      |
| $P$ , МПа  | 0,9  | 0,9  | 0,9  | 0,9  | 0,9   | 0,9     |
| $f$ , Гц   | —    | —    | —    | —    | 9,5   | 2/6     |
| $S$ , мкм  | —    | —    | —    | —    | 1,9   | 1,7     |
| $t$ , ч  | 5450 | 5100 | 1410 | 1380 | 1390  | 1280/90 |
| Свободно выделившийся газ, мл                      | Отс. | Отс. | 9,3  | Отс. | 32,9  | Отс.    |
| Газ вакуумной дегазации после опыта, мл            | 45,9 | 53,0 | 24,2 | 35,0 | 93,9  | 344,5   |
| Сумма газов, мл                                    | 45,9 | 53,0 | 33,5 | 35,0 | 126,8 | 344,5   |
| Объем углеводородов в газе, мл                     | 2,2  | 8,2  | 4,2  | 2,0  | 10,8  | 38,2    |
| Углеводороды, %                                    | 4,8  | 15,5 | 12,5 | 5,7  | 8,5   | 11,1    |
| Скорость газовыделения $\cdot 10^3$ мл/ч           | 8,4  | 10,4 | 23,6 | 25,4 | 91,2  | 251,5   |
| Скорость выделения углеводородов $\cdot 10^3$ мл/ч | 0,4  | 1,6  | 3,0  | 1,4  | 7,8   | 28,0    |

тики (Ag—III). Соответственно в составе углеводородной фракции снизилось содержание метанафтенных углеводородов (табл. 34).

Присутствие глинистых минералов в опытах этой серии обусловило более восстановленный состав керогенов и повышенный выход из образцов масляных фракций.

В экспериментах этой серии выделение свободного газа наблюдалось только в опыте 12-2 ( $60^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,9$  МПа,  $f = 2-6-18$  Гц), в котором использовались упругие деформации с максимальной для этой серии частотой (18 Гц). Скорости выделения углеводородов рассчитывали по результатам анализа газов вакуумной дегазации после завершения опытов (дегазация в зависимости от температурных условий опыта проводилась при 20 или при  $60^\circ\text{C}$ ). Установлено, что скорость выделения углеводородных газов во всех экспериментах, проводившихся без наложения механических полей как при 20, так и при  $60^\circ\text{C}$ , постоянна —  $1,2 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-3}$  мл/ч (табл. 35). Газы близки по составу. Эти факты позволяют предположить, что из камер после завершения этих опытов вакуумирован газ, который не был полностью десорбирован с поверхности угля при дегазации образцов перед опытами. В этих опытах новообразования газов практически не происходило.

В опыте, где при  $60^\circ\text{C}$  налагались упругие деформации, скорость выделения углеводородов значительно возросла и составила  $28,0 \cdot 10^{-3}$  мл/ч. В условиях эксперимента шла генерация газов, в составе которых появился углекислый газ.

Из сопоставления скоростей генерации газов в опытах с воздействием механических полей следует, что присутствие монтморил-

лонитовой глины ускоряет процесс газообразования, в том числе генерацию углеводородов (опыты 11-7 и 12-1, табл. 36).

Присутствие глинистых минералов оказывает влияние на углеводородный состав газов. В газах серии 11 в максимальных количествах содержатся пропан и бутаны, 1,10—8,84% и 1,29—4,74% соответственно (интервалы значений приведены для всех опытов); содержание метана колеблется от 0,03 до 0,70 %, обнаружены лишь следы этана (см. табл. 31). В газах серии 12 пропан и этан отсутствуют (исключение составляет опыт 12-8); в них максимально содержание метана (2,02—9,75%) и *изо*-бутана, которое колеблется от 2,77 до 8,20%. В газах присутствует небольшое количество водорода — 0,13—0,65% (см. табл. 35).

### ПРЕОБРАЗОВАНИЕ САПРОПЕЛЕВЫХ УГЛЕЙ

Серия 10. Эксперименты серии 10 проводились с сапропелевым углем — богхед Таймыльского месторождения Д (МК<sub>1</sub>) стадии катагенеза. Характеристика богхеда приведена ниже. В опытах использовался богхед, из которого последовательной экстракцией хлороформом и спиртобензолом в аппарате Сокслета были удалены растворимые компоненты (ХБ и СББ), т. е. использовался кероген образца 2-п(а).

Ниже приведена характеристика Таймыльского богхеда, образца 2-п(а)

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| <i>Выход на ОВ, %</i>                |       |
| ХБ                                   | 1,07  |
| СББ                                  | 1,40  |
| <i>Элементный состав ХБ, %</i>       |       |
| С                                    | 81,30 |
| Н                                    | 11,28 |
| ΣNSO                                 | 7,42  |
| Н/С (ат.)                            | 1,65  |
| <i>Компонентный состав ХБ, %</i>     |       |
| масла                                | 14,2  |
| смолы бенз.                          | 13,2  |
| смолы спиртобенз.                    | 42,8  |
| асфальтены                           | 29,7  |
| <i>Содержание в керогене, %</i>      |       |
| W <sup>a</sup>                       | 2,80  |
| A <sup>a</sup>                       | 3,87  |
| <i>Элементный состав керогена, %</i> |       |
| С                                    | 80,66 |
| Н                                    | 10,59 |
| ΣNSO                                 | 8,75  |
| Н/С (ат.)                            | 1,56  |

Серия включает 10 экспериментов (4 из них — параллельные). Затем дополнительно были поставлены еще два опыта — 13-1 и 13-2. Опыт 2-1 проведен с этим же керогеном ранее [143]. Условия всех экспериментов этой серии следующие:

| Образец | $t$ , °C | $P$ , МПа | $f$ , Гц | $S$ , мм | $\tau$ , ч |
|---------|----------|-----------|----------|----------|------------|
| 10-и    | 20       | —         | —        | —        | 3700       |
| 10-9    | 20       | 0,9       | —        | —        | 3025       |
| 10-6    | 60       | —         | —        | —        | 920        |
| 10-5    | 60       | —         | —        | —        | 919        |
| 10-4    | 60       | 0,9       | —        | —        | 910        |
| 10-3    | 60       | 0,9       | —        | —        | 900        |
| 13-1    | 60       | 0,9       | —        | —        | 558        |
| 10-8    | 20       | 0,9       | 2        | 1,7      | 910        |
| 10-7    | 20       | 0,9       | 2        | 1,7      | 910        |
| 10-2    | 60       | 0,9       | 2        | 1,7      | 805        |
| 10-1    | 60       | 0,9       | 2        | 1,7      | 809        |
| 13-2    | 60       | 0,9       | 12       | 1,8      | 558        |
| 2-1     | 70/90    | 0,7       | 10/15    | 1,0      | 3780       |

Весовое соотношение угля и песка 1:8 во всех опытах, кроме 13-1, 13-2 и 2-1, где это соотношение было 1:10. В опытах этой серии использовалась модель морской воды с  $pH = 7,98$  и минерализацией 41 г/л. Начиная с этой серии, все последующие эксперименты проводились в камерах, изготовленных из стекла и фарфора (см. рис. 4). Поскольку в опыты был взят кероген богхеда, т. е. богхед из которого исчерпывающей экстракцией были удалены хлороформенные и спиртобензолные битумоиды, выходы битумоидов в экспериментах были малы. В связи с этим анализы проводились на объединенных образцах из параллельных опытов.

Опыты показали, что воздействие на кероген богхеда упругих деформаций с частотой 2 Гц не привело к его карбонизации — элементный состав образцов 10-7-8 (20°C) и 10-3-4 (60°C) не изменился по сравнению с контрольными образцами из опытов, проведенных при этих же температурах и давлениях без механических воздействий. Заметное преобразование керогена произошло в опыте 13-2, где при  $t = 60^\circ\text{C}$  были применены динамические нагрузки с частотой 12 Гц, и в образце 2-1, где условия эксперимента были еще более жесткими: температура поднималась до 90°C, динамические нагрузки достигали 15 Гц (табл. 37). В керогенах этих образцов возросло содержание углерода, снизилось атомное отношение Н/С (образец 13-2).

Из сопоставления ИК-спектров керогенов 10-и и 10-1-2 (табл. 38), элементный состав которых одинаков, видно, что в образце 10-1-2 произошли, тем не менее, изменения, наблюдавшиеся с катагенезом в природных условиях [53, 54]. Воздействие механических полей привело к росту количества насыщенных СН связей в циклических структурах (2860, 2930  $\text{см}^{-1}$ ), снизилось содержание  $\text{CH}_2$  групп в алифатических цепочках (720  $\text{см}^{-1}$ ) и слегка снизилось содержание концевых метильных групп (1378  $\text{см}^{-1}$ ). В керогене снизилась интенсивность полос поглощения ароматических соединений, связанных с кислородом карбонильной и гидроксильной формы (1700, 1610, 750 и 3400  $\text{см}^{-1}$ ) (рис. 19).

Во всех опытах, без механических воздействий, или где частота деформаций составляет только 2 Гц, выход битумоидов практически не изменился и остался на уровне контрольного образца 10-и. Эти битумоиды, вероятно, представляют собой минимальное количе-

Таблица 37. Элементный состав керогенов богхеда из образцов серии 10

| Параметр             | 10-и  | 10-9  | 10-5-6 | 10-3-4 | 13-1  | 10-7-8 | 10-1-2 | 13-2  | 2-1   |
|----------------------|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|
| Содержание, %        |       |       |        |        |       |        |        |       |       |
| W <sup>a</sup>       | 0,52  | 1,13  | 0,94   | 0,93   | 0,40  | 1,04   | 0,77   | 0,47  | 1,99  |
| A <sup>c</sup>       | 4,53  | 3,73  | 4,32   | 5,80   | 2,98  | 4,97   | 5,19   | 5,90  | 6,17  |
| Элементный состав, % |       |       |        |        |       |        |        |       |       |
| C                    | 80,60 | 80,56 | 80,68  | 80,99  | 80,68 | 80,97  | 80,64  | 81,24 | 82,10 |
| H                    | 10,62 | 10,98 | 10,43  | 10,43  | 10,29 | 10,70  | 10,68  | 9,57  | 10,73 |
| ΣNSO                 | 8,78  | 8,46  | 8,89   | 8,58   | 9,03  | 8,33   | 8,68   | 9,19  | 7,17  |
| H/C (ат.)            | 1,57  | 1,62  | 1,54   | 1,54   | 1,52  | 1,57   | 1,58   | 1,40  | 1,56  |

Таблица 38. Характеристика химической структуры керогенов из опытов серии 10 по данным ИКС

| Образец | Условия экспериментов |        |       |        | Оптическая плотность на характеристических частотах, см <sup>-1</sup> |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------|-----------------------|--------|-------|--------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
|         | t, °C                 | P, МПа | f, Гц | S, мкм | 720   | 750  | 1378 | 1610 | 1700 | 1740 | 2860 | 2930 | 3400 |
| 10-и    | 20                    | —      | —     | —      | 0,30  | 0,15 | 0,52 | 0,48 | 0,70 | 0,51 | 1,72 | 2,30 | 0,59 |
| 10-1-2  | 60                    | 0,9    | 2     | 1,7    | 0,22  | 0,12 | 0,47 | 0,42 | 0,66 | 0,42 | 3,55 | 5,01 | 0,34 |

Таблица 39. Химическая характеристика битумоидов из образцов серии 10

| Параметр                 | 10-и  | 10-5-6 | 10-3-4 | 10-7-8 | 10-1-2 | 13-2  | 2-1   |
|--------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Выход на ОВ, %           |       |        |        |        |        |       |       |
| ХБ                       | 0,20  | 0,20   | 0,20   | 0,13   | 0,21   | 0,53  | 0,86  |
| СББ                      | 0,35  | 0,26   | 0,43   | 0,33   | 0,44   | 0,82  |       |
| Элементный состав ХБ, %  |       |        |        |        |        |       |       |
| C                        | 74,44 | 74,81  | 76,53  | 73,77  | 75,90  | 71,54 | 72,47 |
| H                        | 11,22 | 10,74  | 10,91  | 10,88  | 10,84  | 9,91  | 10,39 |
| ΣNSO                     | 14,34 | 14,45  | 12,56  | 15,35  | 13,26  | 18,55 | 17,14 |
| H/C (ат.)                | 1,80  | 1,71   | 1,70   | 1,76   | 1,70   | 1,65  | 1,71  |
| Компонентный состав, %   |       |        |        |        |        |       |       |
| Масла                    | 13,80 |        |        |        |        |       | 17,40 |
| Смолы бенз.              | 10,48 |        |        |        |        |       | 7,20  |
| Смолы спиртобенз.        | 46,15 |        |        |        |        |       | 60,70 |
| Асфальтены               | 29,55 |        |        |        |        |       | 14,70 |
| Отношения                |       |        |        |        |        |       |       |
| масла                    |       |        |        |        |        |       |       |
| асфальтены               | 0,47  |        |        |        |        |       | 1,18  |
| масла                    |       |        |        |        |        |       |       |
| смола спиртобенз.        | 0,30  |        |        |        |        |       | 0,28  |
| смола спиртобенз.        |       |        |        |        |        |       |       |
| асфальтены               | 1,56  |        |        |        |        |       | 4,13  |
| Элементный состав СББ, % |       |        |        |        |        |       |       |
| C                        | 70,87 | 66,52  | 68,53  | 69,97  | 68,59  |       |       |
| H                        | 10,31 | 9,10   | 9,49   | 9,79   | 9,84   |       |       |
| ΣNSO                     | 18,32 | 24,38  | 21,98  | 20,24  | 21,57  |       |       |
| H/C (ат.)                | 1,96  | 1,63   | 1,65   | 1,67   | 1,70   |       |       |

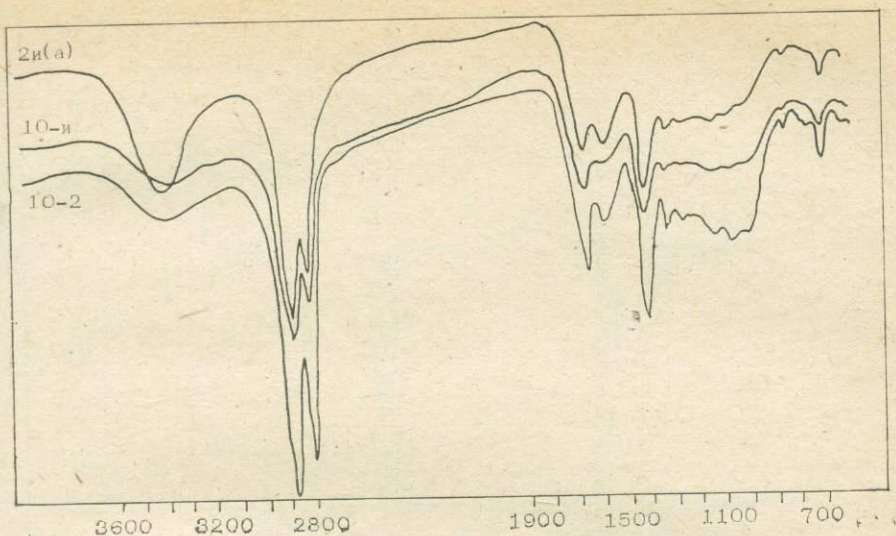


Рис. 19. Инфракрасные спектры керогенов образцов серии 10.

ство недоэкстрагированных компонентов. По элементному составу битумонды этих образцов близки между собой и отличаются от основной массы битумоида, выделенного при экстракции Таймыльского богхеда (образец 2-и(а)) менее восстановленным составом. Новообразованные хлороформенные битумонды, составляющие основную долю в образцах 13-2 и 2-1, по сравнению с ними, характеризуются более низким содержанием углерода и более высоким — гетероатомов (табл. 39).

По данным ИК-спектроскопии в ХБ (табл. 40, рис. 20) от образца 10-и к образцу 10-1-2, 13-2 и 2-1 произошло снижение кислородсодержащих групп различных типов (1740—1680, 1280, 1170  $\text{см}^{-1}$ ), почти полностью исчезли карбоксильные группы (950  $\text{см}^{-1}$ ) с длинными алифатическими цепочками (720  $\text{см}^{-1}$ ). С усилением налагаемых на образец нагрузок убывает количество насыщенных СН связей (2860, 2930  $\text{см}^{-1}$ ). ХБ обогатился соединениями ароматической природы (см. табл. 40, рис. 20).

Таблица 40. Характеристика химической структуры хлороформенных битумондов серии 10 по данным ИКС

| Образец | Условия экспериментов |                 |                | Оптическая плотность на характеристических частотах, $\text{см}^{-1}$ |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------|-----------------------|-----------------|----------------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|         | $t^\circ, \text{C}$   | $P, \text{МПа}$ | $f, \text{Гц}$ | 720   | 950  | 1378 | 1610 | 1680 | 1700 | 1740 | 2860 | 2930 | 3300 |
| 10-и    | 20                    | —               | —              | 0,80  | 0,35 | 0,44 | 0,14 | 1,09 | 2,01 | 1,40 | 3,68 | 4,98 | 0,20 |
| 10-3-4  | 60                    | 0,9             | —              | 0,76  | 0,30 | 0,43 | 0,17 | 0,98 | 1,77 | 1,21 | 3,70 | 4,96 | 0,23 |
| 10-7-8  | 20                    | 0,9             | 2              | 0,74  | 0,27 | 0,48 | 0,21 | 0,76 | 1,51 | 1,32 | 3,48 | 4,83 | 0,25 |
| 10-1-2  | 60                    | 0,9             | 2              | 0,64  | Пл.  | 0,63 | 0,16 | 0,66 | 1,37 | 1,42 | 3,23 | 4,29 | 0,23 |
| 13-2    | 60                    | 0,9             | 12             | 0,22  | Отс. | 0,76 | 0,39 | 0,49 | 0,92 | 1,00 | 2,51 | 3,95 | 0,30 |
| 2-1     | 70/90                 | 0,7             | 10/15          | 0,21  | «    | 0,60 | 0,38 | 0,78 | 1,24 | 1,22 | 2,49 | 3,53 | 0,31 |

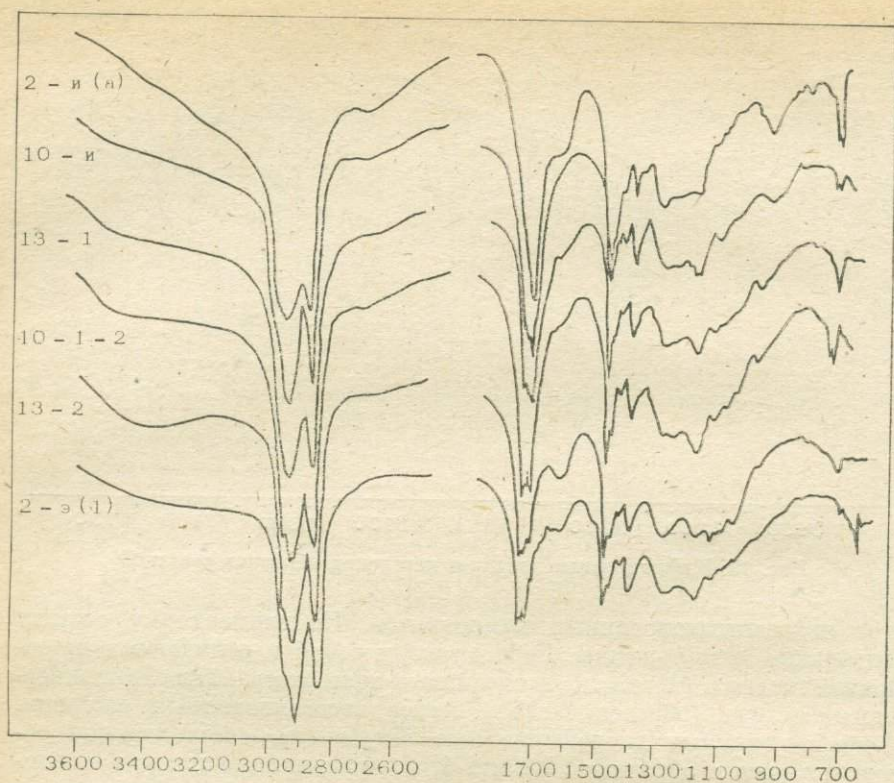


Рис. 20. Инфракрасные спектры хлороформенных битумоидов образцов серии 10.

Характер распределения *n*-алканов по длине цепи в экспериментальных образцах серии 10 (рис. 21) однотипен и отличается от их распределения в исходном богхеде. Максимум на кривой распределения соответствует  $C_{22}$ , причем количество этого углеводорода в сумме *n*-алканов  $C_{16}-C_{33}$  составляет от 18 до 36% (см. рис. 21).

Газообразование в экспериментах этой серии происходило в небольших масштабах. Выделение свободного газа при 20°C наблюдалось только в опытах, где помимо статических налагались динамические нагрузки (опыты 10-7 и 10-8). При 60°C выделение газов наблюдалось во всех экспериментах независимо от их условий (табл. 41). Поскольку в газе вакуумной дегазации после завершения эксперимента 10-и (20°C без нагрузок) углеводороды отсутствовали, то количества углеводородов, представляющие сумму их содержания в свободном газе и газе вакуумной дегазации после завершения опытов, можно, вероятно, рассматривать как количества, генерированные в ходе экспериментов.

В углеводородных газах максимально содержание пропана (11,2—4,45% на газ), содержание бутанов колеблется от 2,2 до 5,6%, их количество возрастает под воздействием механических полей при обеих исследованных температурах (20°C и 60°C), со-

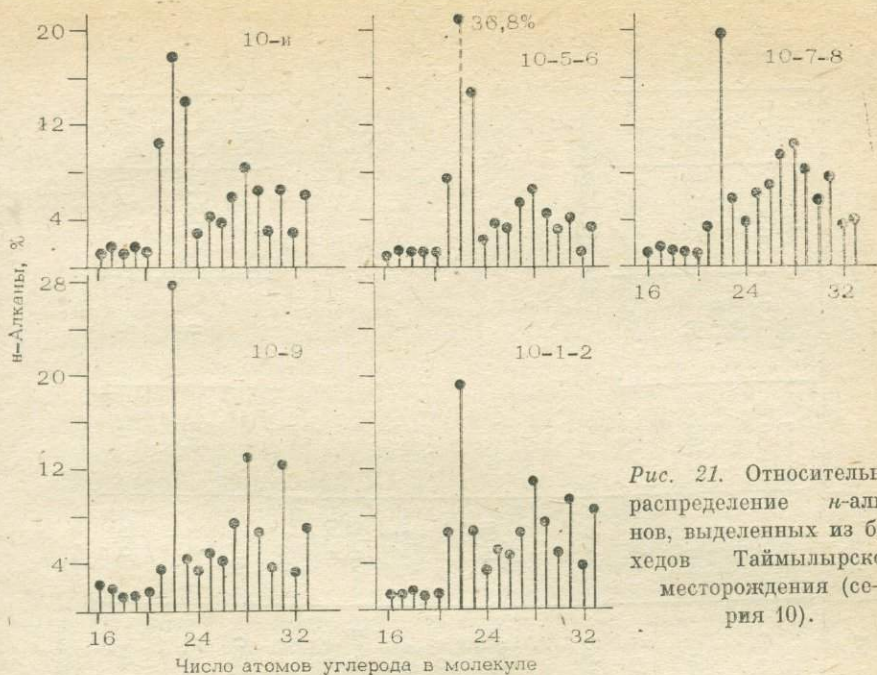


Рис. 21. Относительное распределение *n*-алканов, выделенных из богхов Таймыльского месторождения (серия 10).

ставляя соответственно 4,4 и 5,6%. Содержание метана колеблется от следов до 1,6%. В газе обнаружен водород — от сотых до десятых долей процента (см. табл. 41).

Скорость генерации углеводородов практически не зависит от статического давления (опыты 10-5-6 и 10-3-4) и значительно возрастает при воздействии механических полей как при 20°C, увеличиваясь с 0 до  $3,4 \cdot 10^{-2}$  мл/ч, так и при 60°C, увеличиваясь с  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  мл/ч, т. е. соответственно в 3,4 и 2,5 раза. В опыте 2-1, который проводился при ступенчатом подъеме температуры, скорость генерации углеводородов рассчитывалась только по объему свободно выделившегося газа (без газа термовакуумной дегазации после опыта, поскольку последняя не проводилась). Поэтому в этом опыте скорости ниже, несмотря на более высокие температуры, чем в опытах, проведенных при 60°C.

Серия 14—16. В экспериментах серии 14—16 объединены опыты, поставленные с небольшим перерывом во времени. В опытах был использован уголь класса сапропелитов — кукурсит Ленинградского месторождения.

Весовое соотношение угля и песка в образцах составляло 1:4. Естественное содержание минеральных компонентов в угле  $A^c = 15,1\%$ . В качестве водной среды использовалась модель морской воды с  $pH = 7,92$ .

Условия опытов серии 14—16 приведены ниже. Опыты 16-1 и 16-2 параллельные.

Таблица 41.

Состав газа и скорость его выделения в опытах серии 10 \*)

| Параметр   | 10-й | 10-9           | 10-7-8 | 10-5-6  | 10-3-4 | 10-1-2 | 2-1**)         |      |       |       |       |
|--|------|----------------|--------|---------|--------|--------|----------------|------|-------|-------|-------|
|  |      |                |        |         |        |        | 20             | 20   | 70    | 80    | 90    |
| $t, ^\circ\text{C}$                                  | 20   | 20             | 20     | 60      | 60     | 60     | 20             | 20   | 70    | 80    | 90    |
| $P, \text{МПа}$                                      | —    | 0,9            | 0,9    | —       | 0,9    | 0,9    | 0,9            | 0,9  | 0,9   | 0,9   | 0,9   |
| $f, \text{Гц}$                                       | —    | —              | 2      | —       | —      | 2      | —              | -15  | 15    | 15    | 15    |
| $S, \text{мкм}$                                      | —    | —              | 1,7    | —       | —      | 1,7    | —              | -1,0 | 1,0   | 1,0   | 1,0   |
| $\tau, \text{ч}$                                     | 3700 | 3025           | 910    | 919     | 900    | 807    | 4700           | 140  | 380   | 260   | 335   |
| Свободно выделившийся газ, мл                        | Отс. | Отс.           | 11,4   | 90,3    | 18,9   | 31,4   | Отс.           | Отс. | 513,0 | 699,6 | 850,0 |
| Газ вакуумной дегазации после опыта, мл              | 16,3 | Не проводилась | 177,0  | 144,9   | 94,8   | 214,1  | Не проводилась |      |       |       |       |
| Состав газовой фазы, %                               |      |                |        |         |        |        |                |      |       |       |       |
| $\text{CH}_4$  | Сл.  |                | 0,6    | 0,17    | 1,6    | Сл.    |                |      |       |       |       |
| $\text{C}_2\text{H}_6$                               | Отс. |                | Сл.    | Сл.     | 0,09   | 0,06   |                |      |       |       |       |
| $\text{C}_3\text{H}_8$                               | »    |                | 11,2   | 4,45    | 9,8    | 9,04   |                |      |       |       |       |
| $\text{C}_3\text{H}_6$                               | »    |                | 0,6    | 0,2     | 0,6    | 0,86   |                |      |       |       |       |
| $\text{C}_4\text{H}_{10} \left( \frac{i}{n} \right)$ | »    |                | 3,2    | 1,9     | 2,5    | 3,24   |                |      |       |       |       |
|  |      |                | 0,8    | 0,3     | 1,1    | 2,36   |                |      |       |       |       |
| $\text{C}_4\text{H}_8$                               | »    |                | 0,2    | 0,08    | 0,18   | 0,32   |                |      |       |       |       |
| $\text{H}_2$   | 0,1  |                | 0,6    | 0,04    | 0,4    | 0,30   |                |      |       |       |       |
| $\text{O}_2$   | 18,5 |                | 15,1   | 17,3    | 12,2   | 15,9   |                |      |       |       |       |
| $\text{N}_2$   | 81,3 |                | 67,7   | 75,56   | 71,6   | 67,4   |                |      |       |       |       |
| Суммарный объем УВ, мл                               | Отс. | —              | 31,3   | 16,6    | 18,0   | 40,0   |                |      | 0,2   | 3,5   | 2,3   |
| Средняя скорость выделения УВ $\cdot 10^2$ мл/ч      | 0    | —              | 3,4    | 1,8     | 2,0    | 4,9    | 0              | 0    | 0,05  | 1,4   | 0,7   |
| Средняя скорость выделения свободного газа, мл/ч     | 0    |                | 0,01   | 0,1***) | 0,02   | 0,04   | 0              | 0    | 1,3   | 2,7   | 2,5   |

\*) Вакуумная дегазация камер с образцами перед опытами не проводилась.

\*\*) Термовакuumная дегазация после опыта не проводилась.

\*\*\*) Газ с воздухом.

| Образец | t, °C | P, МПа | f, Гц | S, мкм | τ, ч |
|---------|-------|--------|-------|--------|------|
| 14-5    | 20    | —      | —     | —      | 4170 |
| 14-3    | 60    | —      | —     | —      | 1005 |
| 14-2    | 60    | 0,9    | —     | —      | 1005 |
| 16-3    | 20    | 0,9    | 7,6   | 0,6    | 1206 |
| 14-4    | 20    | 0,9    | 15    | 0,6    | 1060 |
| 16-4    | 20    | 0,9    | 20    | 0,6    | 1180 |
| 16-1    | 60    | 0,9    | 7,6   | 0,6    | 1206 |
| 16-2    | 60    | 0,9    | 7,6   | 0,6    | 1206 |
| 14-1    | 60    | 0,9    | 15    | 0,6    | 950  |

Химическая характеристика керогенов кукурсита, выделенных из опытных образцов, свидетельствует о стабильности их структуры в условиях экспериментов (табл. 42). Опыты, проведенные при 20°C и статическом давлении 0,9 МПа с воздействием динамических нагрузок различной частоты (7,6, 15 и 20 Гц) при очень небольших амплитудах упругих деформаций образцов (0,6 мкм), не вызвали фиксируемых изменений в элементном составе керогенов и в содержании в нем гидроксильных и карбонильных групп. Не изменились эти характеристики керогена и при нагревании образца до 60°C при воздействии динамических нагрузок с частотой 7,6 Гц. И только увеличение частоты деформаций до 15 Гц при тех же 60°C привело к увеличению в керогене содержания углерода с 73,90 (образец 14-2) до 76,56% (образец 14-1) и уменьшению в нем гидроксильных групп с 1,56 до 0,92% (см. табл. 42). В структуре керогенов, выделенных из образцов, подвергавшихся воздействию упругих деформаций, в которых методами химического анализа не было зафиксировано изменений, ИК-спектроскопией установлены небольшие изменения по основным полосам поглощения, связанным

Т а б л и ц а 42. Химическая характеристика керогенов из образцов серии 14—16

| Параметр   | 14-5  | 14-3  | 14-2  | 16-3  | 14-4  | 16-4  | 16-1  | 16-2  | 14-1  |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Содержание, %                                    |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| W <sup>a</sup>                                   | 0,64  | 1,05  | 0,73  | 0,62  | 0,75  | 0,61  | 0,59  | 0,64  | 0,83  |
| A <sup>c</sup>                                   | 15,65 | 16,15 | 14,57 | 11,59 | 16,09 | 11,76 | 12,76 | 11,87 | 15,14 |
| Элементный состав, %                             |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| C  | 74,43 | 73,66 | 73,90 | 73,55 | 73,05 | 73,04 | 73,45 | 73,67 | 76,56 |
| H  | 9,31  | 9,24  | 9,25  | 8,77  | 9,33  | 8,76  | 9,09  | 9,16  | 9,26  |
| ΣNSO   | 16,26 | 17,10 | 16,85 | 17,68 | 17,62 | 18,20 | 17,46 | 17,17 | 14,08 |
| H/C (ат.)  | 1,49  | 1,49  | 1,49  | 1,42  | 1,52  | 1,43  | 1,47  | 1,48  | 1,44  |
| Содержание кислорода в функциональных группах, % |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| O <sub>COOH</sub>                                | Отс.  | Отс.  | Отс.  |       | Отс.  |       |       |       | Отс.  |
| O <sub>OH</sub>                                  | 1,58  | 1,57  | 1,56  |       | 1,59  |       |       |       | 0,92  |
| O <sub>CO</sub>                                  | 0,90  | 0,88  | 0,93  |       | 0,86  |       |       |       | 0,78  |

Т а б л и ц а 43. Характеристика химической структуры керо-  
генов кукурсита серии 14 по данным ИКС

| Оптическая плотность на характеристических частотах, см <sup>-1</sup> | Образец |      |      |      |        |
|---|---------|------|------|------|--------|
|   | 14-5    | 14-4 | 14-2 | 14-4 | 14-1   |
| 720   | 0,07    | 0,07 | 0,06 | 0,06 | 0,07   |
| 1378  | 0,05    | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,06   |
| 2860  | 0,69    | 0,67 | 0,65 | —    | 0,67   |
| 2930  | 1,44    | 1,49 | 1,54 | —    | 1,51   |
| 1700  | 0,56    | 0,58 | 0,52 | 0,52 | 0,62*) |
| 1600  | 0,47    | 0,52 | 0,45 | 0,45 | 0,64   |
| 1040  | 0,78    | 0,81 | 0,73 | 0,76 | 0,97   |
| 750   | 0,05    | 0,05 | 0,05 | 0,04 | 0,06   |
| 3400  | 0,24    | 0,28 | 0,28 | 0,27 | 0,42   |

\*) Рост значения из-за резкого увеличения интенсивности рядом расположенной полосы поглощения 1600 см<sup>-1</sup>.

Т а б л и ц а 44. Химическая характеристика битумоидов из образцов серии 14—16 (ленинградский кукурсит)

| Параметр                  | Образец |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                           | 14-5    | 14-3  | 14-2  | 16-3  | 14-4  | 16-4  | 16-1  | 14-1  |
| Выход ХБ на ОВ, %         | 1,35    | 1,38  | 1,04  | 1,59  | 1,33  | 1,28  | 1,21  | 1,06  |
| Выход СББ на ОВ, %        | 0,77    | 0,67  | 0,65  | 0,74  | 0,32  | 0,57  | 0,53  | 0,73  |
| Элементный состав ХБ, %   |         |       |       |       |       |       |       |       |
| С                         | 79,22   | 74,18 | 75,48 | 73,54 | 78,21 | 77,64 | 76,71 | 75,95 |
| Н                         | 10,24   | 10,29 | 10,06 | 9,51  | 9,86  | 10,33 | 10,22 | 10,00 |
| ΣNSO                      | 10,54   | 15,53 | 14,46 | 16,95 | 11,93 | 12,03 | 13,08 | 14,04 |
| Н/С (ат.)                 | 1,54    | 1,65  | 1,59  | 1,54  | 1,50  | 1,59  | 1,59  | 1,57  |
| Компонентный состав ХБ, % |         |       |       |       |       |       |       |       |
| масла                     | 8,00    | 7,40  | 6,78  | 8,01  | 11,50 | 13,65 | 16,10 | 10,66 |
| см. бенз.                 | 5,83    | 4,23  | 5,34  | 4,10  | 5,00  | 5,93  | 7,26  | 7,00  |
| см. спиртобенз.           | 60,92   | 64,87 | 66,12 | 55,38 | 62,50 | 48,10 | 53,47 | 64,67 |
| асфальтены                | 25,25   | 23,40 | 21,73 | 32,51 | 21,00 | 32,34 | 21,54 | 17,67 |
| Отношения                 |         |       |       |       |       |       |       |       |
| масла                     |         |       |       |       |       |       |       |       |
| асфальтены                | 0,32    | 0,32  | 0,31  | 0,07  | 0,55  | 0,42  | 0,75  | 0,60  |
| масла                     |         |       |       |       |       |       |       |       |
| см. спиртобенз.           | 0,13    | 0,11  | 0,10  | 0,07  | 0,18  | 0,30  | 0,30  | 0,16  |
| см. спиртобенз.           |         |       |       |       |       |       |       |       |
| асфальтены                | 2,41    | 2,77  | 3,04  | 0,99  | 2,98  | 1,39  | 2,49  | 3,66  |
| Элементный состав СББ, %  |         |       |       |       |       |       |       |       |
| С                         | 58,32   |       |       | 63,14 | 62,67 | 59,76 | 55,86 | 58,94 |
| Н                         | 7,91    |       |       | 7,93  | 8,28  | 7,86  | 8,14  | 8,35  |
| ΣNSO                      | 33,12   |       |       | 28,93 | 29,05 | 32,38 | 36,00 | 32,71 |
| Н/С (ат.)                 | 1,62    |       |       | 1,49  | 1,57  | 1,57  | 1,74  | 1,69  |

Таблица 45. Химическая характеристика битумоидов из образцов серии 14 по данным ИРС

| Битумоид         | Оптическая плотность на характеристических частотах, $\text{см}^{-1}$ | Образец |      |      |      |      |
|------------------|---|---------|------|------|------|------|
|                  |   | 14-5    | 14-3 | 14-2 | 14-4 | 14-1 |
| Хлороформенный   | 1378  | 0,81    | 0,79 | 0,80 | 0,87 | 0,79 |
|                  | 2860  | 2,44    | 2,36 | 2,36 | —    | 2,38 |
|                  | 2930  | 4,07    | 3,60 | 3,92 | —    | 3,37 |
|                  | 1740  | 0,97    | 0,99 | 0,91 | 0,89 | 0,82 |
|                  | 1170  | 0,75    | 0,68 | 0,69 | 0,75 | 0,67 |
|                  | 1720  | 1,23    | 1,14 | 1,16 | 1,07 | 1,04 |
|                  | 1700  | 1,39    | 1,32 | 1,31 | 1,11 | 1,16 |
|                  | 1680  | 0,91    | 0,89 | 0,86 | 0,86 | 0,84 |
|                  | 1280  | 0,73    | 0,70 | 0,77 | 0,75 | 0,71 |
|                  | 1610  | 0,40    | 0,40 | 0,38 | 0,43 | 0,44 |
| 3400             | 0,35  | 0,35    | 0,37 | —    | 0,36 |      |
| Спиртобензольный | 1378  | 1,12    | 1,10 | —    | 1,09 | 1,05 |
|                  | 2860  | 1,62    | 1,66 | —    | 1,64 | 1,59 |
|                  | 2930  | 2,51    | 2,48 | —    | 2,28 | 2,48 |
|                  | 1720  | 1,86    | 1,80 | —    | 1,64 | 1,60 |
|                  | 1700  | 1,68    | 1,72 | —    | 1,59 | 1,57 |
|                  | 1680  | 1,32    | 1,32 | —    | 1,31 | 1,22 |
|                  | 1640  | 0,96    | 0,89 | —    | 0,99 | 1,09 |
|                  | 1620  | 0,98    | 0,89 | —    | 1,01 | 0,01 |
|                  | 3200  | 0,99    | 0,87 | —    | 1,15 | 1,15 |
|                  | 3400  | 0,97    | 0,84 | —    | 1,24 | 1,17 |

с присутствием алифатических связей, конденсированных ароматических структур, структур с различным числом замещения атомов водорода в бензольном кольце (табл. 43).

Хлороформенные битумоиды, выделенные из экспериментальных образцов ленинградского кукурерита, характеризуются высокой сте-

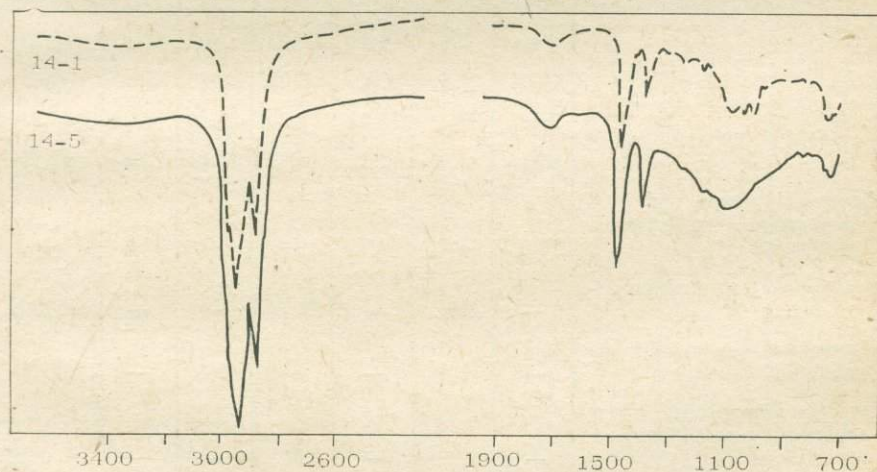


Рис. 22. Инфракрасные спектры масляных фракций образцов серии 14.

| Параметр   | 14-5                |      | 16-1  |       |       | 14-4                |                      |
|--|---------------------|------|-------|-------|-------|---------------------|----------------------|
|  |                     |      |       |       |       |                     |                      |
| $P$ , МПа  |                     | —    |       | 0,9   |       |                     | 0,9                  |
| $t$ , °С   |                     | 20   |       | 20    |       |                     | 20                   |
| $f$ , Гц   |                     | —    |       | 7,6   |       |                     | 15                   |
| $S$ , мкм  |                     | —    |       | 0,6   |       |                     | 0,6                  |
| $\tau$ , ч   |                     | 4170 |       | 1206  |       |                     | 1060                 |
| Время отбора пробы газа от начала эксперимента, ч                        | 0                   | 4170 | 0     | 290   | 1206  | 0                   | 1060                 |
| Объем газа, мл. начальной (до опыта) вакуумной дегазации                 | 227,0               | —    | 306,2 | —     | —     | 347,3               | —                    |
| свободно выделившегося   | —                   | Отс. |       | 86,1  | —     | —                   | 19,3 **)             |
| конечной (после опыта) вакуумной дегазации                               | —                   | 70,1 | —     | —     | 172,3 | —                   | 676,2                |
| Состав газовой фазы, об. %   |                     |      |       |       |       |                     |                      |
| $CH_4$   | Отс.                | 1,73 | 0,46  | 57,7  | 1,08  | Отс.                | 9,18                 |
| $C_2H_6$   | Отс.                | 0,27 | 0,06  | Отс.  | 0,66  | Отс.                | Сл.                  |
| $C_3H_8$   | 4,31                | 0,13 | 0,03  | Отс.  | 0,27  | 4,87                | Сл.                  |
| $C_3H_6$   | 0,17                | 0,07 | Отс.  | Отс.  | 0,06  | 0,31                | Отс.                 |
| $C_4H_{10} \left( \frac{i}{n} \right)$                                   | $\frac{3,44}{0,78}$ | Отс. | Сл.   | Отс.  | Отс.  | $\frac{2,39}{1,20}$ | $\frac{16,89}{Отс.}$ |
| $C_4H_8 \left( \frac{i}{n} \right)$                                      | Сл.                 | Отс. | Отс.  | Отс.  | Отс.  | $\frac{0,14}{Отс.}$ | Отс.                 |
| $CO_2$   | Отс.                | 3,0  | 12,6  | 0,29  | 2,30  | Отс.                | 0,22                 |
| $H_2$  | 0,01                | 1,4  | Сл.   | 0,05  | 0,23  | Отс.                | 0,13                 |
| $N_2$  | 73,2                | 89,4 | 75,57 | 35,20 | 34,40 | 73,20               | 60,38                |
| $O_2$  | 18,1                | 4,0  | 11,23 | 6,76  | 11,0  | 17,9                | 13,19                |
| Объем УВ в газе, мл начальной вакуумной дегазации                        | 19,8                | —    | 1,7   | —     | —     | 30,9                | —                    |
| свободно выделившегося газа  | —                   | Отс. | —     | 49,7  | —     | —                   | Не опр.              |
| конечной вакуумной дегазации   | —                   | 1,5  | —     | —     | 3,6   | —                   | 181,3                |
| Скорость образования УВ в свободно выделившемся газе $\cdot 10^2$ , мл/ч | —                   | 0    | —     | 17    | —     | —                   | Не опр.              |
| Средняя скорость образования УВ $\cdot 10^3$ , мл/ч ****)                | 0,4                 | 0,4  | —     | —     | 44,2  | —                   | 17,1                 |

серий 14—16 (расчеты на 100 г ОВ)

| 16-4  |       | 14-3                |                         |         |         |                     | 14-2*)               |                     |                    |
|-------|-------|---------------------|-------------------------|---------|---------|---------------------|----------------------|---------------------|--------------------|
|       | 0,9   |                     |                         |         | —       |                     |                      | 0,9                 |                    |
|       | 20    |                     |                         |         | 60      |                     |                      | 60                  |                    |
|       | 20    |                     |                         |         | —       |                     |                      | —                   |                    |
|       | 0,6   |                     |                         |         | —       |                     |                      | —                   |                    |
|       | 1180  |                     |                         |         | 1005    |                     |                      | 1005                |                    |
| 0     | 1180  | 0                   | 340                     | 620     | 800     | 1005                | 0                    | 1005                |                    |
| 260,9 | —     | 146,8               | —                       | —       | —       | —                   | 195,7                | —                   |                    |
| —     | Отс.  | —                   | 22,00                   | 8,4     | 16,9    | 5,2                 | —                    | Отс.                |                    |
| —     | 270,5 | —                   | —                       | —       | —       | 751,2               | —                    | 391,7               |                    |
| 1,07  | 1,7   | Отс.                | Анализ не<br>проводился | 26,82   | 4,65    | 8,63**)             | Отс.                 | 24,64               |                    |
| 0,25  | 0,89  | Отс.                |                         | 0,38    | 1,25    | 0,01                | Отс.                 | 1,42                |                    |
| 0,03  | 0,35  | 6,84                |                         | 17,40   | Сл.     | Сл.                 | 4,39                 | 1,32                |                    |
| 0,01  | 0,21  | 0,17                |                         | Не опр. |         |                     | Отс.                 | 0,28                | Отс.               |
| Отс.  | Отс.  | $\frac{4,16}{2,22}$ |                         | Не опр. | Не опр. | Не опр.             | $\frac{14,48}{Отс.}$ | $\frac{1,87}{0,70}$ | $\frac{13,3}{4,7}$ |
| Отс.  | Отс.  | $\frac{0,29}{Отс.}$ | »                       | »       | Отс.    | $\frac{0,16}{Отс.}$ | Отс.                 | Отс.                |                    |
| 0,06  | 0,75  | Отс.                | »                       | »       | 0,26    | Отс.                | 0,03                 |                     |                    |
| 0,08  | 1,70  | 0,01                | »                       | »       | 0,23    | Отс.                | 0,71                 |                     |                    |
| 84,09 | 83,0  | 62,40               |                         | 53,4    | 88,2    | 61,88               | 68,0                 | 44,45               |                    |
| 14,26 | 13,1  | 16,90               |                         | 2,3     | 3,9     | 14,48               | 15,6                 | 10,43               |                    |
| 3,6   | —     | 20,1                |                         | —       | —       | —                   | 14,5                 | —                   |                    |
| —     | Отс.  | —                   |                         | 3,7     | 4,0     | Не опр.             | —                    | Отс.                |                    |
| —     | 8,5   | —                   |                         | —       | —       | 174,8               | —                    | 177,8               |                    |
| —     | 0     | —                   |                         | 1,3     | 0,6     | Не опр.             | —                    | —                   |                    |
| —     | 7,2   | —                   |                         | —       | —       | 179,0               | —                    | 177,0               |                    |

| Параметр   | 16-2  |         | 14-1*) |                      |                  |          |
|--|-------|---------|--------|----------------------|------------------|----------|
| $P$ , МПа  | 0,9   |         | 0,9    |                      |                  |          |
| $t$ , °C   | 60    |         | 60     |                      |                  |          |
| $f$ , Гц   | 7,6   |         | 20     |                      |                  |          |
| $S$ , мкм  | 0,6   |         | 0,6    |                      |                  |          |
| $\tau$ , ч   | 1206  |         | 950    |                      |                  |          |
| Время отбора пробы газа от начала эксперимента, ч                        | 0     | 1206    | 0      | 70                   | 800              | 905      |
| Объем газа, мл.  |       |         |        |                      |                  |          |
| начальной (до опыта) вакуумной дегазации                                 | 63,7  | —       | 235,0  | —                    | —                | —        |
| свободно выделившегося   | —     | 20,4    | —      | 18,1                 | 19,9             | 19,9     |
| конечной (после опыта) вакуумной дегазации                               | —     | 107,0   | —      | —                    | —                | 931,3    |
| Состав газовой фазы, об. %   |       |         |        |                      |                  |          |
| $CH_4$   | 0,64  | 2,05**) | 0,96   | Анализ не проводился | $\Sigma$ УВ-9,52 | 16,04**) |
| $C_2H_6$   | 0,08  | 0,92    | —      |                      |                  | Сл.      |
| $C_3H_8$   | 0,06  | 0,70    | 9,66   | —                    | —                | Сл.      |
| $C_3H_6$   | Отс.  | 0,05    | 0,29   | —                    | —                | Отс.     |
| $C_4H_{10} \left( \frac{i}{n} \right)$                                   | 0,06  | 0,13    | 4,45   | —                    | —                | 27,8     |
|  | Отс.  | Отс.    | 1,04   | —                    | —                | —        |
| $C_4H_8 \left( \frac{i}{n} \right)$                                      | Отс.  | Отс.    | Сл.    | —                    | —                | Отс.     |
| $CO_2$   | 1,10  | 4,0     | Отс.   | —                    | Отс.             | 0,19     |
| $H_2$  | 0,06  | 0,04    | Отс.   | —                    | 0,38             | 0,38     |
| $N_2$  | 85,6  | 80,0    | 67,2   | —                    | 85,8             | 45,37    |
| $O_2$  | 12,04 | 12,0    | 16,40  | —                    | 4,3              | 10,18    |
| Объем УВ в газе, мл  |       |         |        |                      |                  |          |
| начальной вакуумной дегазации  | 0,5   | —       | 38,5   | —                    | —                | —        |
| свободно выделившегося газа  | —     | Не опр. | —      | —                    | 1,9              | —        |
| конечной вакуумной дегазации   | —     | 0,5     | —      | —                    | —                | 417,6    |
| Скорость образования УВ в свободно выделившемся газе $\cdot 10^2$ , мл/ч |       |         |        |                      |                  |          |
| Средняя скорость образования УВ $\cdot 10^3$ , мл/ч ***)                 | 4,1   |         | 463,5  |                      |                  |          |

\*) температура в камерах достигала +75°C:

\*\*) состав газа определяется по сумме свободно выделившегося газа и газа конечной вакуумной дегазации;

\*\*\*) средняя скорость рассчитывалась по сумме объемов УВ в свободно выделившемся газе и газе конечной вакуумной дегазации.

Т а б л и ц а 47. Сопоставление средних скоростей генерации углеводородных газов в опытах серии 14—16 (расчеты на 100 г ОБ)

| Параметр   | 14-5 | 16-1  | 14-4  | 16-4  | 14-3  | 14-2  | 16-2  | 14-1  |
|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $t$ , °С   | 20   | 20    | 20    | 20    | 60    | 60    | 60    | 60    |
| $P$ , МПа  | —    | 0,9   | 0,9   | 0,9   | —     | 0,9   | 0,9   | 0,9   |
| $f$ , Гц   | —    | 7,6   | 15    | 20    | —     | —     | 7,6   | 20    |
| $S$ , мкм  | —    | 0,6   | 0,6   | 0,6   | —     | —     | 0,6   | 0,6   |
| $\tau$ , ч   | 4170 | 1206  | 1060  | 1180  | 1005  | 1005  | 1206  | 950   |
| Свободно выделившийся газ, мл                              | Отс. | 86,1  | 49,3  | Отс.  | 52,4  | Отс.  | 20,4  | 57,9  |
| Газ вакуумной дегазации после опыта, мл                    | 70,1 | 172,3 | 676,2 | 270,5 | 751,2 | 391,7 | 107,0 | 931,3 |
| Суммарный объем газов, мл                                  | 70,1 | 258,4 | 695,5 | 270,5 | 803,6 | 391,7 | 127,4 | 989,2 |
| Суммарный объем углеводородных газов, мл                   | 1,5  | 53,3  | 181,3 | 8,5   | 174,8 | 177,8 | 5,0   | 417,6 |
| Средняя скорость выделения углеводородов $\cdot 10^2$ мл/ч | 0,04 | 4,4   | 17,1  | 0,72  | 17,4  | 17,7  | 0,41  | 46,1  |

пенью восстановленности (Н/С (ат.) — 1,50—1,65). Содержание масляных фракций невелико, но возрастает под воздействием упругих деформаций, за исключением образца 16-3, который при 20°С подвергался деформациям с минимальной для этой серии частотой — 7,6 Гц. Увеличение частоты деформаций до 15 и 20 Гц при тех же 20°С вызвало трансформацию битумоидов, в результате которой в составе ХБ уменьшилось содержание асфальтово-смолистых компонентов и возросло содержание масел. В этих образцах (14-4, 16-4) соответственно возросли величины отношения масел к асфальтенам и спиртобензольным смолам. В опытах, проведенных при 60°С, в условиях обоих режимов механических полей (7,6 и 15 Гц) ХБ обогатились маслами. В их составе снизилось содержание асфальтенов, и отношение масла/асфальтены достигло максимальных величин (табл. 44).

Структурные изменения в составе хлороформенных битумоидов, установленные по ИК-спектрам, незначительны (табл. 45). Под воздействием механических полей (образцы 14-4 и 14-1) наблюдается выраженная тенденция к снижению в них количества насыщенных СН связей, слегка увеличивается доля ароматических соединений, убывает количество С=О групп, сопряженных как с насыщенными, так и с непредельными связями.

В спиртобензольных битумоидах под воздействием механических полей произошли изменения, аналогичные тем, что зафиксированы ИК-спектрами в хлороформенных битумоидах (см. табл. 45). В них возросло количество ароматических структур, в том числе конденсированных, и непредельных связей, обусловленных ростом гидроксильных, и, возможно, аминных групп (1610, 1620, 1640, 3200 и 3400  $\text{см}^{-1}$ ); снизилось содержание  $\text{CH}_3$  групп (1378  $\text{см}^{-1}$ ). ИК-спектры масляных фракций, выделенных из ХБ, с увеличением

нагрузок на образец (от образца 14-5 до образца 16-1) качественно не изменились, и только при одновременном воздействии температуры (60°C) и механического поля максимальной частоты (15 Гц, образец 14-1) вид спектра изменился (рис. 22). В маслах, выделенных из этого образца, возросла роль насыщенных СН связей и появилась полоса, принадлежащая замещенным ароматическим структурам.

Структурные изменения в асфальтово-смолистых компонентах свелись в основном к перераспределению между ними кислородсодержащих групп.

В опытах серии 14—16 объем свободно выделившегося газа закономерно меняется в зависимости от условий экспериментов, что, возможно, связано с различиями в подготовке опытов, в частности, с различной степенью дегазации камер с образцами перед опытами и после их завершения. В составе углеводородных газов максимально содержание метана, достигающее 26,8 в опытах, проводившихся при 60°C. Содержание гомологов метана по всем опытам колеблется от сотых долей до нескольких процентов (табл. 46).

Сопоставление средних скоростей выделения газообразных углеводородов, рассчитанных на сумму углеводородов, содержащихся в свободном газе и газе термовакуумной дегазации камер после завершения опытов, показало (табл. 47), что скорость выделения углеводородов возрастает с ростом температуры (20°C и 60°C, опыты 14-5 и 14-3) и не зависит от наложения статической нагрузки (опыты 14-3 и 14-2). Воздействие механических полей приводит к увеличению скорости выделения углеводородов в условиях обоих температурных режимов.

### ПРЕОБРАЗОВАНИЕ РАССЕЯННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА (РОВ) ПОРОД

Серия 15. Для изучения влияния механических полей на преобразование РОВ была взята порода куонамской свиты (С<sub>1</sub>) с высоким содержанием органического вещества (20,65%) класса сапропелитов, находящегося на Д стадии катагенеза.

Из породы предварительно были извлечены растворимые компоненты — хлороформенные и спиртобензолные битумоиды (последние — после обработки породы 10%-ной соляной кислотой). Экстракция проводилась в аппаратах Сокслета. Содержание ОВ в породе после удаления карбонатов 24,4%.

Порода в камеры загружалась без добавления песка. В качестве водной фазы использовалась модель морской воды с рН = 7,95. Дегазация камер перед опытами не проводилась. В серии 15 было 4 эксперимента, условия которых приведены ниже.

| Образец | t, °C | P, МПа | f, Гц | S, мкм | τ, ч  |
|---------|-------|--------|-------|--------|-------|
| 15-4    | 20    | —      | —     | —      | 11500 |
| 15-2    | 60    | 0,9    | —     | —      | 1850  |
| 15-3    | 20    | 0,9    | 12    | 2,0    | 1816  |
| 15-1    | 60    | 0,9    | 12    | 1,8    | 1812  |

Время, составляющее разницу между продолжительностью опыта 15-4 и остальными, камеры находились при комнатной температуре без механических воздействий. После завершения экспериментов из образцов последовательно выделялись хлороформные и спиртобензолные битумоиды. Выход ХБ на породу и на РОВ по всем образцам практически не изменился. Содержание СББ возросло в опытах, проводившихся с воздействием механических полей (образцы 15-3 и 15-1), что свидетельствует о новообразовании дополнительных количеств растворимых компонентов за счет деструкции керогенной части ОВ (табл. 48). Деструкция, вероятно, идет с образованием высокомолекулярных структур с повышенным содержанием гетероатомов. Это обусловило увеличение содержания спиртобензолных смол в составе СББ.

В опыте 15-1 содержание СББ возросло в 2,3 раза по сравнению с опытом 15-2, который проводился при тех же температурных условиях (60°C) и статических нагрузках (0,9 МПа), но без механических воздействий.

Судя по компонентному составу, в хлороформном битумоиде, выделенном из образца 15-1, под воздействием динамических нагрузок возросла роль нейтральных компонентов — увеличилось содержание масляной фракции и менее кислых бензолных смол, снизилось содержание асфальтенов и спиртобензолных смол. Эти же сдвиги зафиксированы в спиртобензолном битумоиде. Происшедшие изменения в составе битумоидов фиксируются приведенными в табл. 48 величинами отношений, рассчитанных по результатам анализов компонентного состава.

Керогены из образцов этой серии выделялись кислотным обогащением и характеризовались сравнительно невысокой зольностью (1,34—9,42%). Содержание  $S_{\text{нр}}$  составляло 0,15—0,51%.

Заметная карбонизация керогена наблюдалась в условиях опыта 15-1 (табл. 49), где кроме нагревания камеры до 60°C при статической нагрузке 0,9 МПа применялись механические поля (12 Гц, 1,8 мкм). Если сравнивать с опытом 15-2, в котором механические воздействия не применялись, то содержание углерода в керогене возросло с 74,5 до 76,56%. Кероген потерял некоторое количество кислорода карбоксильной функции (7%).

В опытах серии 15 наблюдалось выделение свободного газа в очень небольших количествах при нагревании камеры до 60°C со статической нагрузкой (образец 15-2) и при 20°C со статической и динамической нагрузками (образец 15-3). Количество выделившегося в свободную фазу газа в этих опытах составило соответственно 12,9 и 21,4 мл в расчете на 100 г ОВ. По-видимому, этот газ представляет собой преимущественно газы, десорбированные с поверхности керогена при нагревании образца до 60°C в первом опыте и под воздействием упругих деформаций — во втором. И хотя в опыте 15-3 проводилась дегазация камеры перед началом опыта, по составу выделившийся газ соответствует газу, который может быть получен при дополнительной дегазации камеры перед началом опыта: в нем снизилось содержание метана и возросло пропана

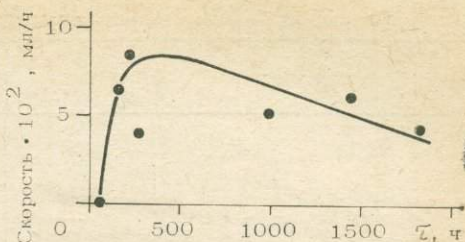
Т а б л и ц а 48. Выход битумоидов и их компонентный состав в опытах серии 15

| Параметр                   | 15-4  | 15-2  | 15-3  | 15-1  |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Выход ХБ, %                |       |       |       |       |
| на породу                  | 0,100 | 0,075 | 0,073 | 0,085 |
| на ОБ                      | 0,40  | 0,31  | 0,30  | 0,35  |
| Выход СББ, %               |       |       |       |       |
| на породу                  |       | 0,17  | 0,22  | 0,41  |
| на ОБ                      |       | 0,71  | 0,90  | 1,68  |
| Компонентный состав ХБ, %  |       |       |       |       |
| масла                      | 1,98  |       | 4,20  | 14,08 |
| см. бенз.                  | 1,01  |       | 2,50  | 23,11 |
| см. спиртобенз.            | 47,51 |       | 55,23 | 39,70 |
| асфальтены                 | 49,50 |       | 38,07 | 23,10 |
| Отношения в ХБ             |       |       |       |       |
| масла                      |       |       |       |       |
| асфальтены                 | 0,04  |       | 0,11  | 0,61  |
| масла                      |       |       |       |       |
| см. спиртобенз.            |       |       | 0,08  | 0,35  |
| см. спиртобенз.            | 0,96  |       | 1,45  | 1,72  |
| асфальтены                 |       |       |       |       |
| Компонентный состав СББ, % |       |       |       |       |
| масла                      |       | 3,69  |       | 8,27  |
| см. бенз.                  |       | 3,88  |       | 1,55  |
| см. спиртобенз.            |       | 28,60 |       | 52,46 |
| асфальтены                 |       | 62,63 |       | 37,73 |
| Отношения в СББ            |       |       |       |       |
| масла                      |       |       |       |       |
| асфальтены                 |       | 0,06  |       | 0,22  |
| масла                      |       |       |       |       |
| см. спиртобенз.            |       | 0,14  |       | 0,16  |
| см. спиртобенз.            |       | 0,45  |       | 1,39  |
| асфальтены                 |       |       |       |       |

Т а б л и ц а 49. Характеристика керогенов из образцов серии 15 (порода куонамской свиты)

| Параметр   | 15-4  | 15-2  | 15-3 | 15-1  |
|--|-------|-------|------|-------|
| Содержание, %                                    |       |       |      |       |
| $W^a$  | 1,35  | 1,32  | 2,45 | 1,90  |
| $A^a$  | 4,58  | 1,34  | 9,42 | 1,84  |
| $S_{\text{спир}}^a$                              | 0,15  | 0,51  |      | 0,32  |
| Элементный состав, %                             |       |       |      |       |
| С  | 74,90 | 74,54 |      | 76,56 |
| Н  | 7,16  | 7,71  |      | 7,86  |
| $\Sigma\text{NSO}$                               | 17,94 | 17,75 |      | 15,58 |
| Н/С(ат.)   | 1,14  | 1,23  |      | 1,22  |
| Содержание кислорода в функциональных группах, % |       |       |      |       |
| $O_{\text{COOH}}$                                |       | 1,71  |      | 1,42  |
| $O_{\text{OH}}$                                  |       | 4,87  |      | 4,73  |

Рис. 23. Изменение скорости генерации углеводородных газов в ходе опыта 15-1.



(табл. 50). Камера с образцом 15-2 перед началом опыта вообще не дегазировалась. Но судя по составу, в нем, кроме газа, десорбированного с поверхности образца, возможна примесь вновь образованного (появились углекислый газ и водород). В газе термовакuumной дегазации после завершения опыта 15-2 обнаружены метан и его гомологи, включая бутаны. Но оценить долю генерированного газа не представляется возможным. В табл. 51 приведены результаты расчета скоростей выделения УВ исходя из общей их суммы в свободно выделившемся газе и газе вакуумной дегазации.

В опыте 15-1, который проводился при  $60^{\circ}\text{C}$  с наложением статических (0,9 МПа) и динамических (12 Гц и 1,8 мкм) нагрузок, отобрано 9 проб свободно выделившегося газа общим объемом 160,3 мл/100 г ОВ (см. табл. 50). В 1-й пробе, отобранной через 50 ч от начала опыта, углеводороды не обнаружены. Во 2-й пробе (170 ч от начала опыта) появился метан и *n*-бутан, кроме того, обнаружен водород и углекислый газ. На более поздних этапах опыта в газе появляется этан и пропан. Скорость генерации УВ замедлялась во времени (рис. 23). Максимальная скорость наблюдалась примерно через 215 ч от начала опыта и составила  $8,4 \cdot 10^{-2}$  мл/ч. Затем скорость снижалась, но в условиях опыта еще была далека от нулевых значений и через 1430 ч от начала опыта составляла  $6,1 \cdot 10^{-2}$  мл/ч. Последняя проба газа была отобрана в конце опыта (через 1812 ч) и по средней скорости выделения всех газов (не только УВ) близка к скорости, наблюдавшейся через 1430 ч от его начала. Анализ газа не проводился.

Серия 17. Для изучения возможности генерации углеводородов за счет преобразования структуры керогена рассеянного органического вещества в экспериментах этой серии использована предварительно проэкстрагированная хлороформом и спиртобензолом порода, которая затем путем кислотной обработки была обогащена органическим веществом. Порода, представленная аргиллитом, отобрана из нижнеюрских отложений ( $J_1^3$ ) Бадаранской площади (скв. 1, глубина отбора зерна 2039—3047 м). Она содержала 1,52—1,82% РОВ. После удаления битумоидов и обогащения породы содержание ОВ в образце составило 77%. По микрокомпонентному составу РОВ было отнесено к классу садропелито-гумитов (содержание  $Vt \sim 70\%$ ) и по степени преобразования к Д ( $MK_1$ ) стадии катагенеза: показатель преломления витринита  $N_v = 1,738$ .

Кероген, содержащий около 23% минеральных примесей, смешивался с песком в весовом соотношении 1:4. Соотношение ОВ и

Таблица 50. Состав газа и скорость его выделения в опытах серии 15

| Параметр   | 15-2  |             | 15-3    |       |          |                  |
|--|-------|-------------|---------|-------|----------|------------------|
| $P$ , МПа  | 0,9   |             | 0,9     |       |          |                  |
| $t$ , °С   | 60    |             | 20      |       |          |                  |
| $f$ , Гц   | —     |             | 12      |       |          |                  |
| $S$ , мкм  | —     |             | 2,0     |       |          |                  |
| $\tau$ , ч   | 1850  |             | 1816    |       |          |                  |
| Время отбора пробы газа от начала опыта, ч                     | 1460  | 1850        | 0       | 1360  | 1816     | 50               |
| Объем свободно выделившегося газа, мл                          | 12,9  | Отс.        | —       | 21,4  | Отс.     | 6,8              |
| Объем газа конечной вакуумной дегазации, мл                    | —     | 339,2       | 32,2 *) | —     | Не пров. |                  |
| Состав газовой фазы, об. %                                     |       |             |         |       |          |                  |
| СН <sub>4</sub>  | Σ УВ  | 2,79        | 3,40    | 2,84  |          | УВ не обнаружены |
| С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>                                  |       | 0,46        | 0,25    | 0,06  |          |                  |
| С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>                                  | 25,15 | 0,15        | 0,05    | 0,12  |          |                  |
| С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> ( $\frac{i}{n}$ )               |       | <u>0,57</u> | Отс.    | Отс.  |          |                  |
|  |       | 0,02        |         |       |          |                  |
| СО <sub>2</sub>  | 0,55  | 4,15        | »       | 0,12  |          | Не опр.          |
| Н <sub>2</sub>   | 4,1   | 0,03        | »       | Отс.  |          | »                |
| Ν <sub>2</sub>   | 58,8  | 77,8        | 85,0    |       |          | »                |
| О <sub>2</sub>   | 11,4  | 14,0        | 11,3    | 96,84 |          | »                |
| Объем УВ в свободно выделившемся газе, мл                      | 3,2   | —           | —       | 0,7   |          | Отс.             |
| Скорость выхода свободновыделившихся УВ · 10 <sup>3</sup> мл/ч | 2,2   | —           | —       | 0,5   |          | 0                |
| Объем УВ в газе конечной вакуумной дегазации, мл               | —     | 13,5        | 1,2     | —     |          | —                |
| Средняя скорость выделения УВ · 10 <sup>3</sup> мл/ч (**)      |       | 9,0         |         |       |          |                  |

\*) Газ вакуумной дегазации камеры 15-3 до опыта.

\*\*) Средняя скорость рассчитывалась по сумме объемов УВ в свободно выделившемся газе.

минеральных компонентов в образцах составило 1 : 5,5. В качестве водной фазы использовалась модель морской воды с рН = 7,93.

Условия экспериментов, проведенных с керогеном РОВ, указаны ниже. Два опыта (17-3 и 17-2) проводились параллельно. После завершения экспериментов образцы экстрагировались хлороформом

| Образец | $t$ , °С | $P$ , МПа | $f$ , Гц | $S$ , мкм | $\tau$ , ч |
|---------|----------|-----------|----------|-----------|------------|
| 17-6    | 20       | 0,9       | —        | —         | 8500       |
| 17-4    | 60       | 0,9       | —        | —         | 2100       |
| 17-5    | 20       | 0,9       | 12,5     | 1,4       | 1864       |
| 17-3    | 60       | 0,9       | 12,5     | 1,4       | 1975       |
| 17-2    | 60       | 0,9       | 12,5     | 1,4       | 1345       |

0,9  
60  
12  
1,8  
1812

|       |                              |       |            |                              |       |       |                              |       |
|-------|------------------------------|-------|------------|------------------------------|-------|-------|------------------------------|-------|
| 170   | 200                          | 216   | 270        | 504                          | 980   | 1430  | 1812                         | 1812  |
| 20,4  | 5,4                          | 5,4   | 13,6       | 20,5                         | 31,2  | 29,9  | 27,1                         | —     |
|       |                              |       |            |                              |       |       |                              | 339,2 |
| 19,59 | Анализ не<br>проводил-<br>ся | 26,20 | 13,45      | Анализ не<br>проводил-<br>ся | 78,74 | Отс.  | Анализ не<br>проводил-<br>ся | 2,12  |
| Отс.  |                              | Отс.  | 1,32       |                              | Сл.   | 29,82 |                              | Отс.  |
| »     |                              | 0,20  | 0,29       |                              | »     |       |                              | »     |
| 18,6  |                              |       | 0,48       |                              |       | 61,98 |                              | 2,46  |
| Отс.  |                              | Отс.  | 0,05       |                              | Отс.  | Отс.  |                              | 0,22  |
| 0,55  |                              | »     | Не<br>опр. |                              | 0,3   | Отс.  |                              | 0,52  |
| 2,10  |                              | »     | 1,5        |                              | 0,26  | 4,6   |                              | 0,59  |
| 11,6  |                              | 60,4  | 81,0       |                              | 20,0  | 2,8   |                              | 76,0  |
| 48,0  |                              | 13,2  | 1,8        |                              | 0,7   | 0,8   |                              | 18,1  |
| 7,7   |                              | 1,3   | 2,1        |                              | 24,6  | 27,4  |                              |       |
| 64,0  |                              | 84,0  | 39,0       |                              | 52,0  | 61,0  |                              |       |
| —     |                              | —     | —          |                              |       |       |                              | 16,3  |
|       |                              |       |            |                              |       |       |                              | 44,0  |

ся газе и в газе конечной вакуумной дегазации.

и спиртобензолом, затем минеральная часть (преимущественно песок) отделялась от органической массы в хлороформе. Зольность образцов колебалась от 20,54 до 28,03%. Содержание  $S_{\text{пир}}^a$  превышало 7% (табл. 52), поэтому при пересчете аналитических значений химических параметров на ОВ вводилась поправка, в соответствии с которой истинное содержание минеральных компонентов  $A = A^a + 0,63 \cdot S_{\text{пир}}^a$ .

Анализ керогенов (см. табл. 52) показывает, что в опыте 17-6, который проводился при 20°C со статической нагрузкой, так же как и в опыте 17-5, где налапались, кроме того, динамические на-

Т а б л и ц а 51. Средняя скорость генерации углеводородных газов в опытах серии 15 (расчеты на 100 г ОБ)

| Параметр   | 15-2               | 15-3                     | 15-1  |
|--|--------------------|--------------------------|-------|
| $t$ , °C   | 60                 | 20                       | 60    |
| $P$ , МПа  | 0,9                | 0,9                      | 0,9   |
| $f$ , Гц   | —                  | 12                       | 12    |
| $S$ , мкм  | —                  | 2,0                      | 1,8   |
| $\tau$ , ч   | 1850               | 1816                     | 1812  |
| Свободно выделившийся газ, мл                              | 12,9 <sup>*)</sup> | 21,4                     | 160,3 |
| Газ вакуумной дегазации после опыта, мл                    | 339,2              | Дегазация не проводилась | 339,2 |
| Суммарный объем газов, мл                                  | 352,1              | —                        | 446,5 |
| Суммарный объем углеводородных газов, мл                   | 16,7               | 0,7                      | 79,4  |
| Средняя скорость выделения углеводородов $\cdot 10^3$ мл/ч | 9,0                | 0,5 <sup>**)</sup>       | 44,0  |

<sup>\*)</sup> Дегазация камер с образцом перед опытом не проводилась.

<sup>\*\*)</sup> В расчете использовался только свободно выделившийся газ.

грузки (12,5 Гц, 1,4 мкм), элементный состав керогенов не изменился. Сохранился без изменения элементный состав керогена в опыте 17-4, проводившемся при 60°C и статической нагрузке в 0,9 МПа. Заметно увеличилось количество углерода в керогене только в опытах, где помимо температуры и давления применялись динамические воздействия (параллельные опыты 17-3, 17-2). В этих опытах выделялся свободный газ (33,3 мл/100 г ОБ) со скоростью  $2,5 \cdot 10^{-2}$  мл/ч. При запуске в хроматограф газ был очень сильно разбавлен воздухом и на хроматограмме, кроме азота и кислорода, были идентифицированы только углекислый газ и водород. Наличие в газе  $\text{CO}_2$  может свидетельствовать об отщеплении карбоксильных групп от структуры керогена.

Т а б л и ц а 52. Элементный состав керогенов из образца серии 17 (порода из нижнеюрских отложений Бадаранской площади)

| Параметр             | Образец |       |       |       |       |
|----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
|                      | 17-6    | 17-4  | 17-5  | 17-3  | 17-2  |
| Содержание, %        |         |       |       |       |       |
| $W^a$                | 1,96    | 2,07  | 1,10  | 2,39  | 1,55  |
| $A^a$                | 20,54   | 27,74 | 22,86 | 24,84 | 28,03 |
| $S_{\text{пир}}^a$   | 7,75    | 7,47  | 7,89  | 8,08  | 7,94  |
| Элементный состав, % |         |       |       |       |       |
| C                    | 76,0    | 75,18 | 75,94 | 77,37 | 77,66 |
| H                    | 6,16    | 6,84  | 6,31  | 6,84  | 6,82  |
| $\Sigma \text{NSO}$  | 17,54   | 18,58 | 17,75 | 15,79 | 15,52 |
| H/C (ат.)            | 0,97    | 0,98  | 0,99  | 1,05  | 1,04  |

## 2.5. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ УГЛЕФИКАЦИИ И НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ

Влияние различных факторов (температуры, статических и динамических нагрузок, глинистых минералов) на преобразование ископаемого органического вещества в лабораторных экспериментах оценивалось на основании изучения газовой фазы, растворимых компонентов (битумоидов) и нерастворимой части ОВ — керогенов. Наиболее однозначные заключения по оценке роли указанных факторов, в том числе и механических полей, в преобразовании ОВ получены при изучении керогенов.

В процессе преобразования ОВ в природных условиях состав керогенов трансформируется в направлении их карбонизации, в результате которой в структуре керогена повышается содержание углерода, снижается содержание общего кислорода и кислорода, входящего в состав реакционноспособных функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных, карбонильных). Такая направленность преобразования наблюдается в керогенах всех типов и не зависит от природы ОВ [2].

Результаты, полученные при исследовании керогенов, выделенных из экспериментальных образцов гумусовых, сапропелевых углей и рассеянного ОВ пород, сведены в табл. 53, 54, 56. Рассмотрение этих результатов свидетельствует прежде всего о том, что примененные в экспериментах низкие температуры (20—80°C) и небольшие статические нагрузки (0,6—0,9 МПа) не оказывают на структуру керогенов, находящихся на буроугольной и длиннопламенной стадиях катагенеза, заметного влияния. Этот вывод относится в равной степени к углям и к рассеянному разностям ОВ.

Воздействие механической энергии на экспериментальные образцы, представляющие собой систему порода — ОВ, приводит в ряде экспериментов к существенным преобразованиям структуры керогенов. Степень их трансформации зависит от интенсивности механических полей, действующих на образец. Воздействие полей максимальной интенсивности из примененных в экспериментах ( $f = 30$  Гц,  $S = 4$  мкм) при 20°C вызвало в керогенах гумусовых углей глубокие преобразования (образцы 5-э, 2-э, 3-э). В таких условиях наиболее существенные изменения произошли в керогене кемеровского угля, в котором не только возросло содержание углерода (с 80,93 до 86,55%), но заметно снизилось содержание водорода (с 7,04 до 5,59%) и гетероатомов. В ходе опыта кероген полностью потерял карбоксильные группы, более 90% кислорода гидроксильной функции и более 30% карбонильного кислорода. В керогене почти в 8 раз увеличилось количество парамагнитных центров — произошел разрыв валентных связей с образованием свободных радикалов, значительно возрос по сравнению с контрольным образцом показатель преломления витринита — с 1,732 до 1,817 (см. табл. 17). Все эти данные свидетельствуют о перестройке структуры угля длиннопламенной (Д) стадии катагенеза в структуру, соответствующую жирной (Ж) стадии. Столь сильный эффект

Таблица 53. Химическая характеристика керогенов гумусовых углей

| Место отбора (месторождение)   | Образец                        | Условия экспериментов |        |        |        |          |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|----------|
|                                |                                | t, °C                 | P, МПа | f, Гц  | S, мкм | τ, ч     |
| Сылгы-Бастах, Б <sub>1</sub>   | 3-и                            | 20                    | —      | —      | —      | 353      |
|                                | 3-э                            | 20                    | 0,6    | 1,2/30 | 4,0    | 160/193  |
| Оленекский бассейн, Д          | 2-и                            | 20                    | —      | —      | —      | 400      |
|                                | 2-э                            | 20                    | 0,7    | 30     | 4,0    | 400      |
| Кемеровское, Д                 | 5-и                            | 20                    | —      | —      | —      | 193      |
|                                | 5-э                            | 20                    | 0,6    | 30     | 4,0    | 193      |
| Кангаласское, Б <sub>2</sub>   | 6-и                            | 20                    | —      | —      | —      | 1170     |
|                                | 8-э                            | 20                    | —      | —      | —      | 984      |
|                                |                                | 70                    | —      | —      | —      | 110      |
|                                |                                | 70                    | 0,7    | 1      | 4,0    | 94       |
|                                | 7-э                            | 20/70                 | 0,7    | 1      | 4,0    | 684/270  |
| Сангарское (пл. «Сложный»), БД | 1-и                            | 20                    | —      | —      | —      | 94       |
|                                | 1-э                            | 20                    | 0,6    | 1,2    | 4,0    | 94       |
| Сангарское (пл. «Спутник»), Д  | 9-и                            | 20                    | —      | —      | —      | 3566     |
|                                | 9-1                            | 20                    | 0,9    | 2      | 1,4    | 3566     |
|                                | 9-3                            | 20/70                 | 0,9    | —      | —      | 1675/329 |
|                                | 9-2                            | 20/80                 | 0,9    | 2      | 1,4    | 954/593  |
|                                | 9-4                            | 20/80                 | 0,27   | 10     | 0,6    | 1029/559 |
| Джебарики-Хая, Д               | 11-1                           | 20                    | —      | —      | —      | 5450     |
|                                | 11-2                           | 20                    | 0,9    | —      | —      | 5450     |
|                                | 11-6                           | 20                    | 0,9    | 9,5    | 1,9    | 1430     |
|                                | 11-3                           | 60                    | —      | —      | —      | 1400     |
|                                | 11-4                           | 60                    | 0,9    | —      | —      | 1410     |
|                                | 11-7                           | 60                    | 0,9    | 9,5    | 1,9    | 1390     |
|                                | Джебарики-Хая, Д <sup>*)</sup> | 12-10                 | 20     | —      | —      | —        |
| 12-7                           |                                | 20                    | 0,9    | 2      | 1,7    | 2140     |
| 12-5                           |                                | 60                    | —      | —      | —      | 1380     |
| 12-3                           |                                | 60                    | 0,9    | —      | —      | 2140     |
| 12-1                           |                                | 60                    | 0,9    | 2/6    | 1,7    | 1280/90  |
| 12-2                           |                                | 60                    | 0,9    | 2/6/18 | 1,7    | 1280/374 |
|                                |                                |                       |        |        |        | 476      |

<sup>\*)</sup> К образцам добавлялась монтмориллонитовая глина.

воздействия динамических нагрузок на уголь, по-видимому, следует связывать, во-первых, с происходящей на длиннопламенной стадии углефикации интенсивной потерей кислорода, входящего во внутреннюю структуру керогена в виде мостиковых кислородных связей [163] и, во-вторых, с принципиальным изменением структуры фрагментов углей и характера межмолекулярных взаимодействий, происходящих при переходе газовых углей в жирные. Установлено, что на стадии Ж, которая зафиксирована в керогене (образец 5-э), происходит интенсивное увеличение ароматичности структуры и интенсивная потеря гидроксильных групп, уменьшается роль межмолекулярных водородных связей. Эти процессы в структуре углей, очевидно, ускоряются под воздействием упругих деформаций.

| Содержание на ОВ, % |      |       |                     |                   |                   | Н/С (ат.) |
|---------------------|------|-------|---------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| С                   | Н    | ENSO  | O <sub>2</sub> COOH | O <sub>2</sub> OH | O <sub>2</sub> CO |           |
| 66,68               | 5,02 | 28,30 | 1,62                | 9,84              | 1,79              | 0,90      |
| 70,85               | 5,22 | 29,93 | 1,37                | 9,72              | 1,79              | 0,90      |
| 79,25               | 5,35 | 15,40 | 2,12                | 5,87              | 0,49              | 0,80      |
| 80,57               | 4,51 | 14,92 | 1,65                | 1,19              | Отс.              | 0,67      |
| 80,93               | 7,04 | 12,03 | 0,10                | 4,32              | 1,55              | 1,14      |
| 86,55               | 5,59 | 7,86  | Отс.                | 0,45              | 0,49              | 0,77      |
| 69,01               | 5,69 | 23,20 | 1,25                | 10,10             |                   | 0,98      |
| 70,94               | 5,79 | 23,27 | 1,20                | 9,62              |                   | 0,97      |
| 69,61               | 5,94 | 24,45 | 1,18                | 9,80              |                   | 1,02      |
| 72,40               | 4,51 | 23,09 | 0,15                | 8,09              |                   | 0,74      |
| 72,53               | 4,80 | 22,67 | 0,15                | 7,93              |                   | 0,74      |
| 78,19               | 5,04 | 16,77 | Отс.                | 5,50              |                   | 0,77      |
| 79,32               | 4,69 | 16,02 | »                   | 5,70              |                   | 0,70      |
| 77,75               | 4,70 | 17,55 | »                   | 5,50              |                   | 0,72      |
| 78,21               | 5,07 | 16,72 | Отс.                | 5,60              |                   | 0,77      |
| 80,80               | 5,56 | 13,64 | Не опр.             |                   |                   | 0,82      |
| 74,78               | 4,62 | 20,60 | 0,10                | 8,44              |                   | 0,74      |
| 74,54               | 4,40 | 21,06 | 0,07                | 8,12              |                   | 0,70      |
| 75,96               | 4,25 | 19,79 | 0,12                | 8,96              |                   | 0,67      |
| 75,02               | 4,23 | 20,75 | 0,08                | 8,98              |                   | 0,67      |
| 75,40               | 4,49 | 20,11 | 0,08                | 8,16              |                   | 0,71      |
| 76,22               | 4,39 | 19,39 | 0,14                | 8,55              |                   | 0,68      |
| 75,43               | 5,02 | 19,55 | 0,14                | 8,83              |                   | 0,79      |
| 76,46               | 5,52 | 18,02 | 0,20                | 8,49              |                   | 0,86      |
| 75,78               | 5,85 | 18,37 | 0,17                | 8,34              |                   | 0,92      |
| 75,75               | 5,00 | 19,25 | 0,08                | 8,53              |                   | 0,79      |
| 79,24               | 5,71 | 15,05 | 0,19                | 8,44              |                   | 0,86      |
| 79,15               | 5,54 | 15,31 | 0,14                | 8,50              |                   | 0,83      |

В отличие от кемеровского оленекский уголь, взятый в опыты серии 2, имея ту же Д стадию катагенеза, характеризуется более высоким содержанием карбоксильных и гидроксильных групп. Под динамическими нагрузками в угле произошли те же изменения, что и в образце 5-э, но изначально менее преобразованная структура этого угля с высоким содержанием карбоксиллов и гидроксидов не достигала такой высокой степени превращения. Только тогда, когда большинство лабильных функциональных групп и цепей удаляется из структуры керогена, усиливаются процессы ароматизации и поликонденсации керогена. В ходе опыта в твердой матрице угля шло интенсивное отщепление кислородсодержащих групп всех трех функций. Но и после завершения опыта их содержание в угле было еще велико (см. табл. 53).

Т а б л и ц а 54. Химическая характеристика керогенов сапропелевых углей

| Месторождение            | Образец              | Условия экспериментов |        |       |        |      |
|--------------------------|----------------------|-----------------------|--------|-------|--------|------|
|                          |                      | t, °C                 | P, МПа | f, Гц | S, мкм | τ, ч |
| Ленинградское (кукерсит) | 14-5                 | 20                    | —      | —     | —      | 4170 |
|                          | 16-3                 | 20                    | 0,9    | 7,6   | 0,6    | 1206 |
|                          | 14-4                 | 20                    | 0,9    | 15    | 0,6    | 1060 |
|                          | 16-4                 | 20                    | 0,9    | 20    | 0,6    | 1180 |
|                          | 14-3                 | 60                    | —      | —     | —      | 1005 |
|                          | 14-2                 | 60                    | 0,9    | —     | —      | 1005 |
|                          | 16-1                 | 60                    | 0,9    | 7,6   | 0,6    | 1206 |
|                          | 16-2                 | 60                    | 0,9    | 7,6   | 0,6    | 1206 |
|                          | 14-1                 | 60                    | 0,9    | 15    | 0,6    | 950  |
|                          | Таймыльское (богхед) | 10-п                  | 20     | —     | —      | —    |
| 10-9                     |                      | 20                    | 0,9    | —     | —      | 3025 |
| 10-7-8                   |                      | 20                    | 0,9    | 2     | 1,7    | 910  |
| 10-5-6                   |                      | 60                    | —      | —     | —      | 920  |
| 10-3-4                   |                      | 60                    | 0,9    | —     | —      | 905  |
| 13-1                     |                      | 60                    | 0,9    | —     | —      | 558  |
| 10-1-2                   |                      | 60                    | 0,9    | 2     | 1,7    | 805  |
| 13-2                     |                      | 60                    | 0,9    | 12    | 1,8    | 558  |
| 2-1                      |                      | 70/90                 | 0,7    | 10/15 | 1,0    | 3780 |

В Сылгы-Бастахском угле В<sub>1</sub> стадии катагенеза под воздействием механических полей увеличилось содержание углерода, при незначительном снижении содержания карбоксильных групп и сохранении количества кислорода гидроксильной и карбонильной функции. Такие изменения наблюдаются в гумусовых углях на бурогольной стадии катагенеза и в природных условиях [159].

Снижение интенсивности динамических воздействий за счет уменьшения частоты упругих деформаций до 1—2 Гц при сохранении остальных параметров экспериментов (20°C, 0,9 МПа, 4 мкм) уменьшает эффект влияния механических полей на процессы преобразования ископаемого ОВ (серия 1-э). Судя по результатам экспериментов серии 9, интенсивность преобразования ОВ в условиях опытов в большей степени зависит от частоты деформаций, чем от их величины. Воздействие механических полей с частотой 10 Гц в условиях более низких статических нагрузок (0,27 МПа) и при меньших величинах деформации образцов, чем в опытах с частотой воздействий 1—2 Гц, приводит к более интенсивному преобразованию ОВ углей (образцы 9-2 и 9-4, см. табл. 53). Это наблюдается также в опытах, проведенных при 60°C с сапропелевым ОВ (богхед, кукерсит), где увеличение частоты динамических нагрузок (до 12 и 15 Гц) при одной и той же величине деформации образцов, вызывает преобразование структуры керогена (образцы 2-4, 13-2 и 14-1, табл. 54), что не отмечается при более низких частотах (2 и 7,6 Гц).

Заметное преобразование сапропелевых углей наблюдается только при максимальных частотах механических полей, имевших

| Содержание на ОВ, % |       |       |                   |                 |                 | Н/С (ат.) |
|---------------------|-------|-------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------|
| С                   | Н     | ΣNSO  | O <sub>COOH</sub> | O <sub>OH</sub> | O <sub>CO</sub> |           |
| 74,43               | 9,31  | 16,26 | Отс.              | 1,58            | 0,90            | 1,49      |
| 73,55               | 8,77  | 17,68 | »                 |                 |                 | 1,42      |
| 73,05               | 9,33  | 17,62 | »                 | 1,59            | 0,86            | 1,52      |
| 73,04               | 8,76  | 18,20 | »                 |                 |                 | 1,43      |
| 73,66               | 9,24  | 17,10 | »                 | 1,57            | 0,88            | 1,49      |
| 73,90               | 9,25  | 16,85 | »                 | 1,56            | 0,93            | 1,49      |
| 73,45               | 9,09  | 17,46 | »                 |                 |                 | 1,47      |
| 73,67               | 9,16  | 17,17 | »                 |                 |                 | 1,48      |
| 76,56               | 9,26  | 14,08 | »                 | 0,92            | 0,78            | 1,44      |
| 80,60               | 10,62 | 8,78  | Отс.              |                 |                 | 1,57      |
| 80,56               | 10,98 | 8,46  | »                 |                 |                 | 1,62      |
| 80,97               | 10,70 | 8,33  | »                 |                 |                 | 1,57      |
| 80,68               | 10,43 | 8,89  | »                 |                 |                 | 1,54      |
| 80,99               | 10,43 | 8,58  | »                 |                 |                 | 1,54      |
| 80,68               | 10,29 | 9,03  | »                 |                 |                 | 1,52      |
| 80,64               | 10,68 | 8,68  | »                 |                 |                 | 1,58      |
| 81,24               | 9,57  | 9,19  | »                 |                 |                 | 1,40      |
| 82,10               | 10,73 | 7,17  | »                 |                 |                 | 1,56      |

место в этих опытах (12 и 15 Гц), и при нагревании образцов до 60°C. В этих условиях в керогене ленинградского кукерсита содержание углерода возросло с 74,43 до 76,56%, в таймыльском богхеде — с 80,60 до 81,24%, одновременно богхед потерял около 1% водорода. При наложении полей с частотами 15 Гц, но без нагревания (20°C) кукерсит не претерпел никаких изменений, в равной степени как и при нагревании, но с меньшими частотами механических воздействий (см. табл. 54).

Наблюдаемая «инертность» сапропелевых углей по сравнению с гумусовыми к воздействию механических полей обусловлена отличиями в строении элементарной структурной единицы керогенов этих углей. Макромолекула гумусовых углей построена из ароматического ядра, валентно связанного с окружающими его гидроароматическими, гетероциклическими и алифатическими группами атомов, рассматриваемых в качестве боковых радикалов. С ядром и боковыми радикалами связаны функциональные группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ). Сапропелевые угли, использованные нами в экспериментах, судя по данным элементного анализа и по соотношению в них водорода и углерода (Н/С атомное 1,4—1,5 и выше), относятся к первому из трех выделенных типов керогенов [2]. Макромолекула керогенов этого типа состоит из алифатических цепей с поперечными связями. Гетероатомных или других лабильных связей в этих керогенах мало. Имеющиеся в них кислородные связи обладают значительно более высокой прочностью, чем в гумусовом, что было установлено при изучении поведения некоторых углей в интервале температур 150—800°C (табл. 55).

Т а б л и ц а 55. Содержание кислорода в углях, % [164]

| Уголь                     | Исходный уголь | После нагревания до |        |
|---------------------------|----------------|---------------------|--------|
|                           |                | 500 °С              | 800 °С |
| Барзасский (сапромик-сит) | 10,45          | 10,00               | 10,71  |
| Челябинский (гумусовый)   | 17,18          | 9,19                | 2,41   |

Если деструкция макромолекулы гумусового угля происходит в первую очередь за счет разрыва наиболее слабых гетероатомных связей, то деструкция макромолекул сапропелевого угля происходит преимущественно по углеродным связям, на разрыв которых требуется более высокая энергия активации.

Преобразование керогенов РОВ в лабораторных экспериментах протекает аналогично преобразованию керогенов углей. Из опытов, проведенных с экстрагированной породой куонамской свиты, содержащей сапропелевое РОВ Д стадии катагенеза (серия 15), и с керогеном РОВ класса сапропелито-гумитов Д стадии катагенеза, выделенным из нижнеюрской породы Бадаранской площади Хапчагайского поднятия (серия 17), следует, что в опытах, проведенных при 60°С только со статическими нагрузками (0,9 МПа), и в опытах при 20°С со статическими и динамическими нагрузками структура керогенов не изменяется. И только в тех опытах, где температура (60°С) действовала одновременно с давлением (0,9 МПа) и механическими полями (12,0 и 12,5 Гц, 1,8 и 1,4 мкм), в керогенах произошли изменения, фиксируемые химическими методами анализа: отмечено увеличение содержания углерода (на 1,0—1,5%) и небольшое снижение кислорода карбоксильной функции (табл. 56).

По данным ИК-спектроскопии в керогенах экспериментальных образцов по сравнению с контрольными наблюдаются структурные изменения, свидетельствующие об уменьшении в них содержания —С=О групп, снижении интенсивностей валентных колебаний али-

Т а б л и ц а 56. Химическая характеристика керогенов рассеянного органи

| Место отбора   | Обра-зец | Условия экспериментов |        |       |        |        |
|--|----------|-----------------------|--------|-------|--------|--------|
|  |          | t, °С                 | P, МПа | f, Гц | S, мкм | τ, ч   |
| Куонамская свита<br>(экстрагированная порода)  | 15-4     | 20                    | —      | —     | —      | 11 500 |
|  | 15-2     | 60                    | 0,9    | —     | —      | 1 850  |
|  | 15-1     | 60                    | 0,9    | 12    | 1,8    | 1 812  |
| Бадаранская площадь, J <sub>1</sub><br>(экстрагированная порода, обогащенная ОВ путем кислотной обработки) | 17-6     | 20                    | 0,9    | —     | —      | 8 500  |
|  | 17-4     | 60                    | 0,9    | —     | —      | 2 100  |
|  | 17-5     | 20                    | 0,9    | 12,5  | 1,4    | 1 864  |
|  | 17-3     | 60                    | 0,9    | 12,5  | 1,4    | 1 975  |
|  | 17-2     | 60                    | 0,9    | 12,5  | 1,4    | 1 345  |

фатических СН связей с одновременным возрастанием интенсивности полюсов, обусловленных наличием ароматических соединений разной степени замещения и конденсированной ароматики. Эти данные свидетельствуют об отщеплении алифатических цепей, связанных с ароматическими структурами керогена, т. е. об участии керогена в ходе эксперимента в генерации углеводородных компонентов. Аналогичные изменения в структуре керогена наблюдались, например, при исследовании процессов нефтеобразования в палеоценовых отложениях формации Грин-Ривер [1] и при изучении эволюции керогена с погружением осадочных пород [2].

При сравнении содержания кислородсодержащих функциональных групп в образцах гумусовых углей, подвергшихся карбонизации под воздействием механических полей в лабораторных условиях, с образцами углей различных стадий углефикации, отобранных из верхнеюрских и меловых отложений Якутии (табл. 57), выявляется, что в экспериментальных и природных условиях процессы декарбоксилирования и дегидратации углей с ростом степени их карбонизации протекают тождественно и содержание карбоксильных и гидроксильных групп в тех и других образцах изменяется по одним и тем же кривым (рис. 24). Несколько выпадают из общей закономерности образцы, содержащие повышенное количество лейтинитовых компонентов.

Примененные в экспериментах температуры и статические нагрузки (20—70°C и 0,6—0,9 МПа) мало влияют на состав битумоидов, и только наложение механических полей на систему порода — органическое вещество приводит к существенному изменению их компонентного состава. В хлороформенных битумоидах, выделенных из таких образцов, по сравнению с контрольными возрастает содержание углеводородов (масляная фракция) и уменьшается содержание асфальтенов. В опытах, где по данным изучения керогенов наблюдалась наиболее высокая степень карбонизации угольного вещества, т. е. в опытах, где интенсивность механических полей была максимальной (30 Гц, 4 мкм), уменьшается содержание не только асфальтенов, но и спиртобензолных смол. При этом возрастает содержание бензолных смол и наблюдается максимальное

**ческого вещества**

| Содержание на ОВ, % |      |       |                   |                 | Н/С<br>(ат.) |
|---------------------|------|-------|-------------------|-----------------|--------------|
| С                   | Н    | ΣNSO  | О <sub>COOH</sub> | О <sub>OH</sub> |              |
| 74,90               | 7,16 | 17,94 |                   |                 | 1,14         |
| 74,54               | 7,71 | 17,75 | 1,71              | 4,87            | 1,23         |
| 76,56               | 7,86 | 15,58 | 1,42              | 4,73            | 1,22         |
| 76,00               | 6,16 | 17,84 |                   |                 | 0,97         |
| 75,18               | 6,24 | 18,58 |                   |                 | 0,98         |
| 75,94               | 6,31 | 17,75 |                   |                 | 0,99         |
| 77,37               | 6,84 | 15,79 |                   |                 | 1,05         |
| 77,66               | 6,82 | 15,52 |                   |                 | 1,04         |

увеличение выхода углеводородной фракции (см. табл. 6, 11, 14, опыты серий 2, 3, 5). В этих экспериментах, проведенных при 20°C, содержание масляных фракций увеличивается примерно в 2—7 раз. В опытах с менее интенсивными динамическими нагрузками при 20°C компонентный состав изменяется в меньшей степени. С увеличением температуры до 60°C выход масляных фракций в этих условиях возрастает.

Таблица 57. Химическая характеристика катагенетического ряда гумусовых углей из мезозойских отложений Лено-Вилюйской нефтегазоносной провинции

| W <sup>a</sup> , % | A <sup>c</sup> , % | S <sup>c</sup> <sub>общ.</sub> , % | S <sup>c</sup> <sub>пир.</sub> , % | На органическое вещество, % |       |      |      |      |                   |                   |                 |                 |
|--------------------|--------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------|------|------|------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
|                    |                    |                                    |                                    | V                           | C     | H    | N    | S    | O <sub>общ.</sub> | O <sub>COOH</sub> | O <sub>OH</sub> | O <sub>CO</sub> |
| 7,76               | 11,87              | 0,68                               | 0,18                               | 59,55                       | 65,16 | 5,09 | 0,50 | 0,51 | 28,72             | 2,52              | 10,43           | 2,38            |
| 7,46               | 4,10               | 0,95                               | 0,19                               | 48,35                       | 65,20 | 5,30 | 0,56 | 0,79 | 28,15             | 1,77              | 10,35           | 2,15            |
| 5,51               | 3,03               | 0,90                               | 0,22                               | 53,20                       | 65,33 | 5,02 | 1,22 | 0,70 | 27,73             | 1,19              | 10,11           | 2,60            |
| 7,88               | 9,84               | 0,46                               | 0,15                               | 50,00                       | 68,80 | 5,01 | 0,59 | 0,37 | 25,23             | 1,27              | 11,04           | 2,09            |
| 6,48               | 8,20               | 0,94                               | 0,38                               | 62,32                       | 71,82 | 6,35 | 1,09 | 0,65 | 20,09             | 0,87              | 8,45            | 1,55            |
| 6,35               | 9,44               | 0,47                               | 0,12                               | 44,50                       | 72,46 | 4,87 | 1,15 | 0,39 | 21,13             | 0,60              | 9,92            | 2,18            |
| 4,85               | 11,80              | 0,37                               | 0,10                               | 58,35                       | 73,86 | 6,58 | 1,06 | 0,32 | 18,18             | 0,33              | 4,00            | 2,53            |
| 2,44               | 15,20              | 0,41                               | 0,10                               | 59,49                       | 76,35 | 6,35 | 1,25 | 0,38 | 15,67             | 0,05              | 2,44            | 1,61            |
| 2,54               | 26,15              | 0,35                               | 0,12                               | 38,13                       | 79,22 | 5,63 | 1,30 | 0,32 | 13,13             | 0,10              | 2,99            | 1,66            |
| 2,37               | 9,43               | 0,63                               | 0,15                               | 36,64                       | 81,74 | 5,95 | 1,44 | 0,55 | 10,32             | 0,10              | 1,40            | 1,49            |
| 0,57               | 5,97               | 1,12                               | 0,18                               | 48,84                       | 84,81 | 6,15 | 0,80 | 0,98 | 7,26              | Отс.              | 0,26            | 0,73            |
| 0,58               | 3,78               | 0,89                               | 0,55                               | 50,66                       | 85,24 | 5,94 | 0,58 | 0,36 | 7,89              | »                 | 0,25            | 0,62            |
| 0,97               | 9,30               | 0,45                               | 0,14                               | 18,27                       | 86,79 | 3,37 | 0,33 | 0,35 | 9,15              | »                 | 0,80            | 0,30            |
| 0,31               | 15,34              | 0,40                               | 0,20                               | 32,36                       | 87,56 | 5,42 | 0,37 | 0,23 | 6,42              | »                 | 0,10            | 0,15            |
| 0,59               | 4,77               | 0,63                               | 0,10                               | 26,59                       | 88,24 | 4,89 | 2,29 | 0,56 | 4,02              | »                 | 0,50            | 0,12            |
| 0,40               | 7,35               | 0,38                               | 0,18                               | 30,09                       | 89,95 | 5,32 | 1,27 | 0,25 | 3,21              | »                 | 0,12            | 0,53            |
| 0,55               | 18,00              | 0,64                               | 0,15                               | 19,87                       | 90,00 | 3,93 | 1,60 | 0,60 | 3,86              | »                 | 0,27            | 0,25            |
| 0,29               | 5,50               | 0,42                               | 0,25                               | 31,64                       | 90,72 | 5,62 | 1,49 | 0,18 | 2,00              | »                 | 0,10            | 0,10            |
| 0,34               | 7,73               | 0,35                               | 0,26                               | 31,70                       | 90,89 | 6,12 | 1,36 | 0,11 | 1,53              | »                 | 0,10            | 0,20            |

В хлороформенных битумоидах, выделенных из сапропелевых углей, компонентный состав под воздействием динамических нагрузок изменяется в том же направлении, что и в гумусовых углях (см. табл. 39 и 44). Выход масляных фракций возрастает при действии динамических нагрузок, но в отличие от гумусовых в сапропелевых углях при 20°C только под воздействием механических полей максимальной интенсивности (15–20 Гц, см. табл. 44, опыты 14-4 и 16-4).

Таким образом, наложение механических переменных полей приводит к определенным сдвигам в составе хлороформенных битумоидов, обусловленным последовательной деструкцией не только керогенов, но и обогащенных гетероатомами сложных молекул, входящих в состав асфальтово-смолистых компонентов. Последние, наряду со спиртобензольными битумоидами, рассматриваются рядом исследователей в качестве промежуточных продуктов, генерированных керогеном на пути образования углеводородов.

Данные элементного анализа показали, что состав хлороформенных битумоидов зависит от степени карбонизации взятого в эксперимент угля.

Воздействие механических полей на гумусовые угли B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> БД стадий катагенеза приводит к обогащению хлороформенных битумоидов гетеросоединениями и циклическими структурами: в битумоидах возрастает содержание гетероатомов и наблюдается уменьшение Н/С (ат.) (см. табл. 1, 11). При использовании в экспери-

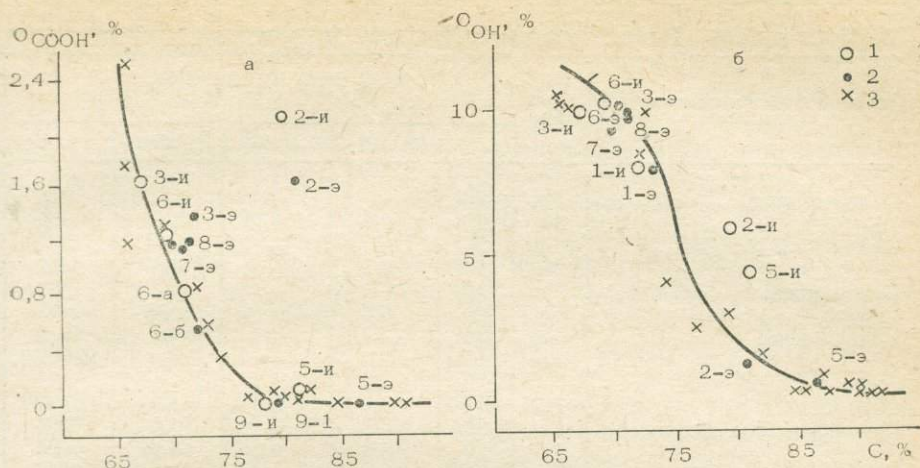


Рис. 24. Изменение содержания карбоксильных (а) и гидроксильных (фенольных, б) групп с карбонизацией гумусовых углей в природных и лабораторных условиях.

1 — исходные угли; 2 — угли после эксперимента; 3 — угли из мезозойских отложений Лено-Виллойской нефтегазоносной провинции.

ментах угля стадии Д (МК<sub>1</sub> градация) выделенные битумоиды чаще характеризуются более восстановленным составом, по сравнению с контрольными в них заметно снижается содержание гетероатомов.

Эти результаты подтверждаются ИК-спектрами, по которым в битумоидах экспериментальных образцов по сравнению с контрольными фиксируется увеличение содержания циклических структур, в том числе ароматических, и рост или перераспределение —С=О и С—О группировок. Подобные изменения в составе битумоидов отмечались по данным ИКС при тех же стадиях преобразования гумусовых углей в природных условиях [162].

По результатам анализа группового углеводородного состава установлено, что под воздействием динамических нагрузок в ископаемом ОВ гумусовой природы возрастает содержание ароматических углеводородов преимущественно за счет увеличения концентрации полициклических соединений (табл. 15, 34). Данные ИК-спектроскопии масляных фракций (см. табл. 16, рис. 22) свидетельствуют о гибридном строении этих структур.

Под динамическими нагрузками происходит, кроме того, перераспределение количественных соотношений между фракциями ароматических углеводородов, в результате которых снижается концентрация полициклической ароматики и возрастает — бициклической (см. табл. 25). Аналогичные изменения наблюдаются в природных условиях, где повышение бициклической ароматики сопровождается снижением содержания в ОВ более высокомолекулярных гибридных нафтеново-ароматических углеводородов (трициклических структур ряда гидрофенантрена [4]).

Таблица 58. Выход масляной фракции (и углеводородов) в зависи-

| Место отбора образцов (место-рождение) | Обра-зец | Условия экспериментов |                |               |                |            |
|--|----------|-----------------------|----------------|---------------|----------------|------------|
|  |          | <i>t</i> , °C         | <i>P</i> , МПа | <i>f</i> , Гц | <i>S</i> , мкм | $\tau$ , ч |
| Сылыгы-Бастах                          | 3-и      | 20                    | —              | —             | —              | 353        |
|  | 3-э      | 20                    | 0,6            | 1,2/30        | 4,0            | 160/193    |
| Оленекский бассейн                     | 2-п      | 20                    | —              | —             | —              | 400        |
|  | 2-э      | 20                    | 0,7            | 30            | 4,0            | 400        |
| Кемеровское                            | 5-п      | 20                    | —              | —             | —              | 193        |
|  | 5-э      | 20                    | 0,6            | 30            | 4,0            | 193        |
| Кангаласское                           | 6-п      | 20                    | —              | —             | —              | 1170       |
|  | 8-э      | 20/70                 | —              | —             | 4,0            | 984/110    |
|  | 8-э      | 70                    | 0,7            | 1,0           | —              | 94         |
|  | 7-э      | 20/70                 | 0,7            | 1,0           | 4,0            | 684/270    |
| Сангарское (пл. «Сложный»)             | 1-п      | 20                    | —              | —             | —              | 94         |
|  | 1-э      | 20                    | 0,6            | 1,2           | 4,0            | 94         |
| Сангарское (пл. «Спутник»)             | 9-п      | 20                    | —              | —             | —              | 3566       |
|  | 9-3      | 20/70                 | 0,9            | —             | —              | 1675/329   |
|  | 9-2      | 20/80                 | 0,9            | 2,0           | 1,4            | 954/593    |
|  | 9-4      | 20/80                 | 0,27           | 10            | 0,6            | 1029/559   |
| Джебарики-Хая                          | 11-2     | 20                    | 0,9            | —             | —              | 5450       |
|  | 11-3     | 60                    | —              | —             | —              | 1400       |
|  | 11-4     | 60                    | 0,9            | —             | —              | 1410       |
|  | 11-6     | 20                    | 0,9            | 9,5           | 1,9            | 1430       |
|  | 11-7     | 60                    | 0,9            | 9,5           | 1,9            | 1390       |
| Таймыльское                            | 10-п     | 20                    | —              | —             | —              | 3700       |
|  | 2-1      | 70/90                 | 0,9            | 10/15         | 1,0            | 3780       |

Исследование характера распределения *n*-алкановых углеводородов по числу атомов углерода в молекуле показало, что под воздействием упругих деформаций в их составе возрастает содержание молекул меньшей молекулярной массы. Максимумы на кривых распределения *n*-алканов смещаются в сторону молекул с меньшим числом атомов углерода, бимодальное распределение *n*-алканов, наблюдающееся на бурогольной стадии катагенеза ОВ, трансформируется в мономодальное. В составе *n*-алканов возрастает роль структур с четным числом атомов углерода и соответственно уменьшается величина коэффициента нечетности. Все эти закономерности в составе *n*-алканов наблюдаются в процессе катагенеза ОВ в природных условиях [165 и др.].

В опытах, проведенных под воздействием динамических нагрузок, выход битумоидов, как правило, ниже, чем в контрольных образцах. Исключение составили эксперименты, в которых были использованы лишенные растворимых компонентов (проэкстрагированные) керогены. В этих опытах, там где происходило преобразование керогенов, наблюдалось увеличение выхода битумоидов (ХБ и СББ, опыты 13-2 и 2-1) (см. табл. 39) или только СББ (опыты 15-3, 15-1, табл. 48). Вероятно, в этих экспериментах были генерированы битумоиды, состоящие преимущественно из высокомолекулярных структур, которые в условиях опытов не успевали в зна-

мости от условий экспериментов

| ХБ на ОВ,<br>% | Масляная<br>фракция, % |       | Углеводоро-<br>ды, % |       |
|----------------|------------------------|-------|----------------------|-------|
|                | на ХБ                  | на ОВ | на ХБ                | на ОВ |
| 7,48           | 2,94                   | 0,22  |                      |       |
| 7,16           | 21,24                  | 1,52  |                      |       |
| 1,62           | 9,02                   | 0,15  |                      |       |
| 1,32           | 17,13                  | 0,23  |                      |       |
| 1,40           | 12,85                  | 0,18  | 8,26                 |       |
| Нет дан.       | 22,54                  | 0,20  | 12,81                |       |
| 2,45           | 5,15                   | 0,13  |                      |       |
| 1,87           | 5,82                   | 0,11  |                      |       |
| 1,68           | 5,20                   | 0,09  |                      |       |
| 6,34           | 12,70                  | 0,80  |                      |       |
| 6,26           | 13,72                  | 0,86  |                      |       |
| 7,68           | 14,94                  | 1,15  | 14,04                | 1,08  |
| 7,64           | 11,35                  | 0,78  | 10,63                | 0,81  |
| 7,16           | 15,90                  | 1,14  | 12,34                | 0,88  |
| 11,71          | 17,23                  | 2,02  | 16,38                | 1,92  |
| 2,60           | 10,34                  | 0,27  | 8,37                 | 0,22  |
| 2,43           | 8,77                   | 0,21  | 6,41                 | 0,10  |
| 2,51           | 12,89                  | 0,32  |                      |       |
| 1,82           | 18,78                  | 0,34  | 15,16                | 0,34  |
| 2,00           | 17,23                  | 0,34  | 15,09                | 0,38  |
| 1,07           | 13,80                  | 0,15  |                      |       |
| 0,86           | 17,40                  | 0,15  |                      |       |

чительной степени трансформироваться с образованием значительных количеств низкомолекулярных соединений.

Снижение в ОВ при воздействии механических полей содержания растворимых компонентов связано с потерей их части в виде газообразных компонентов и низкомолекулярных соединений, располагающихся по молекулярной массе между газами и битумоидами и теряющихся при экстракции битумоидов и доведения их до постоянного веса (в *n*-алканах это молекулы от C<sub>5</sub> до C<sub>16-17</sub>). Их генерация ускоряется под воздействием механических полей. Но, несмотря на это, выход масляной фракции (и углеводородов) возрастает не только в расчете на битумоид, но и на органическое вещество и, следовательно, в целом на породу. Для некоторых опытов эти данные приведены в табл. 58.

Влияние различных факторов на газообразование оценить труднее, чем на генерацию битумоидов и трансформацию керогенов. Количество газообразных компонентов и их состав зависят не только от условий экспериментов, но и от условий дегазации образцов перед опытами и после их завершения. От полноты дегазации, проводившейся до опыта, зависит состав свободно выделившегося газа, поскольку наряду с генерированными в ходе опыта компонентами в его состав может входить газ, который не был десорбирован с поверхности ОВ. С другой стороны, на поверхности ОВ могут остаться в сорбированном состоянии компоненты газа, генерированные в ходе опыта, но не выделившиеся в свободную фазу. Тем не менее анализ материалов по изучению газовой фазы позволяет сделать важные заключения относительно роли знакопеременных упругих деформаций на газообразование в процессе трансформации ОВ.

Из результатов, приведенных при описании опытов по сериям, прежде всего следует, что скорость генерации газа и его состав зависят от условий экспериментов и от стадии катагенеза ОВ, взятого в опыт.

Во всех экспериментах со статическими нагрузками (0,6—0,9 МПа) при 20°C свободно выделившийся газ отсутствует. При 60°C в опытах с гумусовыми углями статическое давление вызывает выделение газов, но скорость генерации углеводородных компонен-

тов при этом не увеличивается (см. табл. 5, 10, 21, 27, 31, 35, 36). На преобразование сапропелевых углей в направлении генерации газа статические нагрузки не влияют ни при 20, ни при 60°C. Влияние динамических нагрузок начинается с 20°C. При этой температуре наложение механических полей на образец приводит в большинстве опытов к заметному образованию газов, в которых присутствуют углеводородные компоненты. Выделение газов, содержащих углеводороды, наблюдалось при комнатных температурах и в опытах, выполненных в Институте геологии ЯФ СО АН СССР на разработанных нами установках, при воздействии на гумусовые (Б, Д) и сапропелевый (Д) угли статических и динамических нагрузок [166].

Воздействие механических полей при 60°C по сравнению с опытами, где применялись только статические нагрузки, ускоряет процесс газообразования и генерацию углеводородов в 4 раза. Примерно такое же увеличение скоростей газообразования и генерации углеводородов (в 4 и 2 раза соответственно) наблюдается в опытах, проведенных при 70°C.

Определенное влияние на скорость газообразования оказывает интенсивность подвода механической энергии, характеризующаяся в наших экспериментах частотой упругих деформаций образцов и величиной этих деформаций ( $f$ , Гц и  $S$ , мкм). Увеличение частоты деформаций с 1 до 30 Гц (при 20°C и амплитуде деформаций образцов, равной 4 мкм) скорость газообразования возрастает в 5—7 раз. Оценить влияние величины деформации образцов не представляется возможным из-за несопоставимости остальных параметров экспериментов. Но по приблизительным оценкам можно считать, что снижение величины деформации образцов с 4,0 до 1,4 мкм (при частоте 12 и 2 Гц соответственно) уменьшает скорость газообразования примерно в 2 раза.

Следовательно, в диапазоне примененных в экспериментах частот (1—30 Гц) и величин деформаций образцов (4,0—1,4 мкм) большее влияние на генерацию газов оказывает частота упругих деформаций, чем их величина.

Влияние глинистых минералов на генерацию газообразных компонентов, в том числе и углеводородов (серии 11 и 12), в большей степени проявилось при 20°C как в опытах со статическими нагрузками, так и в опытах, где помимо статических действовали динамические нагрузки. Скорость генерации газов (и углеводородов) в этих опытах в присутствии глин возросла более чем в 4 раза (см. табл. 36). При 60°C со статическими нагрузками скорость газообразования мало зависит от присутствия глин и определяется температурными условиями экспериментов. Дополнительное воздействие механических полей при этой температуре в присутствии глин ускоряет генерацию газа и углеводородов примерно в 3 раза. Присутствие глинистых минералов оказывает влияние и на состав газов, увеличивая содержание метана и *изо*-бутана (см. табл. 31, 35).

Приведенные результаты лабораторных экспериментов показали, что под влиянием статических и динамических нагрузок, моделирующих действие природных тектоно-сейсмических факторов, трансформация ископаемого ОВ происходит при низких температурах (20—70°C). В этих условиях:

— наблюдается генерация газообразных компонентов, в том числе углеводов;

— органическое вещество (кероген) подвергается карбонизации, сопровождающейся потерей кислородсодержащих функциональных групп;

— в растворимых компонентах (хлороформенных битумоидах) происходят сдвиги, приводящие к уменьшению в их составе асфальто-смолистых компонентов и увеличению содержания углеводородной фракции;

— в составе углеводов возрастает роль ароматических структур;

— в составе *n*-алкановых углеводов ( $C_{16}$ — $C_{34}$ ) увеличивается роль низкомолекулярных структур, и максимумы на кривых распределения молекул по числу углеродных атомов сдвигаются в сторону меньших молекулярных масс;

— наблюдается уменьшение коэффициентов четности (нч/ч).

Все перечисленные изменения в составе ископаемого ОВ, происходящие в условиях лабораторных экспериментов, где моделируется воздействие механических полей, имеют место при трансформации ОВ низких стадий катагенеза в условиях осадочных толщ. Процесс протекает аналогично природному в направлении разукрупнения сложных молекул в менее сложные, в том числе в углеводороды, и в направлении образования более упорядоченных высокомолекулярных конденсированных систем, которые составляют нерастворимую часть органического вещества (кероген).

---

### ГЛАВА 3

## ОЦЕНКА РОЛИ ТЕКТОНО-СЕЙСМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРЕОБРАЗОВАНИИ ИСКОПАЕМОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПО ДАННЫМ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Результаты теоретических исследований и лабораторных экспериментов по изучению влияния механических полей на преобразование ископаемого органического вещества, изложенные в предыдущих разделах, показывают, что даже слабые упругие колебания приводят к заметному изменению органического вещества в условиях сравнительно низких температур (20—70°C).

В настоящей главе приводятся результаты исследований по выявлению роли механических полей Земли в процессах преобразования ископаемого органического вещества по результатам изучения некоторых природных геологических объектов — угленосных и нефтегазоносных бассейнов. Необходимо отметить, что установленные роли механических полей при изучении конкретных бассейнов представляет весьма сложную задачу, поскольку их воздействие, как правило, осложняется влиянием на процессы углефикации и нефтегазообразования других геологических факторов. Наиболее благоприятными в этом отношении геологическими объектами являются гетерогенные угле- и нефтегазоносные бассейны, образовавшиеся в зонах сочленения платформенных и складчатых областей. В бассейнах такого типа платформенные и складчатые крылья резко различаются по уровню сейсмотектонической активности.

### 3.1. ПЕЧОРСКИЙ БАССЕЙН

Печорский угольный бассейн расположен на крайнем северо-востоке европейской части СССР. В геологическом отношении он соответствует Печорскому прогибу, представляющему собой северную часть одной из крупнейших тектонических структур Европы — Предуральского краевого прогиба.

Границы бассейна: на севере — побережье Печорского моря, на востоке и северо-востоке — Уральский мегантиклинорий (Полярный Урал и Пай-Хой). На западе и юге граница Печорского бассейна проводится по западному склону поднятия Чернышова (рис. 25). В указанных границах бассейн протягивается с севера на юг на расстояние 400 км при ширине 300 км.

Печорский прогиб выполнен ниже- и верхнепермскими угленосными отложениями. Образование серии угленосных осадков происходило в условиях краевого прогиба Уральской геосинклинальной области, заложившегося в начале перми и закончившего свое развитие к концу триаса. За этот период образовалась мощная толща преимущественно тер-

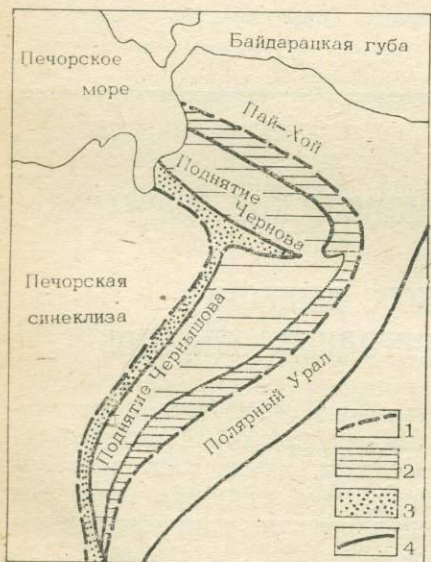


Рис. 25. Схема тектонического строения Печорского бассейна [167].

Условные обозначения: 1 — граница Печорского прогиба; 2 — зона сложноскладчатого строения прогиба; 3 — зона преимущественного развития линейных складок; 4 — зона пологой складчатости и моноклинального залегания пород.

ригенных отложений, представляющая типичную формацию краевого прогиба. Строение прогиба асимметричное: он имеет более крутой борт в сторону геосинклинали (Урал) и вытянутый пологий в сторону платформы. В восточной (Приуральской) части, где прогиб имел наибольшую глубину, суммарная мощность пермских отложений приближается к 6 км. В западном направлении в сторону платформы их мощность постепенно уменьшается и уже в пределах Печорской синеклизы составляет не более 1,5 км. Угленосные отложения залегают на породах карбона, девона, силура и перекрываются пестроцветной вулканогенно-осадочной толщей триаса, содержащей пластовые тела базальтов.

Печорский прогиб и обрамляющий его с востока палео-Урал сформированы в основном в период герцинского тектогенеза. Степень дислоцированности угленосных отложений определяется их территориальным расположением по отношению к Уралу и Пай-Хою, поэтому тектоническое строение прогиба имеет зональный характер. Зона, непосредственно примыкающая к Полярному Уралу и Пай-Хою, выделяется как зона сложноскладчатого строения (см. рис. 25). Здесь угленосные отложения собраны в крутые асимметричные складки, осевые поверхности которых опрокинуты на запад (вдоль Урала) или на юго-запад (вдоль Пай-Хоя). Широко развиты дизъюнктивные нарушения типа надвигов с амплитудой по нормали до 300 м. Углы падения пород колеблются от 60 до 90°. В этой тектонической зоне расположены Хальмерьюское, Силловское и ряд других месторождений.

Центральная часть Печорского прогиба является зоной развития пологих брахискладок, осложненных немногочисленными разрывными нарушениями. В этой зоне расположена большая часть месторождений бассейна.

Поднятия Чернышова и Чернова, отделяющие Печорский прогиб от Печорской синеклизы, рассматриваются большинством исследователей как горстообразно приподнятые вытянутые узкие блоки, ограниченные глубокими разломами. По этим разломам пермские угленосные отложения контактируют с известняками силура, девона и карбона. Угленосные отложения вблизи этих поднятий смяты в линейные складки, осложненные разрывными нарушениями.

Весь разрез перми является угленасыщенным, хотя угленосность по разрезу распределена неравномерно. Общий суммарный угольный пласт имеет мощность от 62 до 136 м. Мощность отдельных пластов колеблется от 0,46 до 1,52 м. Максимальные мощности пластов наблюдаются на Хальмерьюском месторождении.

Угли Печорского бассейна по составу исходного материала являются гумусовыми. Петрографический состав их довольно разнообразен. Степень метаморфизма углей в бассейне изменяется от стадии длиннопламенных до полуантрацитов включительно (табл. 59).

На всех изученных месторождениях наблюдается закономерное изменение физико-химических и технологических свойств углей по

Т а б л и ц а 59. Основные химико-технологические показатели углей Печорского бассейна по стадиям метаморфизма [по О. Т. Диду, 1965]

| Стадии метаморфизма | W <sup>a</sup> , % | V <sup>r</sup> , % | C <sup>r</sup> , % | H <sup>r</sup> , % | Q <sup>r</sup> , ккал/кг |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| Б                   | 20,4—7,7           | 48,0—37,5          | 64,7—74,9          | 4,4—5,2            | 5530—6900                |
| Д                   | 10,8—4,5           | 38,0—36,5          | 78,4—80,0          | 4,8—5,3            | 7040—7750                |
| Г                   | 3,5—2,2            | 37,0—36,1          | 80,6—82,2          | 4,9—5,4            | 7760—8660                |
| Ж                   | 2,2—1,0            | 35,2—29,0          | 81,2—86,6          | 4,9—5,4            | 8630—8700                |
| К                   | 1,2—1,0            | 24,8—21,0          | 87,3—89,1          | 4,7—5,1            | 8600—8700                |
| ОС                  | 1,0—0,8            | 19,0—18,0          | 89,5—90,0          | 4,4                | 8600—8690                |
| Т                   | 0,9—0,8            | 14,6—9,1           | 90,0—90,5          | 4,5—4,5            | 8600—8650                |
| ПА                  | 0,7                | 7,8                | 90,5—92,0          |                    | 8590                     |

нормальному разрезу в соответствии с правилом Хильта. Так, на Воркутском месторождении, где развиты жирные угли, изменение степени метаморфизма с глубиной четко выявляется по выходу летучих веществ, содержанию углерода и толщине пластического слоя. Со стратиграфической глубиной на каждые 100 м разреза выход летучих веществ уменьшается на 1%, увеличивается теплота сгорания на 80—90 ккал/кг, повышается содержание углерода на 0,7—0,8%, величина пластического слоя возрастает на 2,0—2,5 мм. Для коксовых углей Юньягинского месторождения на каждые 100 м разреза выход летучих веществ уменьшается на 2,5%.

В Печорском бассейне установлены мощности зон перехода углей одной стадии метаморфизма в другую на ряде месторождений [168]. Мощность зоны распространения длиннопламенных углей наибольшая и составляет на Интинском месторождении около 1000 м. Мощность зоны распространения газовых углей на Ворганшорском месторождении превышает 650 м, жирных (Воркутское месторождение) — 700—750 м, отощенно-спекающихся — 300—350 м.

Характер распределения углей по стадиям метаморфизма на площади Печорского бассейна отражает рис. 26. Здесь отчетливо наблюдается повышение степени метаморфизма углей в сторону Полярного Урала и Пай-Хоя. Непосредственно к Пай-Хою и Полярному Уралу примыкает узкая зона распространения наиболее метаморфизованных углей — тощих и полуантрацитов, тогда как на большей части площади бассейна распространены угли от жирной до буроугольной стадии.

Зональность метаморфизма углей Печорского бассейна большинством исследователей объясняется причинами регионального характера [168, 169]. Однако еще в 1965 г. отмечалось [168], что если исходить только из теории регионального метаморфизма, то границы зон равнометаморфизованных углей должны бы соответствовать общему плану изопахит пермских отложений, чего на самом деле не наблюдается. Поэтому в качестве дополнительного метаморфизирующего фактора предполагалось термальное воздействие интрузий триасовых базальтоидов.

Учитывая и это последнее предположение, все же нельзя удовлетворительно объяснить линейное направление увеличения

Рис. 26. Схема метаморфизма углей Печорского бассейна [168].

Условные обозначения. 1 — изоглинии; стадии метаморфизма углей: 2 — бурые, 3 — длиннопламенные, 4 — газовые, 5 — жирные, 6 — коксовые, 7 — отощенно-спекающиеся, 8 — тощие.

степени метаморфизма углей в сторону Полярного Урала и Пай-Хоя. При существенном термальном воздействии триасовых базальтов площадная зональность метаморфизма углей имела бы пятнистый характер в соответствии с распределением базальтовых тел в угленосной толще.

Представляется, что главные закономерности площадной зональности метаморфизма углей в Печорском бассейне определялись, наряду с факторами регионального метаморфизма, в значительной мере и причинами тектонического характера. Этот вывод вытекает прежде всего из общего характера зональности метаморфизма углей в бассейне, которая достаточно четко совпадает с тектонической зональностью территории, что хорошо видно при сравнении схем тектонического строения и метаморфизма (см. рис. 25, 26).

Еще более отчетливо эта зависимость проявляется на примере конкретных месторождений, расположенных вблизи Пай-Хоя и Полярного Урала — Пембойского, Хальмерьуского, Силовского и др. В пределах Пембойского и Хальмерьуского месторождений в направлении с запада на восток, в сторону Урала, на расстоянии 50 км наблюдается последовательная смена зон метаморфизма углей от стадии длиннопламенных до тощих. В этом же направлении усложняется тектоническое строение месторождений, что до-

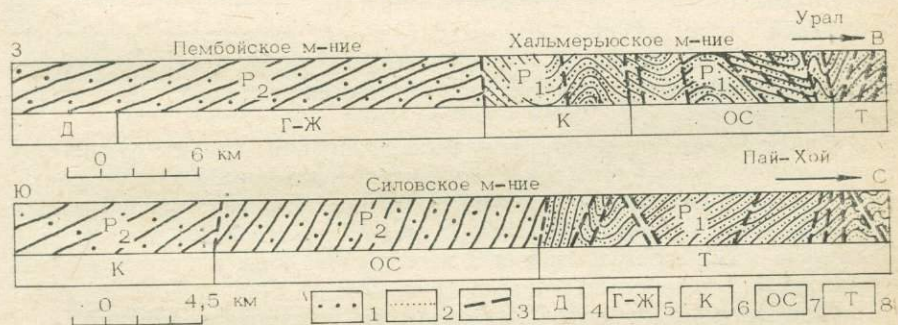
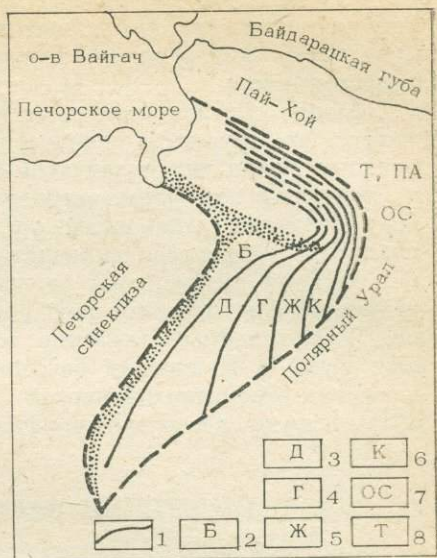


Рис. 27. Изменение метаморфизма углей в Печорском бассейне [168].

Условные обозначения. Отложения: 1 — верхнепермские, 2 — нижнепермские; стадии метаморфизма углей: 4 — длиннопламенные, 5 — газовой-жирные, 6 — коксовые, 7 — отощенно-спекающиеся, 8 — тощие.

статочно наглядно отображает прилагаемый геологический профиль (рис. 27). Аналогичная картина характерна и для Силовского месторождения.

Таким образом, весь имеющийся фактический материал показывает, что процессы складчатости, возникающие в период формирования Урала как складчатой системы в зоне сочленения Русской и Сибирской платформ, затронули и прилегающую к этой зоне полосу пермских угленосных отложений Печорского прогиба. Выделявшаяся в процессе складчатости механическая энергия привела не только к интенсивной дислоцированности угленосных пород, но и вызвала значительное повышение метаморфизма углей в этой зоне. Весь линейный характер распределения равнометаморфизованных углей в Печорском бассейне отчетливо отражает несомненное влияние сейсмостектонической активности Уральской складчатой области на процессы метаморфизма печорских углей.

### 3.2. ТАЙМЫРСКИЙ БАССЕЙН

Бассейн расположен в средней части п-ва Таймыр, протянулся от его западной оконечности до восточной в виде полосы шириной 80—120 км и занимает площадь 75 000 км<sup>2</sup>.

Таймырский полуостров представляет собой сложно построенный геологический регион, который выделяется как Таймырская складчатая система. В ее строении принимают участие осадочные, вулканогенно-осадочные и магматические формации от архея до триаса включительно. При этом отмечается отчетливая закономерность, выражающаяся в последовательном омоложении возраста пород с севера на юг, вкрест простирания структур складчатой системы.

Угленосность региона связана с ниже- и верхнепермскими отложениями, выполняющими Таймырский верхнепалеозойский инверсированный прогиб, расположенный между Карским сводовым поднятием (на севере) и северо-западным выступом Сибирской платформы (на юге). В результате инверсии, последовавшей в конце триаса, этот прогиб из отрицательной структуры в рельефе превратился в наиболее возвышенную часть региона, выделяемую в настоящее время под названием горной цепи Быррага [170].

От Карского поднятия верхнепалеозойский прогиб отделяется пограничной флексурой, а от Сибирской платформы Лено-Енисейским мезо-кайнозойским прогибом. Диагональным валообразным Тарейским поднятием Таймырский прогиб разделен на две части — Западную и Восточную, которые рассматриваются в качестве самостоятельных угленосных районов (рис. 28).

Пограничная флексура, отделяющая верхнепалеозойский прогиб от Карского поднятия, имеет сложное внутреннее строение и характеризуется наиболее интенсивными тектоническими деформациями. Особенности складчатости в зоне флексуры являются ярко

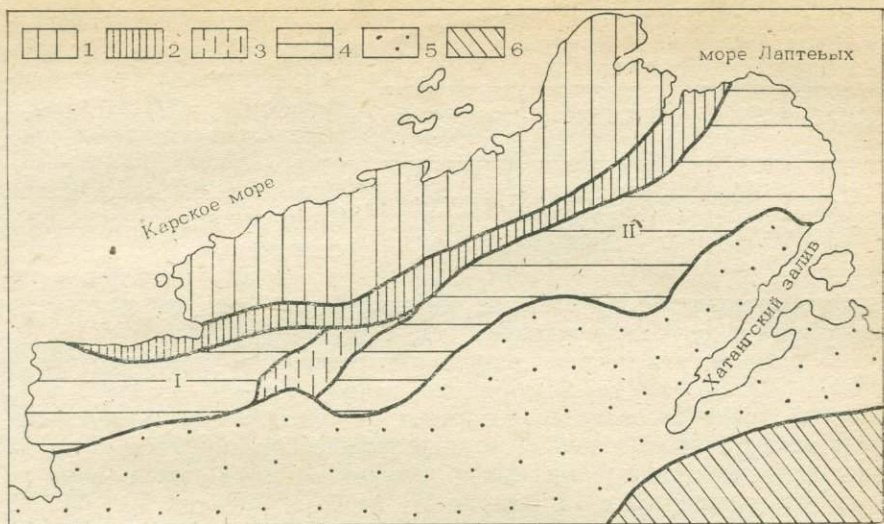


Рис. 28. Схема тектонического районирования Таймыра [170].

Условные обозначения. 1 — Карское сводовое поднятие; 2 — пограничная флексура; 3 — Тарейское диагональное поднятие; 4 — Таймырский инверсированный прогиб (I — Западный угленосный район; II — Восточный угленосный район); 5 — Лено-Енисейский мезо-кайнозойский прогиб; 6 — северный выступ Сибирской платформы.

выраженная линейность и сжатость форм, которые обусловлены сингенетичными продольными взбросами. Количество разрывов и складок волочения здесь столь велико, что в целом рассматриваемая зона напоминает приразломную зону смятия гигантских размеров. Протяженность складок достигает 75—100 км при ширине 3—6 км. Как правило, осевые поверхности складок наклонены к северу под углом  $60^\circ$ . Аналогичные углы падения, ориентировку и протяженность имеют сопутствующие им взбросы. Вертикальная амплитуда взбросов достигает 2000 м.

В зоне пограничной флексуры широко распространены также и мелкие пликативные и дизъюнктивные дислокации с амплитудами в десятки метров и менее. Эти дислокации к настоящему времени слабо изучены. Можно отметить лишь, что их простирание, как правило, соответствует общему простиранию флексуры.

К югу от зоны пограничной флексуры в области развития угленосных отложений происходит постепенное затухание интенсивности складчатых и разрывных тектонических дислокаций. В наиболее ослабленном виде эти дислокации проявились в зоне сочленения Таймырского и Лено-Енисейского мезо-кайнозойского прогибов. Граница этих прогибов условна и проводится большинством исследователей по северному контуру развития юрских отложений Лено-Енисейского прогиба.

Угленосность Таймырского бассейна связана с ниже- и верхнепермскими отложениями, суммарная мощность которых достигает 5000 м (табл. 60). Эти отложения согласно залегают на фаунистически охарактеризованных каменноугольных отложениях и соглас-

Таблица 60. Мощности пермских и триасовых отложений Таймырского угольного бассейна, м

| Возраст        | Западный Таймыр | Центральный Таймыр | Восточный Таймыр |
|----------------|-----------------|--------------------|------------------|
| T <sub>1</sub> | 1000            | 2300—3200          | 850—1700         |
| P <sub>2</sub> | 730—1850        | 1200—1900          | 1100             |
| P <sub>1</sub> | 2900            | 2300               | 3400             |

но перекрываются эффузивно-туфовыми образованиями пермо-триаса мощностью до 2000 м. Общее количество угольных пластов около 30 мощностью от 0,5 до 10,5 м. Суммарная мощность пластов 48 м.

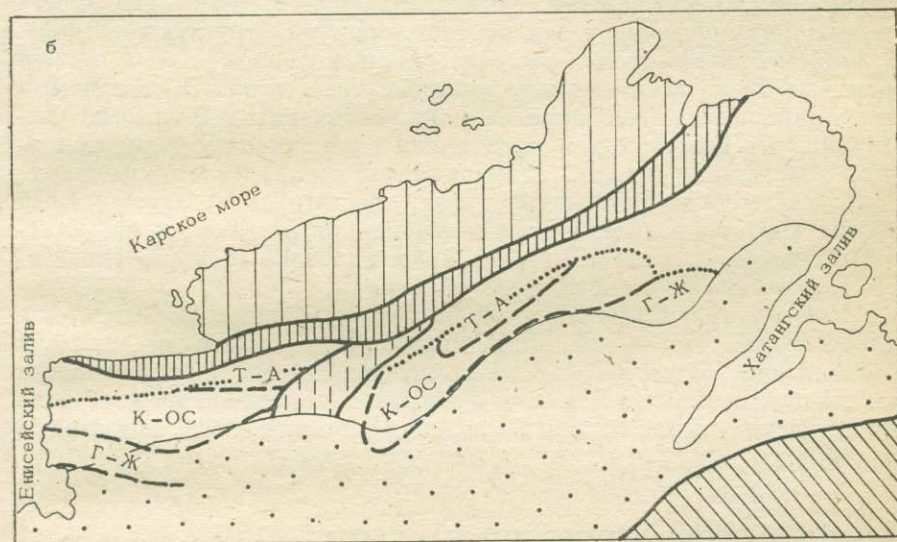
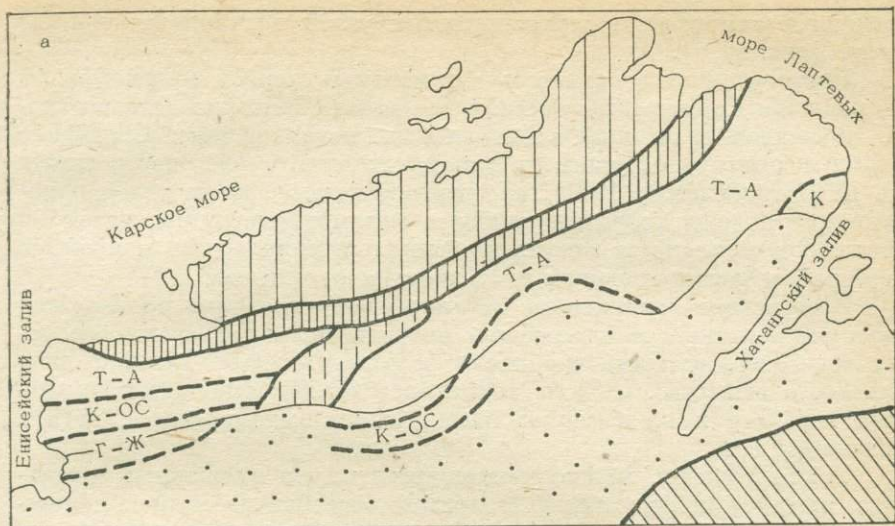
Угли бассейна — типичные гумолиты. По степени метаморфизма они соответствуют стадиям от Г до А включительно (табл. 61).

В разрезе угленосной толщи распределение углей различной степени метаморфизма подчиняется закону Хильта — Скока, т. е. в любой точке бассейна наблюдается постепенное увеличение степени метаморфизма углей со стратиграфической глубиной. Так, на Пясинском месторождении выход летучих веществ сверху вниз по разрезу сокращается с 24 (стадия К) до 6,5% (стадия Т — А). На Черноярском месторождении сокращение выхода летучих веществ происходит от 21% (стадия К) в верхних угольных пластах до 10% (стадия Т) в нижних пластах. На Крестьянском месторождении выход летучих веществ соответственно меняется с глубиной от 19 до 11% [171—173]. Градиент метаморфизма для разных марок углей, установленный по выходу летучих веществ, изменяется от 0,3 (для тощих углей) до 2,6% (для коксовых углей) на 100 м разреза.

Распределение углей различной степени метаморфизма на площади Таймырского бассейна имеет зональный характер. При этом отмечена отчетливая закономерность повышения степени метаморфизма углей в направлении с юга на север в Западном угленосном районе и с юго-востока на северо-запад в Восточном районе, т. е. наблюдается возрастание метаморфизма углей от зоны слабо дислоцированных пород к пограничной флекуре, испытавшей наиболее интенсивные тектонические деформации. Так, в Западном районе происходит увеличение степени метаморфизма нижнепермских углей в указанном направлении от стадии Г — Ж до стадии Т — А, а в Восточном — от стадии К до Т — А (рис. 29, а). Изменение

Таблица 61. Основные химико-технологические показатели углей Таймырского бассейна по стадиям метаморфизма

| Стадия метаморфизма | V <sup>Г</sup> , % | C <sup>Г</sup> , % | H <sup>Г</sup> , % | N <sup>Г</sup> , % | O <sup>Г</sup> , % | Q <sup>Г</sup> , ккал/кг |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| Г                   | 40—35              | 81—83              | 5—6                | 1,5—3              | 12—10              | 8000—8100                |
| Ж                   | 35—25              | 83—86              | 5—5,6              | 2—2,5              | 10—8               | 8100—8400                |
| К                   | 25—18              | 86—89              | 4—5                | 2—2,5              | 8—5                | 8200—8500                |
| OC                  | 18—15              | 88—89              | 4,5                | 1,2—1,0            | 5—3                | 8200—8500                |
| Т                   | 15—8               | 89—93              | 3—4                | 1—1,2              | 5—3                | 8000—8300                |
| А                   | 5—2,5              | 91—96              | 1—3                | 0,6—1,2            | 2—1                | 8200—760                 |
| Графиты             | —                  | 98—99              | 0,5—0,6            | 0,6                | 0,8                |                          |



— — — 1  
 · · · · · 2  
 Г-Ж 3  
 К-ОС 4  
 Т-А 5

Рис. 29. Схема метаморфизма углей нижней (а) и верхней (б) перми Таймырского бассейна [172].

Условные обозначения. 1 — линии равного метаморфизма углей; 2 — границы распространения верхнепермских отложений; стали метаморфизма углей: 3 — газовые и жирные; 4 — коксовые и отощенно-спекающиеся; 5 — тощие и антрациты. Другие обозначения те же, что и на рис. 28.

степени метаморфизма верхнепермских углей подчиняется той же схеме (рис. 29, б).

Установленная зональность в изменении степени метаморфизма на площади Таймырского бассейна не может быть удовлетворительно объяснена с позиций регионального метаморфизма. Сравнение карты изопахит пермских и триасовых отложений, построенных Ю. Е. Погребницким (1971), со схемами метаморфизма углей показывает, что зоны развития наиболее метаморфизованных углей не совпадают в плане с зонами максимальных значений мощностей пермских и перекрывающих их триасовых отложений.

Воздействие термального метаморфизма отчетливо проявляется здесь на контактах с пластовыми интрузиями и покровами базальтов триасового возраста и приводит к явлениям графитизации органического вещества. Однако термальное воздействие носит локальный характер и не изменяет общей схемы метаморфизма, хотя и усложняет ее.

Таким образом, можно констатировать, что площадная зональность метаморфизма углей Таймырского бассейна не связана с мощностью перекрывающих отложений и термальным эффектом интрузивных тел. Одновременно устанавливается прямая зависимость степени метаморфизма углей от тектонической структуры региона. В слабomobilной зоне бассейна, расположенной в его южной части, развиты наименее метаморфизованные угли. В северном и северо-западном направлении по мере увеличения мобильности территории, что выразилось в усложнении тектонических форм залегания, возрастает степень метаморфизма органического вещества. Наиболее метаморфизованные угли, достигающие антрацитово́й стадии, развиты в зоне, непосредственно прилегающей к пограничной флекуре, для которой характерны наиболее сложные складчатые и разрывные тектонические деформации.

Рассмотренный фактический материал убедительно свидетельствует о том, что общий план метаморфизма углей на площади Таймырского бассейна отражает неоднородность напряженности механического поля региона и указывает на определяющую роль механических полей в преобразовании органического вещества в бассейне.

### 3.3. КАНСКО-АЧИНСКИЙ БАСЕЙН

Канско-Ачинский бассейн расположен на юго-западе Сибирской платформы. Он имеет площадь свыше 50 000 км<sup>2</sup>. Бассейн состоит из шести впадин — Назаровской, Рыбинской, Балахтинской, Приенисейской, Абанской и Саяно-Партизанской, каждая из которых выделяется в качестве самостоятельного угленосного района. Угленосность бассейна связана с юрскими терригенными отложениями (мощность 300—700 м), которые несогласно залегают на размытой поверхности более древних образований — палеозойских, протерозойских и архейских [174, 175, 115].

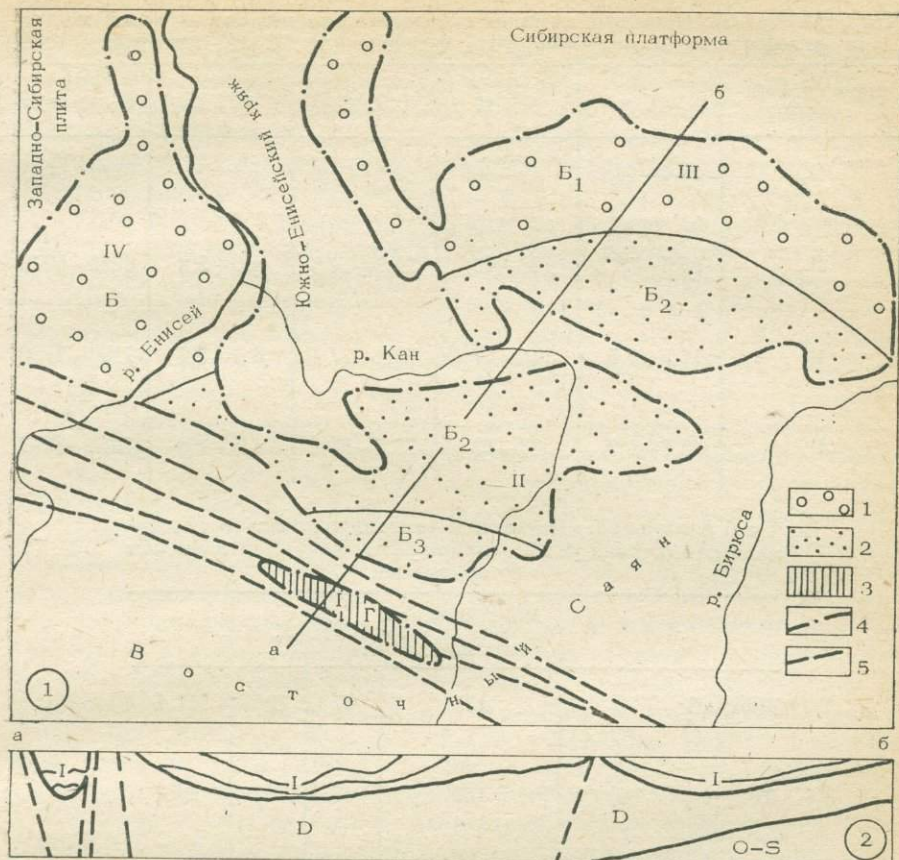


Рис. 30. Схематическая карта метаморфизма углей восточной части Канско-Ачинского бассейна (составлена по материалам К. Н. Григорьева, Г. М. Мипко, В. С. Выкадорова и др.).

Условные обозначения. Угленосные районы: I — Саяно-Партизанский, II — Рыбинский, III — Абанский, IV — Приенисейский. Площади с углями разной степени метаморфизма: 1 — площади горизонтального залегания угленосных отложений (угли стадии B<sub>1</sub>—B<sub>2</sub>), 2 — площади слабо дислоцированных угленосных отложений (угли стадии B<sub>2</sub>—B<sub>1</sub>), 3 — площади интенсивно дислоцированных угленосных отложений (угли стадии Г), 4 — границы угленосных районов; 5 — разломы.

Канско-Ачинский бассейн имеет сложное и неоднородное тектоническое строение. Это обусловлено тем, что он расположен на стыке трех крупнейших тектонических структур — Западно-Сибирской плиты, Сибирской платформы и Южно-Сибирских каледонид (Восточный Саян) (рис. 30).

В период накопления юрских угленосных осадков все впадины бассейна составляли единую область седиментаций. Ее разобщение произошло в результате интенсивного проявления блоковых движений фундамента в период мезозойской тектонической активизации Сибирской платформы и Восточного Саяна.

Т а б л и ц а 62. Основные химико-технологические показатели углей по стадиям углефикации Канско-Ачинского бассейна (по К. Н. Григорьеву, 1968)

| Стадия углефикации | W <sup>a</sup> , % | V <sup>r</sup> , % | C <sup>r</sup> , % | H <sup>r</sup> , % | Q <sup>r</sup> , ккал/кг |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| Б <sub>1</sub>     | 21,4—16,3          | 49—48              | 67,6—71,0          | 4,6—5,0            | 6370—6630                |
| Б <sub>2</sub>     | 15,5—16,3          | 48—46              | 70,6—72,6          | 4,6—5,2            | 6500—6970                |
| Б <sub>3</sub>     | 14,5—9,5           | 48—47              | 73,2—77,4          | 4,9—5,4            | 7160—7850                |
| Г                  | 2,4—1,2            | 47—43              | 78,5—80,8          | 1,5—2,0            | 7944—8347                |

Т а б л и ц а 63. Изменение основных показателей элементного состава углей с глубиной на Саяно-Партизанском месторождении

| Пласт        | Расстояние от подошвы юрских отложений, м | V <sup>r</sup> , % | C <sup>r</sup> , % | O <sup>r</sup> , % |
|--------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| Верхний      | 167                                       | 47                 | 79,5               | 11,4               |
| Двойник      | 159                                       | 47                 | 79,6               | 11,3               |
| Партизанский | 152                                       | 46                 | 80,4               | 11,1               |
| Сланцевый    | 136                                       | 45                 | 79,9               | 11,0               |
| Алдаракский  | 117                                       | 45                 | 80,5               | 10,9               |
| Саянский     | 97  | 45                 | 80,3               | 10,1               |
| Неожиданный  | 84  | 45                 | 80,8               | 10,0               |
| Нижний       | 69  | 43                 | 80,8               | 10,2               |
| Рыбинский    | 69  | 43                 | 80,8               | 10,2               |

Угленосность бассейна связана с отложениями нижней и средней юры, которые представлены конгломератами, гравелитами, песчаниками, алевролитами и аргиллитами, при резком преобладании песчаников. В нижнеюрских отложениях содержится до 42 угольных пластов и прослоев суммарной мощностью до 23 м. В среднеюрских отложениях выявлено 35 угольных пластов, суммарная мощность которых около 100 м.

Угли Канско-Ачинского бассейна по составу исходного растительного материала относятся в основном к гумусовым. Встречаются прослой сапропелево-гумусовых разностей. Степень углефикации их низка, и во всех угленосных районах, за исключением Саяно-Партизанского, не превышает буроугольной стадии. В Саяно-Партизанском районе угли метаморфизованы и соответствуют газовой стадии (табл. 62).

В Канско-Ачинском бассейне отчетливо устанавливается прямая зависимость степени метаморфизма углей от величины нагрузки вышележащих отложений, т. е. устанавливается проявление регионального метаморфизма в пределах отдельных месторождений. Это хорошо видно на примере Саяно-Партизанского месторождения, где были проведены анализы углей из 9 пластов, залегающих на разной глубине (табл. 63).

На площади бассейна наблюдается отчетливо выраженная зональность в распределении углей разной степени углефикации. Во всех районах установлено повышение степени углефикации в направлении с северо-востока на юго-запад в сторону Восточного Саяна (см. рис. 30). Так, на севере Абанского района развиты угли, степень углефикации которых соответствует стадии  $B_1$ , а в южной его части распространены угли стадии  $B_2$ .

В расположенном южнее Рыбинском районе установлены угли стадии  $B_2$  и  $B_3$ . Еще южнее в Саяно-Партизанском районе угли метаморфизованы до стадии газовых. При этом установлена тесная площадная зависимость степени преобразования органического вещества от дислоцированности угленосных отложений. Площадям с горизонтальным залеганием угленосных отложений соответствуют угли стадии  $B_1 - B_2$ ; на площадях, слабо затронутых тектоническими дислокациями, степень углефикации  $OB$  увеличивается до стадии  $B_2 - B_3$ , и наконец, в Саяно-Партизанском районе, где угленосные отложения подвергались наиболее интенсивным тектоническим деформациям, степень метаморфизма углей резко возрастает и достигает газовой стадии.

Большинство исследователей объясня-

Таблица 64. Современные и предполагаемые мощности угленосных отложений Канско-Ачинского бассейна [по К. Н. Григорьеву, 1968]

| Впадина            | Мощность угленосных отложений, м |                |
|--------------------|----------------------------------|----------------|
|                    | современная                      | предполагаемая |
| Абанская           | 350—400                          | 450—500        |
| Рыбинская          | 450—500                          | 800—1000       |
| Саяно-Партизанская | 700                              | 3000—4000      |

ют такую зональность степени углефикации органического вещества в Канско-Ачинском бассейне воздействием факторов регионального метаморфизма [174]. Они считают, что мощность ныне размытых перекрывающих отложений существенно увеличивалась в южном направлении. Если в Абанском районе мощность этих отложений, по их мнению, составляла 450—500 м, то в Рыбинском районе она увеличивалась до 1000 м, а в Саяно-Партизанском — до 4000 м (табл. 64). Такое объяснение причины зональности метаморфизма углей в Канско-Ачинском бассейне вызывает серьезные возражения. Во-первых, хотя и нельзя отрицать увеличения мощности угленосных отложений к югу, которое несомненно имело место, трудно допустить, что разница в мощностях угленосной толщи в Саяно-Партизанской и Рыбинской впадинах была такой значительной. Маловероятно, что в пределах платформенного крыла на расстоянии 50 км, которое разделяет эти впадины, произошло выклинивание толщи осадков мощностью в 3000 м.

Во-вторых, степенью постседиментационных преобразований угленосных отложений в Саяно-Партизанском районе не подтверждается их погружение в прошлом на такие большие глубины. При погружении на 4000 м в песчаниках угленосной толщи следовало бы ожидать развития конформных и регенерационных структур, появления микростилолитовых контактов между отдельными зернами и других признаков, характерных для вторичных преобразований пород на таких глубинах.

Поэтому, на наш взгляд, совершенно прав К. В. Боголепов [115], который связывал резкое увеличение степени метаморфизма углей и катагенеза вмещающих пород в Саяно-Партизанской впадине с интенсивной складчатостью, охватывающей Восточный Саян в период тектонической активизации в послееюрское время. Кроме дислокационного метаморфизма этот исследователь не исключал и существенную роль в преобразовании углей и пород в Саяно-Партизанском районе термального воздействия мезозойских щелочных интрузий, приуроченных к системе разломов Восточного Саяна.

Особенности процессов метаморфизма углей Канско-Ачинского бассейна следует связывать прежде всего с неоднородностью механического поля этого региона. Эта неоднородность, как уже отмечалось выше, отчетливо фиксируется увеличением степени дислоцированности угленосных отложений в направлении с северо-востока на юго-запад в сторону Восточного Саяна. Расположенная вблизи него Саяно-Партизанская впадина резко отличается от других впадин бассейна. Если все впадины являются широкими и пологими мульдами с углами падения пород 1—3°, то Саяно-Партизанская впадина представляет собою узкую асимметричную синклиналь. Углы наклона слоев в ней достигают 70°, местами породы поставлены на голову и даже запрокинуты в сторону Восточного Саяна.

Рассматривая эти факты с позиций современной глобальной тектоники плит, следует полагать, что в мезозое Сибирская платформа надвигалась на Восточный Саян. В зоне сочленения этих

крупных тектонических элементов, куда попадает и Саяно-Партизанская впадина, возникло наиболее напряженное механическое поле. Оно вызвало формирование серии глубинных разломов в этой зоне и обусловило резкое повышение метаморфизма углей в Саяно-Партизанском районе.

### 3.4. ИРКУТСКИЙ БАССЕЙН

Иркутский бассейн находится на юге Иркутской области. С юго-запада он ограничен Восточным Саяном и Западным Прибайкальем, на севере и северо-востоке — Верхнеленским плоскогорьем или Иркутским амфитеатром, на юго-востоке — оз. Байкал. Протяженность бассейна более 500 км (рис. 31).

В структурном отношении этот бассейн расположен в зоне сочленения Сибирской платформы и Саяно-Байкальской складчатой системы. В начале мезозоя в результате воздымания Саяно-Байкальского свода и опускания платформенного края в южной Сибири заложился и длительное время существовал в виде крупной структуры Ангаро-Чулымский прогиб, в состав которого входили Иркутский и Канско-Ачинский бассейны, представляющие собою единую область осадко- и торфообразования. В конце мезозоя эти бассейны были тектонически разобщены и развивались как самостоятельные структуры.

Угленосность в Иркутском бассейне, как и в Канско-Ачинском, связана с юрскими типично континентальными отложениями. Мощность их на площади резко меняется — от 35 м на северо-востоке до 750 м в юго-восточной части. Угленосные отложения залегают на породах докембрия, палеозоя и траппах пермо-триаса. В При-

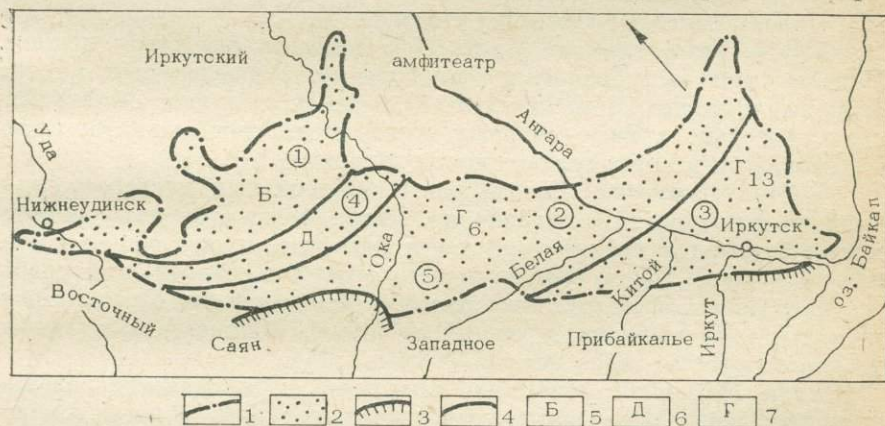


Рис. 31. Схема метаморфизма углей Иркутского бассейна [176].

Условные обозначения. 1 — границы распространения юрских угленосных отложений; 2 — площадь развития юрских угленосных отложений; 3 — зоны надвигов древних пород на юрские, 4 — границы зон разной степени метаморфизма углей, угли: 5 — бурые, 6 — длиннобламненные, 7 — газовые (марки угля Г<sub>6</sub> и Г<sub>13</sub>). Месторождения (цифры в кружочках): 1 — Азейское, 2 — Черемховское, 3 — Кармагайское, 4 — Карандайское, 5 — Новометелкинское.

Т а б л и ц а 65. Основные химико-технологические показатели углей по стадиям метаморфизма

| Стадия метаморфизма | W <sup>a</sup> , % | V <sup>r</sup> , % | C <sup>r</sup> , % | H <sup>r</sup> , % | Q <sup>r</sup> , ккал/кг | Толщина пластического слоя, у, мм |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| Б <sub>3</sub>      | 12,2—15,3          | 46,8—49,0          | 67,5—74,8          | 5,4—5,9            | 7245—7341                | Не спекаются                      |
| Д                   | 12,0—6,0           | 47,2—46,4          | 75,0—78,0          | 5,9—5,2            | 7450—7780                | »                                 |
| Г <sub>6</sub>      | 5,5—4,1            | 46,9—45,7          | 77,9—79,2          | 5,9—6,4            | 7885—7950                | Более 6                           |
| Г <sub>13</sub>     | 3,9—2,1            | 46,1—44,5          | 81,8—83,0          | 6,2—5,6            | 8180—8760                | Более 13                          |

саянье и Западном Прибайкалье наблюдаются тектонические контакты между юрской толщей и подстилающими ее породами. Так, около оз. Байкал архейские гнейсы надвинуты на юрские конгломераты. Амплитуда этого надвига 3—4 км. Второй значительный надвиг кембрийских пород на юрские угленосные отложения обнаружен в Присаянье, в бассейне р. Кирейская Тагна (см. рис. 31).

Иркутский бассейн представляет собой асимметричную синеклизу, ось которой протягивается от г. Нижнеудинска до г. Иркутска параллельно хребтам Восточного Саяна. Наиболее глубокая часть Иркутской синеклизы находится на стыке Сибирской платформы с предгорьями Восточного Саяна, Западного и Южного Прибайкалья [176, 177]. В этой части бассейна юрские угленосные отложения имеют наибольшие мощности и собраны в складки, крылья которых имеют углы наклона 30—40°, иногда 70—80°. Северный и северо-восточный борта синеклизы протяженные и пологие. Породы залегают здесь под углом 1—3°.

Внутреннее строение Иркутской впадины довольно сложное. Поперечными валообразными поднятиями она разделяется на три основные мульды: Прииркутскую, Бельско-Окинскую и Зима-Удинскую, которые, в свою очередь, осложнены более мелкими антиклинальными и синклиналиными структурами.

В Иркутском бассейне известно 40 угольных месторождений. Степень изученности их различная. Наиболее детально исследованы месторождения в центральной части бассейна, прилегающей к железной дороге. Другие месторождения изучены сравнительно слабо.

В угленосной толще бассейна насчитывается до 65 пластов и прослоев угля мощностью от 0,1 до 7,6 м. Мощность суммарного угольного пласта в бассейне 3,5—18,6 м.

Угли Иркутского бассейна гумусовые, гумусово-сапропелевые и сапропелевые. Гумусовые угли составляют 87% запасов, сапропелиты около 1%, остальную часть составляют смешанные гумусово-сапропелевые угли. По степени метаморфизма они соответствуют стадиям от Б<sub>3</sub> до Г (табл. 65).

Изменение степени метаморфизма углей Иркутского бассейна со стратиграфической глубиной изучено только на Новометелкин-

Т а б л и ц а 66. Изменение степени метаморфизма углей на площади Иркутского бассейна в направлении с северо-запада на юго-восток

| Часть бассейна                     | Стадия углефикации | W <sup>a</sup> , % | V <sup>r</sup> , % | C <sup>r</sup> , % | H <sup>r</sup> , % | Спекаемость у, мм |
|------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Северо-Западная (Азейское м-ние)   | Б <sub>3</sub>     | 13,2               | 46,8               | 72,5               | 5,4                | Не спекаются      |
| Центральная (Черемховское м-ние)   | Г <sub>6</sub>     | 6,0                | 46,2               | 77,9               | 5,9                | Более 6           |
| Юго-восточная (Кармагайское м-ние) | Г <sub>13-17</sub> | 2,1                | 45,7               | 81,8               | 6,0                | Более 13          |

Т а б л и ц а 67. Изменение степени метаморфизма и качества углей на площади Иркутского бассейна в направлении с севера на юг

| Месторождение                    | Стадия углефикации | W <sup>a</sup> , % | V <sup>r</sup> , % | C <sup>r</sup> , % | H <sup>r</sup> , % | Пластический слой у, мм |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| Азейское                         | Б <sub>3</sub>     | 13,2               | 46,8               | 72,5               | 5,4                | Не спекаются            |
| Каранцайское<br>Новометелкинское | Д                  | 12,4               | 47,2               | 76,0               | 5,2                | »                       |
|                                  | Г <sub>6</sub>     | 4,6                | 46,9               | 79,2               | 5,9                | Более 6                 |

ском месторождении, так как большая часть других месторождений расположена на платформенном крыле бассейна и характеризуется небольшой мощностью отложений и малым количеством угольных пластов. Кроме того, выяснению закономерностей изменения метаморфизма углей нередко мешает повышенное содержание серы в нижних пластах угленосной толщи или наличие в углях сапропелевого материала.

На Новометелкинском месторождении, где мощность угленосной толщи равна 273 м, наблюдается изменение выхода летучих веществ от 52% в верхних пластах до 44% в нижних, содержание углерода соответственно изменяется от 76 до 80%.

На площади Иркутского бассейна к предгорьям Восточного Саяна и в сторону оз. Байкал (см. рис. 31) отмечается повышение степени метаморфизма. С учетом только малосернистых углей установлено, что все месторождения северо-западной части бассейна представлены только бурыми углями (Азейское и др. месторождения). В центральной части бассейна (Черемховское месторождение) угли переходят в каменные слабо спекающиеся — стадия Г<sub>6</sub>. На юго-востоке (Кармагайское месторождение) развиты угли газовые умеренно спекающиеся — стадия Г<sub>13-17</sub> (табл. 66).

Степень метаморфизма углей на площади бассейна также возрастает и в направлении с севера на юг, в сторону Восточного Саяна. Некоторое несоответствие выхода летучих веществ в иркутских углях объясняется колебаниями содержания в них сапропелевого материала (табл. 67).

В Присяянской полосе бассейна границы между зонами разной степени метаморфизма углей имеют субширотное простирание, согласное с простиранием Восточного Саяна. По мере удаления от него простирание изволей постепенно переходит на северо-восточное, параллельное Байкальской складчатой системе.

Таким образом, наблюдается определенная зависимость зональности метаморфизма Иркутских углей от тектонического строения прилегающих структур. Как и в Канско-Ачинском бассейне, метаморфизм углей возрастает здесь в направлении складчатых областей — Восточного Саяна и Прибайкалья. Увеличение степени метаморфизма углей в указанных направлениях по нашему мнению связано с высокой сеймотектонической активностью этих областей.

Прииркутская впадина, характеризующаяся наиболее высоким метаморфизмом углей, расположена на стыке разломов саянского и байкальского направлений. Ей свойственна наиболее высокая подвижность земной коры в настоящее время, что убедительно подтверждается исключительно высокой сейсмичностью этой зоны, где ежегодно фиксируется 2—3 тыс. землетрясений [178].

Несомненно, в метаморфизме углей Иркутского бассейна весьма существенна роль процессов тектонической активизации, охвативших в позднем мезозое Саяно-Байкальскую складчатую область и прилегающий к ней край Сибирской платформы. Тектоническая активизация вызвала повторный орогенез (дейтероорогенез) [115] в Саяно-Байкальской области и затронула процессами складчатости южный край Сибирской платформы. На заключительном этапе активизации широкое развитие получили горизонтальные и тангенциальные напряжения со стороны складчатой области, которые нашли свое отражение в формировании Ангарского, Тагнинского и других надвигов. Интенсивные тектонические движения периода активизации ускоряли процессы метаморфизма органического вещества. Именно поэтому угли наиболее высокой степени метаморфизма развиты в южной и юго-западной частях Иркутского бассейна, т. е. они приурочены к зоне, где процессы тектонической активизации выразились наиболее отчетливо.

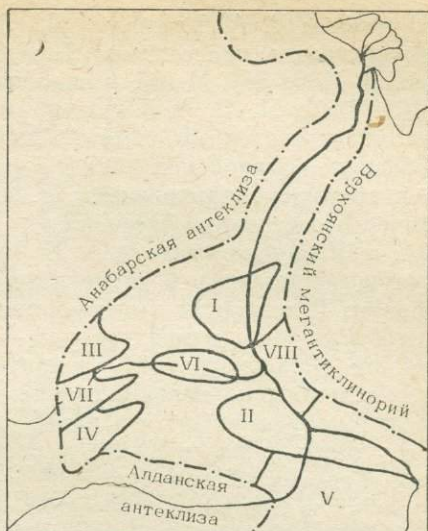
### 3.5. ЛЕНО-ВИЛЮЙСКИЙ БАСЕЙН

Лено-Виллюйский бассейн расположен в зоне сочленения Сибирской платформы и Верхоянской складчатой зоны. В его строении отчетливо выделяются два крупных тектонических элемента: Виллюйская синеклиза и Предверхоянский прогиб (рис. 32). Обе эти структуры выполнены палеозойскими и мезозойскими отложениями.

Строение Виллюйской синеклизы довольно сложное. К наиболее крупным тектоническим элементам, выделяемым в ее пределах, относятся Сунтарское, Хапчагайское, Якутское и другие сводовые поднятия, а также Ыгыаттанская, Лунгхинская и Липденская впадины. Эти элементы отчетливо выделяются по изменению мощностей мезозойских отложений [179—181].

Рис. 32. Тектоническая схема Лено-Вилуйского нефтегазоносного бассейна [179].

Основные структуры Вилуйской синеклизы и Предверхоанского прогиба. Впадины: I — Лийденская, II — Лунгинская, III — Ыгыаттанская, IV — Ремпендэйская. Поднятия: V — Якутское, VI — Хапчагайское, VII — Сунтарское, VIII — Китчанский выступ.



Предверхоанский прогиб представляет собой крупную узкую и глубокую депрессию, которая разделяется на две части — северную и южную. Северную часть прогиба от южной отделяет Китчанский выступ. В строении прогиба наблюдается отчетливая зональная направленность структур: в меридиональной части прогиба они вытянуты с севера на юг, а в широтной — с запада на восток.

В зоне сочленения прогиба с Верхоянским мегантиклинорием развиты вытянутые линейные и гребневидные структуры, которые сменяются к западу укороченными линейными и затем брахиструктурами, свойственными равнинной и платформенной части прогиба и широко распространенными в Вилуйской синеклизе.

Между Вилуйской синеклизой и Предверхоанским прогибом отчетливой границы не наблюдается, она проводится условно, так как никаких фациальных изменений и резких возрастных мощностей верхнеюрских и нижнемеловых пород здесь не установлено. Граница Предверхоанского прогиба со складчатой областью в основном проходит по крупным разломам.

В бассейне выделяется пять угленосных комплексов: каменноугольный, верхнепермский, нижне-среднеюрский, верхнеюрско-нижнемеловой и верхнемеловой. Наибольший интерес для познания закономерностей и причин метаморфизма углей имеют верхнепермский и верхнеюрско-нижнемеловой комплексы, с которыми связана промышленная угленосность бассейна и которые распространены как на платформенном, так и на прискладчатом крыле бассейна. Комплексы охарактеризованы большим количеством фактического материала, позволяющего установить зональность метаморфизма углей на площади.

Первые сведения о характере зональности марочного состава углей в Ленском бассейне появились в 1940 г., благодаря работам

А. И. Гусева и Г. А. Иванова [182, 183]. Позднее исследования в этом плане были продолжены П. И. Глушинским [184], В. С. Вышемирским [185, 34], М. М. Маладиным [186], Н. А. Игнатченко [187, 188, 179], Н. В. Черским и др. [180]. Во всех угленосных районах исследователями отмечен линейный характер зональности метаморфизма мезозойских углей с увеличением степени метаморфизма в восточном направлении, т. е. в направлении усложнения тектонического строения бассейна.

Так, в Жиганском районе А. И. Гусев [182] выявил отчетливую площадную зональность в распределении углей разной степени метаморфизма. В западной (платформенной) части района им установлены бурые угли, в центральной — длиннопламенные и газовые, в восточной (прискладчатой) — жирные и коксовые. Интересно отметить, что и тектоническое строение этого района имеет зональный характер. Платформенной его части свойственно пологое залегание пород с углами падения 2—3°, местами осложненное мелкоамплитудными сбросами и флексурами. В восточном направлении по мере приближения к Верхояно-Чукотской складчатой области в мезозойских отложениях проявляется брахиформная, а затем гребневидная складчатость, резко увеличиваются количество и амплитуды разрывных нарушений. Таким образом, совершенно очевидно, что наиболее метаморфизованные угли Жиганского района распространены в зоне, испытавшей воздействие интенсивных тектонических напряжений.

В Оленекском районе наблюдается аналогичная картина зональности метаморфизма углей. На западе (Таймыльское месторождение) развиты длиннопламенные угли; на востоке, в прискладчатой зоне (Чай-Тумусское месторождение) распространены газовые и жирные угли [184], т. е. степень углефикации органического вещества возрастает параллельно увеличению количества и масштабов тектонических деформаций во вмещающих отложениях.

Еще более показателен в этом отношении Сангарский район. Последний располагается в пределах центральной и восточной зон Предверхоанского прогиба и непосредственно примыкает к складчатой области. Западная часть района имеет наиболее простое тектоническое строение. Для нее характерно пологое залегание пород, осложненное брахискладками и малоамплитудными разрывными нарушениями. В восточной части района развиты линейные складки, отмечены многочисленные разрывные нарушения, разнообразные по типу и амплитуде. Метаморфизм углей на площади Сангарского района изменяется от стадии длиннопламенных углей на западе до отощенных на востоке (табл. 68), т. е. как и в рассмотренных выше районах, степень метаморфизма углей увеличивается в восточном направлении по мере приближения к Верхоянскому мегантиклинию. Такая же зональность изменения метаморфизма углей исследователями была отмечена в Булунском, Вилюйском, Хандыгском и других угленосных районах Ленского бассейна.

В 1963 г. В. С. Вышемирским [34] после обобщения большого объема фактического материала построена целая серия карт мета-

Т а б л и ц а 68. Изменение степени метаморфизма мезозойских углей в Сангарском районе [186]

| Показатель метаморфизма, % | Западная часть | Центральная часть | Восточная часть |
|----------------------------|----------------|-------------------|-----------------|
| W <sup>a</sup>             | 14,5—3,0       | 4,0—1,1           | 0,9—0,4         |
| V <sup>Г</sup>             | 40,5—35,0      | 39,3—32,4         | 34,3—18,4       |
| C <sup>Г</sup>             | 72,8—82,6      | 79,0—86,7         | 88,8—91,1       |
| Стадия метаморфизма        | Д — Г          | Г — Ж             | К — ОС          |

морфизма мезозойских углей Ленского бассейна — по выходу летучих веществ на горючую массу, по содержанию углерода, по теплотворной способности органической массы и по аналитической влажности. На всех этих картах, взаимно дополняющих и уточняющих одна другую, четко проявилась зональность метаморфизма углей и ее главная закономерность — повсеместное однонаправленное повышение метаморфизма от бортов Вилюйской синеклизы к Предверхоанскому прогибу и далее к складчатой области. Главной причиной такой зональности, наряду с увеличением мощности мезозойских отложений в сторону Верхоянья, В. С. Вышемирский справедливо считал воздействие динамических напряжений, заметно возрастающих в том же направлении.

Построенные В. С. Вышемирским карты метаморфизма не потеряли своего значения и в настоящее время. Глубокие нефтеразведочные скважины, пробуренные в последние годы на территории Вилюйской синеклизы, дали новый фактический материал, позволивший установить зональность метаморфизма углей в ранее недоступном верхнепермском комплексе (рис. 33), но принципиальных и существенных изменений в уже сложившиеся представления о характере метаморфизма мезозойского комплекса они не внесли (рис. 34). Общий план зональности метаморфизма углей в верхнепермском и верхнеюрско-нижнемеловом комплексах одинаков. Это свидетельствует о том, что этот план сформировался в мезозойскую эпоху складчатости при воздействии механических напряжений со стороны разрастающегося горного сооружения Верхоянья. Усиление процессов метаморфизма органического вещества в направлении от Вилюйской синеклизы к складчатым сооружениям Верхоянья устанавливается и по рассеянными формам ОВ.

Химико-битуминологическое изучение РОВ мезозойских отложений на территории Вилюйской синеклизы и Предверхоанского прогиба проводилось на обширном керновом материале, отобранном из разведочных, колонковых, параметрических скважин и из обнажений. Образцы отирались из стратиграфических подразделений мезозоя (начиная от нижнего мела и кончая усть-кельтерской свитой нижнего триаса) и из отложений верхней перми. Наиболее полно химико-битуминологическими анализами охарактеризована нижне-среднееласовая толща, образцы из которой отобраны

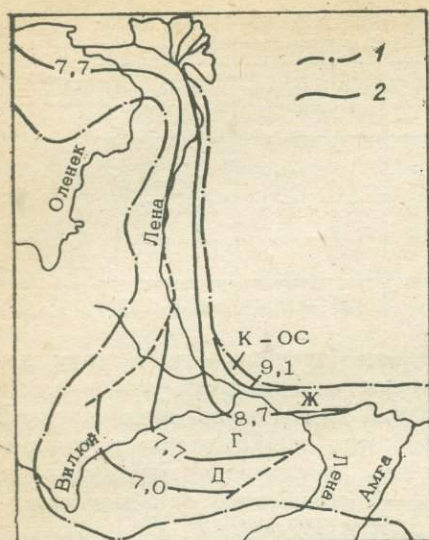


Рис. 33. Схема метаморфизма органического вещества в верхнепермских отложениях Лено-Вилуйского нефтегазопносного бассейна [по В. И. Фролову и др., 1981 г.].

Условные обозначения. 1 — граница Лено-Вилуйского бассейна; 2 — линии равного метаморфизма органического вещества. Стадии метаморфизма ОВ: Д — длиннопламенная, Г — газовая, Ж — жирная, К — коксовая, ОС — отощенно-спекающаяся.

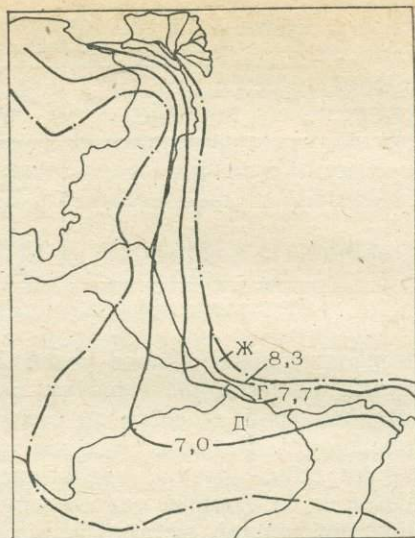


Рис. 34. Схема метаморфизма органического вещества в нижнемеловых отложениях Лено-Вилуйского нефтегазопносного бассейна [по В. И. Фролову и др., 1981].

Условные обозначения. 1 — граница Лено-Вилуйского бассейна; 2 — линии равного метаморфизма органического вещества. Стадии метаморфизма ОВ: Д — длиннопламенная, Г — газовая, Ж — жирная.

на западном крыле Вилюйской синеклизы (Ыгыттанская и Кемпендйская впадины), в центральной части синеклизы (Хапчагайский мегавал, включающий Средне-Вилюйскую, Толонскую, Мастахскую, Неджелинскую, Бадаранскую и Нижне-Вилюйскую структуры) и в центральной части Предверхоанского прогиба (Усть-Вилюйская и Китчанская структуры, район рек Леписке и Елюнджен). Химическая характеристика сингенетичных битумоидов по территории свидетельствует об усилении степени их «зрелости» с запада на восток, т. е. от западного крыла синеклизы через ее центральную часть к Предверхоанскому прогибу. В этом направлении битумоиды приобретают более восстановленный характер, в них возрастает содержание углеводородных компонентов, т. е. усиливаются процессы нефтеобразования [189].

Аналогичная направленность в изменении состава сингенетичных битумоидов наблюдается и по другим стратиграфическим подразделениям мезозоя [190—192].

Например, в отложениях средней юры с запада (Средне-Вилюйская, Толонская, Мастахская и Неджелинская структуры) на восток через Бадаранскую и Нижне-Вилюйскую площади до структур центральной части Предверхоанского прогиба (Усть-Вилюйская, Олейская, Сангарская, Китчанская), где степень катагенеза РОВ растет

от Б<sub>3</sub> до Ж стадии, в составе ОВ возрастает роль подвижных растворимых компонентов - битумоидов, составляя в среднем для сингенетичных разностей на трех указанных территориях соответственно 4,92, 5,82 и 6,30%; в битумоидах растет содержание углерода (81,13; 82,90; 85,06%) и снижается гетероатомов (9,15; 7,40; 5,74%) [191]. Усиление процессов генерации растворимых компонентов в направлении к Предверхоянскому прогибу в отложениях средней юры фиксируется увеличением эпигенетичной битуминозности пород, связанной с перемещением более легкой части битумоидов в пределах толщи.

В более ранних стратиграфических комплексах мезозоя, расположенных ниже средней юры, усиливаются не только процессы генерации битумоидов, но и процессы миграции подвижных компонентов, являющиеся дополнительным показателем степени преобразования РОВ. В направлении от Виллойской синеклизы к Предверхоянскому прогибу в породах возрастает количество остаточных типов битумоидов, растут коэффициенты нефтеотдачи [190—192], в соответствии с направлением латеральной миграции изменяются свойства нефтей [193, 194].

По результатам анализа керогенов РОВ, вы-

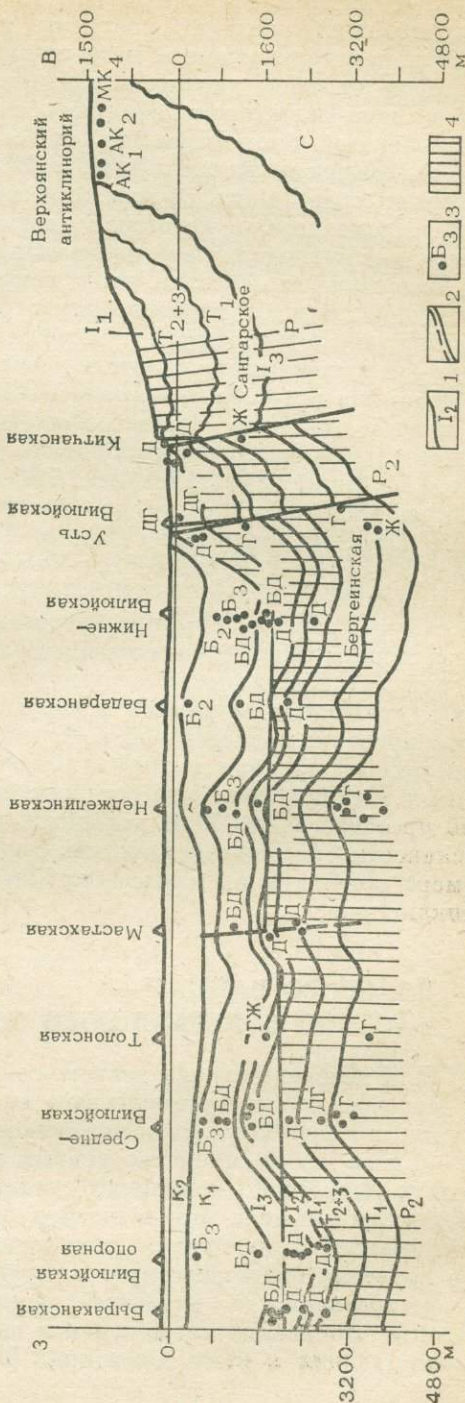


Рис. 35. Катагенез органического вещества в структурных зонах Западной Якутии.

1 — стратиграфические границы; 2 — разломы; 3 — стадии преобразования ОВ; 4 — зона преобразования ОВ от Д и выше.

деленных кислотным обогащением из мезозойских и верхнепермских пород Вилуйской синеклизы и Предверхоанского прогиба ([163] и неопубликованные материалы), построен разрез (рис. 35), в котором отражен характер изменения степени преобразования РОВ в Лено-Вилуйском нефтегазовом бассейне. Стадии катагенеза керогенов устанавливались по показателю преломления витринита в иммерсионных жидкостях с точностью до 0,006; полученные величины соотносились со шкалами метаморфизма, принятыми для углей. Кроме того, в керогенах определялся элементный состав и содержание кислородных функциональных групп.

Исследования показали, что в направлении к Предверхоанскому прогибу усиливается карбонизация структурных единиц керогенов, сопровождающаяся потерей кислородсодержащих функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных и карбонильных). Процесс карбонизации интенсивно нарастает на территории Предверхоанского прогиба по всем стратиграфическим горизонтам. Показатель преломления витринита в рассеянных разностях ОБ, например, юрских отложений изменяется от 1,712 в Бгыаттанской впадине до 1,835 на Китчанской структуре прогиба, т. е. от стадии ПК<sub>2</sub>(Б<sub>2</sub>) до МК<sub>2</sub>(Ж). На территории Хапчагайского поднятия величина  $N_V$  варьирует от 1,722 (Средне-Вилуйская площадь) до 1,746 на Нижне-Вилуйской площади (от ПК<sub>3</sub> — МК<sub>1</sub> до МК<sub>1</sub>), т. е. изменяется на полстадии. Граница зоны преобразования ОБ от МК<sub>1</sub> стадии катагенеза и выше в пределах спокойных платформенных участков территорий (от Быраканской структуры и Вилуйской опорной скважины до Нижне-Вилуйской площади) проходит на глубине ~2000 м. На территории, прилегающей к Предверхоанскому прогибу, и в его пределах эта граница поднимается вверх, и на участках, приближенных к складчатым сооружениям, выходит на поверхность. Степень преобразования РОВ находится в прямой зависимости от интенсивности тектоно-сейсмических воздействий, которая возрастает по мере приближения к высокоомобильным элементам Верхоянского антиклинория.

### 3.6. ОЗЕРО БАЙКАЛ — БАСЕЙН СОВРЕМЕННОГО ОСАДКОАКОПЛЕНИЯ

Для выявления роли тектоно-сейсмических явлений в процессах преобразования органического вещества современных осадков изучали химико-битуминологические характеристики ОБ оз. Байкал — одной из крупнейших впадин рифтового типа. Она состоит из двух депрессий — слабодифференцированной Северобайкальской и Южнобайкальской, отличающейся очень сложным рельефом кристаллического фундамента. Структурно-тектоническое и геофизическое изучение свидетельствует о высокой дифференцированности и разнонаправленности движений земной коры Южнобайкальской впадины, что находит отражение в высокой сейсмичности Байкала и прилегающих к нему территорий [178]. В Байкальской впадине,

в районе дельты р. Селенги, сравнительно недавно происходили землетрясения интенсивностью 9 и 10 баллов. Если судить по остаточным сейсмодетформациям в Байкальском хребте и Хамар-Дабане, то в голоценовое время в Прибайкалье имели место толчки интенсивностью 11 баллов и более [195]. Развитие котловины Байкала продолжается и в настоящее время [196].

Объем водной массы Байкала равен 23 тыс. км<sup>3</sup>. Объем рыхлых отложений, залегающих на дне, по данным А. П. Булмасова [197] и Б. Ф. Луга [198], составляет приблизительно 46 тыс. км<sup>3</sup>, т. е. Байкальская впадина на 2/3 своего объема уже выполнена осадками. Главным поставщиком донных отложений Байкала является сток впадающих в него рек.

Температура озера в его открытой части не поднимается выше 10°C. На значительных глубинах, более 500—600 м, температура воды круглый год почти одинакова (3,3—3,5°C), а на глубине 1500—1600 м она равна примерно 3°C [199].

Органическое вещество донных отложений оз. Байкал изучено мало. Ю. Г. Верещагин приводил некоторые данные по осадкам озера, в том числе и по концентрации органического углерода в двух образцах, отобранных из поверхностного слоя донных отложений в южной части Байкала [200]. Несколько позднее появились работы Л. М. Князевой, посвященные современному осадконакоплению в южном Байкале [201, 202], и Г. И. Патрикеевой, изучавшей распределение органического углерода ( $C_{орг}$ ) в поверхностном слое и в толще осадков по району Малого моря [203]. Сведения по содержанию битумоидных компонентов в осадках Байкала получены М. А. Мессиневой [204]. В более поздних работах Л. А. Выхристюк [205, 206], наряду с вопросами современного седиментогенеза на Байкале, рассматривается вопрос о накоплении и распределении ОВ в осадках озера.

По содержанию ОВ в поверхностном слое осадков выделено несколько районов: центральная глубоководная зона Среднего и Южного Байкала ( $C_{орг} = 1,5-2,5\%$ ), северный Байкал ( $C_{орг} = 1,0-1,5\%$ ) и приустьевые прибрежные участки. В целом распределение ОВ по площади дна озера отражает при некоторых отклонениях, связанных со специфическими особенностями Байка-



Рис. 36. Схема расположения станций отбора образцов на оз. Байкал.

| Но-<br>мер | Станция   |          | Глубина    |  | Тип осадка |
|------------|---|----------|------------|--|------------|
|            | Расположение  | озера, м | отбора, см |  |            |
| 2          | Южная котловина озера   | 1440     | 0—5        | Железисто-марганцевый осадок ржаво-бурого цвета<br>Зеленовато-серые алевритовые глины<br>Серые мелкозернистые слюдястые пески  |            |
|            |   |          | 10—30      |  |            |
|            |   |          | 80—100     |  |            |
| 3          |   | 1335     | 0—5        | Железисто-глинистый осадок с корками окислов<br>Глинистый крупнозернистый алеврит  |            |
|            |   |          | 5—15       |  |            |
| 4          |   | 1350     | 10—20      | Песчанистые и алевритовые серые глины<br>Серый среднезернистый песок с примесью крупнозернистого   |            |
|            |   |          | 50—60      |  |            |
| 5          | Южная котловина озера, напротив центральной части р. Селенги      | 550      | 0—20       | Железисто-глинистый осадок ржаво-рыжего цвета<br>Серые глины с гидротроилитом и сульфидными конкрециями  |            |
|            |   |          | 150—170    |  |            |
|            |   |          | 170—250    |  |            |
|            |   |          | 250—420    |  |            |
| 6          | Южная котловина озера, северная зона дельты р. Селенги            | 520—560  | 0—15       | Ржаво-бурый железисто-глинистый осадок<br>Алевритово-глинистый осадок с песчаной примесью и гидротроилитом<br>Алевритово-глинистый осадок с гидротроилитом<br>Глинистый крупнозернистый алеврит, обогащенный ОВ                    |            |
|            |   |          | 20—80      |  |            |
|            |   |          | 95—165     |  |            |
|            |   |          | 250—300    |  |            |
|            |   |          | 330—385    |  |            |
| 7          | Средняя котловина озера, глубоководная область вблизи о-ва Ольхон | 4460     | 0—20       | Алевритово-глинистый осадок с сульфидными стяжениями<br>Серые глины с гидротроилитом, обогащенные ОВ<br>Кавернозные серые глины с прослоями песка среднезернистого с невысоким содержанием ОВ по сравнению с вышележащими осадками |            |
|            |   |          | 50—75      |  |            |
|            |   |          | 75—100     |  |            |
|            |   |          | 120—154    |  |            |
|            |   |          | 200—240    |  |            |
|            |   |          | 420—520    |  |            |

| Содержание в осадке, % |           |      |      |      | Содержание в ОВ, % |       |       |       |
|------------------------|-----------|------|------|------|--------------------|-------|-------|-------|
| C <sub>орг</sub>       | ОВ K=1,43 | ХБ   | СББ  | ГК   | ХБ                 | СББ   | ГК    | ООВ   |
| 1,38                   | 1,97      | 0,02 | 0,12 | 1,08 | 1,01               | 6,09  | 54,82 | 38,08 |
| 0,94                   | 1,34      | 0,03 | 0,34 | 0,44 | 2,24               | 25,37 | 32,83 | 39,56 |
| 0,43                   | 0,61      | 0,02 | 0,10 | 0,25 | 3,28               | 16,39 | 40,98 | 39,35 |
| 1,50                   | 2,15      | 0,04 | 0,32 | 0,66 | 1,87               | 14,95 | 30,84 | 52,34 |
| 0,50                   | 0,72      | 0,01 | 0,10 | 0,31 | 1,41               | 14,08 | 43,66 | 40,85 |
| 0,92                   | 1,32      | 0,02 | 0,02 | 0,06 | 1,53               | 1,53  | 4,58  | 92,36 |
| 0,34                   | 0,49      | 0,01 | 0,05 | 0,10 | 2,04               | 10,20 | 20,41 | 67,35 |
| 1,54                   | 2,20      | 0,06 | 0,04 | 0,90 | 2,73               | 1,82  | 40,91 | 54,54 |
| 2,11                   | 3,02      | 0,09 | 0,11 | 1,16 | 2,98               | 3,64  | 38,41 | 54,97 |
| 1,49                   | 2,13      | 0,01 | 0,09 | 0,86 | 0,47               | 4,22  | 40,37 | 54,94 |
| 1,68                   | 2,40      | 0,06 | 0,16 | 0,90 | 2,50               | 6,67  | 37,50 | 53,33 |
| 1,63                   | 2,33      | 0,05 | 0,06 | 1,30 | 2,14               | 2,57  | 55,79 | 39,50 |
| 1,69                   | 2,42      | 0,03 | 0,12 | 0,67 | 1,24               | 4,96  | 27,69 | 66,11 |
| 1,47                   | 2,10      | 0,03 | 0,05 | 0,85 | 1,43               | 2,38  | 40,48 | 55,71 |
| 1,38                   | 1,97      | 0,05 | 0,07 | 0,69 | 2,54               | 3,55  | 35,02 | 58,89 |
| 1,51                   | 2,16      | 0,05 | 0,08 | 0,97 | 2,31               | 3,70  | 44,91 | 46,08 |
| 1,68                   | 2,40      | 0,07 | 0,03 | 1,60 | 2,92               | 1,25  | 66,67 | 29,16 |
| 1,85                   | 2,64      | 0,05 | 0,11 | 1,03 | 1,89               | 4,17  | 39,01 | 54,93 |
| 2,03                   | 2,90      | 0,21 | 0,14 | 1,15 | 7,24               | 4,83  | 39,65 | 48,28 |
| 2,00                   | 2,86      | 0,07 | 0,08 | 1,19 | 2,45               | 2,80  | 41,61 | 53,14 |
| 0,76                   | 1,09      | 0,07 | 0,05 | 0,29 | 6,42               | 4,59  | 26,60 | 62,39 |
| 0,49                   | 0,70      | 0,02 | 0,04 | 0,12 | 2,86               | 5,71  | 17,14 | 74,29 |

Таблица 70.

## Битуминологическая характеристика ОВ донных

| Номер станции           | Интервал отбора, см | Элементный состав, % |       |       |          |
|-------------------------|---------------------|----------------------|-------|-------|----------|
|                         |                     | С                    | Н     | N+S+O | H/C(ат.) |
| <i>Хлороформенный</i>   |                     |                      |       |       |          |
| 2                       | 0—5                 | 79,14                | 12,57 | 8,29  | 1,91     |
|                         | 10—30               | 77,92                | 12,43 | 9,65  | 1,91     |
|                         | 80—100              | 77,55                | 12,43 | 10,02 | 1,92     |
| 3                       | 0—5                 | 74,86                | 11,11 | 14,03 | 1,78     |
|                         | 5—15                | 79,34                | 12,53 | 8,13  | 1,89     |
| 4                       | 10—20               | 79,11                | 12,71 | 8,18  | 1,93     |
|                         | 50—60               | 77,60                | 12,13 | 10,21 | 1,87     |
| 5                       | 0—20                | 73,55                | 11,33 | 15,12 | 1,85     |
|                         | 150—170             | 74,81                | 12,66 | 12,53 | 2,03     |
|                         | 170—250             | 79,27                | 12,34 | 8,39  | 1,87     |
|                         | 250—420             | 77,57                | 12,31 | 10,12 | 1,90     |
| 6                       | 0—15                | 79,47                | 12,16 | 8,37  | 1,84     |
|                         | 20—80               | 80,48                | 12,59 | 6,93  | 1,88     |
|                         | 95—165              | 76,54                | 12,62 | 10,84 | 1,98     |
|                         | 250—300             | 77,47                | 11,85 | 10,68 | 1,84     |
|                         | 330—385             | 79,54                | 12,49 | 7,97  | 1,88     |
| 7                       | 0—20                | 76,92                | 12,03 | 11,05 | 1,88     |
|                         | 50—75               | 75,48                | 11,77 | 12,75 | 1,87     |
|                         | 75—100              | 76,74                | 11,73 | 11,53 | 1,83     |
|                         | 120—154             | 78,92                | 12,19 | 8,89  | 1,85     |
|                         | 200—240             | 79,50                | 12,68 | 7,82  | 1,91     |
| 420—520                 | 76,85               | 12,12                | 11,03 | 1,89  |          |
| <i>Спиртобензольный</i> |                     |                      |       |       |          |
| 2                       | 0—5                 | 73,14                | 10,69 | 16,17 | 1,75     |
|                         | 10—30               | 70,09                | 9,75  | 20,16 | 1,67     |
|                         | 80—100              | 67,49                | 9,01  | 23,50 | 1,60     |
| 3                       | 0—5                 | 70,08                | 9,84  | 20,08 | 1,68     |
|                         | 5—15                | 65,12                | 8,79  | 26,09 | 1,62     |
| 4                       | 10—20               | 72,89                | 10,71 | 16,40 | 1,76     |
|                         | 50—60               | 66,76                | 9,56  | 23,68 | 1,72     |
| 5                       | 0—20                | 70,70                | 10,35 | 18,95 | 1,76     |
|                         | 150—170             | 63,71                | 8,01  | 28,28 | 1,51     |
|                         | 170—250             | 70,17                | 10,36 | 19,47 | 1,77     |
|                         | 250—420             | 69,93                | 9,26  | 20,81 | 1,59     |
| 6                       | 0—15                | 73,21                | 10,36 | 16,43 | 1,70     |
|                         | 20—80               | 68,59                | 9,58  | 21,83 | 1,68     |
|                         | 95—165              | 73,24                | 10,32 | 16,44 | 1,69     |
|                         | 250—300             | 67,76                | 9,35  | 22,89 | 1,65     |
|                         | 330—385             | 73,22                | 10,60 | 16,18 | 1,74     |
| 7                       | 0—20                | 69,46                | 9,95  | 20,59 | 1,72     |
|                         | 50—75               | 69,87                | 10,13 | 20,00 | 1,74     |
|                         | 75—100              | 64,56                | 9,49  | 25,95 | 1,76     |
|                         | 120—154             | 69,20                | 10,51 | 20,29 | 1,82     |
|                         | 200—240             | 67,81                | 10,64 | 21,55 | 1,88     |
|                         | 420—520             | 68,87                | 10,56 | 20,57 | 1,84     |

## осадков оз. Байкал

| Компонентный состав, % |       |                 |                              |            | Углеводороды, % |           |        |
|------------------------|-------|-----------------|------------------------------|------------|-----------------|-----------|--------|
| масла                  | СМОЛЫ |                 | асфальтогено-<br>вые кислоты | асфальтены | на ОВ           | на осадок |        |
|                        | бенз. | спирто-<br>бенз |                              |            |                 |           |        |
| <i>битумоид</i>        |       |                 |                              |            |                 |           |        |
| 28,64                  | 6,68  | 57,04           | 7,64                         |            | Сл.             | 0,29      | 0,0057 |
| 8,06                   | 12,58 | 69,04           |                              | 10,32      |                 | 0,18      | 0,0024 |
| 7,35                   | 18,88 | 56,29           |                              | 17,48      |                 | 0,24      | 0,0015 |
| 13,65                  | 5,99  | 66,91           | 4,36                         |            | 9,09            | 0,25      | 0,0055 |
| 5,20                   | 14,90 | 23,23           |                              | 7,14       |                 | 0,07      | 0,0005 |
| 17,59                  | 10,78 | 60,15           |                              | 11,48      |                 | 0,27      | 0,0035 |
| 23,89                  | 10,53 | 59,91           | 5,67                         |            | Сл.             | 0,49      | 0,0024 |
| 8,97                   | 8,71  | 65,17           | 7,39                         |            | 9,76            | 0,24      | 0,0054 |
| 1,37                   | 3,78  | 69,88           |                              | 24,97      |                 | 0,05      | 0,0012 |
| 14,86                  | 20,38 | 58,17           |                              | 6,59       |                 | 0,07      | 0,0015 |
| 10,35                  | 7,47  | 74,72           | 7,47                         |            | Сл.             | 0,26      | 0,0062 |
| 7,04                   | 23,55 | 60,14           | 8,46                         |            | 0,84            | 0,15      | 0,0035 |
| 10,72                  | 45,81 | 35,48           |                              | 7,99       |                 | 0,13      | 0,0032 |
| 4,08                   | 30,66 | 47,26           | 11,13                        |            | 6,87            | 0,06      | 0,0012 |
| 8,69                   | 10,42 | 63,71           | 11,24                        |            | 5,94            | 0,22      | 0,0043 |
| 3,68                   | 23,90 | 64,69           | 4,77                         |            | 2,96            | 0,08      | 0,0018 |
| 18,83                  | 6,17  | 63,64           | 7,90                         |            | 3,46            | 0,55      | 0,0132 |
| —                      | —     | —               | —                            |            | —               | —         | —      |
| 5,84                   | 16,14 | 51,57           | 18,83                        |            | 7,62            | 0,42      | 0,0123 |
| 7,00                   | 15,20 | 65,10           | 10,30                        |            | 2,40            | 0,17      | 0,0049 |
| 15,14                  | 7,37  | 53,19           | 7,77                         |            | 16,53           | 0,97      | 0,0106 |
| 11,03                  | 11,74 | 64,29           | 11,03                        |            | 3,91            | 0,31      | 0,0022 |

*битумоид*

|       |       |       |       |       |       |      |        |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|--------|
| 2,56  | 4,50  | 40,74 | 51,34 |       | 0,86  | 0,15 | 0,0031 |
| 6,10  | 5,28  | 21,95 |       | 66,67 |       | 1,55 | 0,0207 |
| 1,98  | 3,65  | 42,81 |       | 51,56 |       | 0,32 | 0,0020 |
| 11,07 | 14,82 | 34,65 |       | 39,46 |       | 1,65 | 0,0354 |
| 5,20  | 14,90 | 23,23 |       | 56,67 |       | 0,73 | 0,0052 |
| 2,40  | 5,46  | 44,77 | 45,85 |       | 1,52  | 0,04 | 0,0005 |
| 2,48  | 2,21  | 43,98 |       | 49,29 |       | 0,25 | 0,0012 |
| 3,21  | 6,57  | 41,90 | 46,56 |       | 1,76  | 0,06 | 0,0013 |
| 0,93  | 3,14  | 26,24 |       | 69,69 |       | 0,03 | 0,0010 |
| 2,17  | 7,12  | 52,57 | 37,37 |       | 0,77  | 0,09 | 0,0019 |
| 2,33  | 1,80  | 26,69 |       | 69,18 |       | 0,15 | 0,0037 |
| 2,51  | 5,78  | 42,45 | 47,18 |       | 2,08  | 0,06 | 0,0015 |
| —     | —     | —     | —     |       | —     | —    | —      |
| 2,54  | 2,71  | 32,68 | 60,52 |       | 1,55  | 0,06 | 0,0012 |
| 1,89  | 2,51  | 29,66 | 42,81 |       | 23,13 | 0,07 | 0,0013 |
| 2,00  | 3,80  | 33,78 | 54,30 |       | 6,12  | 0,07 | 0,0016 |
| 3,60  | 2,40  | 30,0  | 48,70 |       | 15,30 | 0,04 | 0,0011 |
| 1,40  | 2,80  | 35,50 | 54,60 |       | 5,70  | 0,06 | 0,0015 |
| 7,30  | 2,30  | 42,80 | 46,00 |       | 1,60  | 0,35 | 0,0102 |
| 2,57  | 2,76  | 39,99 | 52,84 |       | 1,84  | 0,07 | 0,0021 |
| 1,20  | 6,10  | 32,80 | 57,30 |       | 2,60  | 0,05 | 0,0006 |
| 2,20  | 7,45  | 41,55 | 48,02 |       | 0,83  | 0,12 | 0,0009 |

| Акватория   | Глубина     |             | Элементный         |
|---|-------------|-------------|--------------------|
|   | дна моря, м | отбора, см  | С                  |
| Черное море, юго-запад. часть,<br>DSDP, рейс 42В: скв. 380А                                   | 537—928     |             | <u>72,41—81,52</u> |
|   |             |             | 77,95              |
| Красное море, ст. 20  | 459         | 0—210       | <u>70,26—77,62</u> |
|   |             |             | 73,72              |
| Охотское море, впадина Дерю-<br>гина  | 900—1760    | 300         | <u>76,52—78,08</u> |
|   |             |             |                    |
| Карское море  |             | 30—700      | <u>74—85</u>       |
|   |             |             |                    |
| Южная часть Атлантического<br>океана зап. побережье Южн.<br>Африки DSDP, рейс 40,<br>скв. 362 |             | 4300—11 900 | <u>75,58—79,45</u> |
|   |             |             | 77,90              |
| Шельф Зап. Африки, устье<br>Конго, Кунене и мелких рек  | 520—1460    | 0—520       | <u>70,63—73,63</u> |
|   |             |             | 71,81              |
| Оз. Байкал, ст. 2—7   |             |             | <u>73,55—80,48</u> |
|   |             |             | 77,53              |

ла, общие для внутренних водоемов закономерности, выявленные Н. М. Страховым [207]: содержание  $C_{орг}$  в верхнем слое осадков возрастает с увеличением степени их дисперсности от песков к глубоководным глинистым илам [206]. В толще осадков по вертикали сверху вниз количество  $C_{орг}$ , как правило, убывает.

Химико-битуминологические исследования ОБ осадков Байкала, по которым можно судить о степени преобразования ОБ и масштабах генерации углеводородов в условиях активного тектоно-сейсмического режима, ранее не проводились.

Материалом для исследований послужили 22 образца донных осадков, отобранных на семи станциях в 1978 г. во время экспедиции научно-исследовательского судна «Г. Ю. Верещагин». Расположение станций показано на рис. 36. Интервалы отбора образцов, характеристика осадков и химико-битуминологический состав ОБ приведены в табл. 69.

Исследования показали, что в осадках обследованных станций концентрация ОБ изменяется от 0,49 до 3,02%, составляя в среднем 1,93% (см. табл. 69), и зависит от их гранулометрического состава. Минимальной концентрацией ОБ характеризуются пески (ср. 0,54%), в глинистых алевритах оно составляет в среднем 1,62%, в алевритоглинистых илах — 1,92%, максимум наблюдается в глинистых илах — 2,66%.

С содержанием ОБ в осадках озера коррелируется содержание в них гуминовых кислот (ГК), характер распределения которых по разрезу соответствует распределению в них органического вещества. Количество ГК в ОБ изменяется от 4,6 до 66,7% (см. табл. 69). Наиболее обогащен этими компонентами приповерхностный слой, где наиболее активна биохимическая трансформация ОБ.

осадков некоторых акваторий

| состав, %   |             | С/Н       | Н/С(ат)   | Литература |
|-------------|-------------|-----------|-----------|------------|
| Н           | Н+S+O       |           |           |            |
| 10,61—12,45 | 6,06—16,50  | 6,52—6,59 | 1,66—1,91 | [208]      |
| 11,72       | 8,90        | 6,66      | 1,79      |            |
| 10,23—11,45 | 10,93—19,51 | 6,77—7,26 | 1,69—1,76 | [241]      |
| 10,54       | 15,74       | 6,99      | 1,72      |            |
| 11,82—12,03 | 9,89—11,66  |           |           | [242]      |
| 10—14       | 6—15        |           |           | [243]      |
| 10,92—11,92 | 8,77—13,50  | 6,44—6,92 | 1,72—1,89 | [240]      |
| 11,59       | 10,49       | 6,71      | 1,78      |            |
| 9,27—10,81  | 16,94—19,89 | 6,59—7,96 | 1,52—1,81 | [244]      |
| 10,20       | 17,99       | 7,08      | 1,70      |            |
| 11,11—12,71 | 6,93—15,12  | 6,06—6,74 | 1,78—2,03 |            |
| 12,13       | 10,34       | 6,36      | 1,87      |            |

Битумоиды из осадков извлекались после предварительной сушки последних при 50—60°C. Экстракция проводилась последовательно хлороформом и спиртобензолом (1:1) в аппаратах Сокслета. Суммарное содержание битумоидов (сумма ХБ и СББ) изменяется от 3,06 до 27,61% в расчете на ОВ и от 0,04 до 0,37% в расчете на осадок (см. табл. 69).

Степень битуминизации ОВ по разрезу осадков в каждой из обследованных станций не обнаруживает систематических изменений и определяется, вероятно, исходным составом ОВ.

Хлороформенные битумоиды оз. Байкал характеризуются высокой степенью восстановленности, о чем свидетельствует их элементный состав (табл. 70). Содержание углерода в ХБ изменяется от 73,55 до 80,48%, водорода — от 11,11 до 12,71%, гетероатомов — от 6,93 до 15,12%. Величина отношения Н/С (ат.), изменяющаяся от 1,78 до 2,03, в среднем 1,87.

При сопоставлении элементного состава ХБ осадков озера и осадков некоторых акваторий (табл. 71) выявляется, что по этому параметру битумоиды, выделенные из осадков пресноводного оз. Байкал, сопоставимы с битумоидами осадков Черного моря, рассматривающихся многими исследователями в качестве современных аналогов нефтепроизводящих фаций [209].

Хлороформенные битумоиды Байкала близки битумоидам, выделенным из морских осадков, в том числе из осадков Черного моря, и по компонентному составу (табл. 72). Наличие в осадках озера достаточно высоких количеств асфальтенов, достигающих в некоторых образцах 46,5% в расчете на ХБ (см. табл. 70), свидетельствует о повышенной степени преобразования ОВ осадков Байкала. Содержание масляной фракции в ХБ колеблется в широких пределах,

Т а б л и ц а 72. Компонентный состав битумондов выделенных из осадков некоторых морей и оз. Байкал, %

| Параметр                    | Красное море, ст. 20     | Черное море, DSDP, рейс 42Б, скв. 379 | Оз. Байкал, ст. 2—7      |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| Возраст                     | Плейстоцен               | Плейстоцен                            | Голоцен                  |
| Глубина дна моря, м         | 459                      |                                       | 520—1460                 |
| Глубина отбора образцов, см | 5—190                    | 0—61 500                              | 0—520                    |
| Хлороформенный битумоид, %  |                          |                                       |                          |
| масла                       | <u>10,6—14,2</u><br>12,6 | <u>3,7—29,8</u><br>13,9               | <u>5,2—28,6</u><br>10,5  |
| см. бенз.                   | <u>9,2—9,8</u><br>9,6    | <u>6,2—33,3</u><br>17,1               | <u>3,8—45,8</u><br>13,5  |
| см. спиртобенз.             | <u>51,5—62,2</u><br>55,9 | <u>50—86,8</u><br>66,9                | <u>23,2—74,7</u><br>62,5 |
| асфальтены                  | <u>13,8—28,3</u><br>21,9 | <u>0—28,4</u><br>2,1                  | <u>5,7—26,4</u><br>13,5  |
| Спиртобензолный битумоид    |                          |                                       |                          |
| масла                       |                          | <u>0,9—21,0</u><br>5,1                | <u>0,9—11,1</u><br>3,3   |
| см. бенз.                   |                          | <u>1,4—25,1</u><br>9,7                | <u>1,8—14,9</u><br>4,4   |
| см. спиртобенз.             |                          | <u>2,3—64,8</u><br>39,9               | <u>21,9—52,6</u><br>36,0 |
| асфальтены                  |                          | <u>18,6—86,4</u><br>45,2              | <u>39,5—69,7</u><br>56,3 |
| Литература                  | [211]                    | [208]                                 |                          |

Примечание. Числитель — интервалы изменения показателей, знаменатель — средние величины.

достигая в ряде образцов более 10%, в некоторых образцах их количество возрастает выше 20%. В расчете на осадок содержание масел изменяется от тысячных до сотых долей процента. Максимальные количества их приурочены к поверхностным слоям осадков. Вниз по разрезу наблюдается тенденция к их уменьшению, что, возможно, связано с активным тектоно-сейсмическим режимом озера, способствующим миграции наиболее подвижных компонентов ОВ вверх по разрезу осадков.

Спиртобензолные битумонды (СББ) Байкала, судя по их элементному составу (С — 63,71—73,24%, Н — 8,01—10,69% (N + S + O) — 16,17—28,28%, характеризуются, подобно ХБ, достаточно восстановленным составом (см. табл. 70). Отношение Н/С (ат.) в них изменяется в интервале 1,51—1,88. В составе СББ содержится 2—3%, реже 5—7% масел.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что основными структурными элементами как хлороформенных, так и спиртобензолных битумондов являются парафиновые цепочки (полосы поглощения 2860, 2930 см<sup>-1</sup>), в том числе длинные (720 см<sup>-1</sup>). Роль аромати-

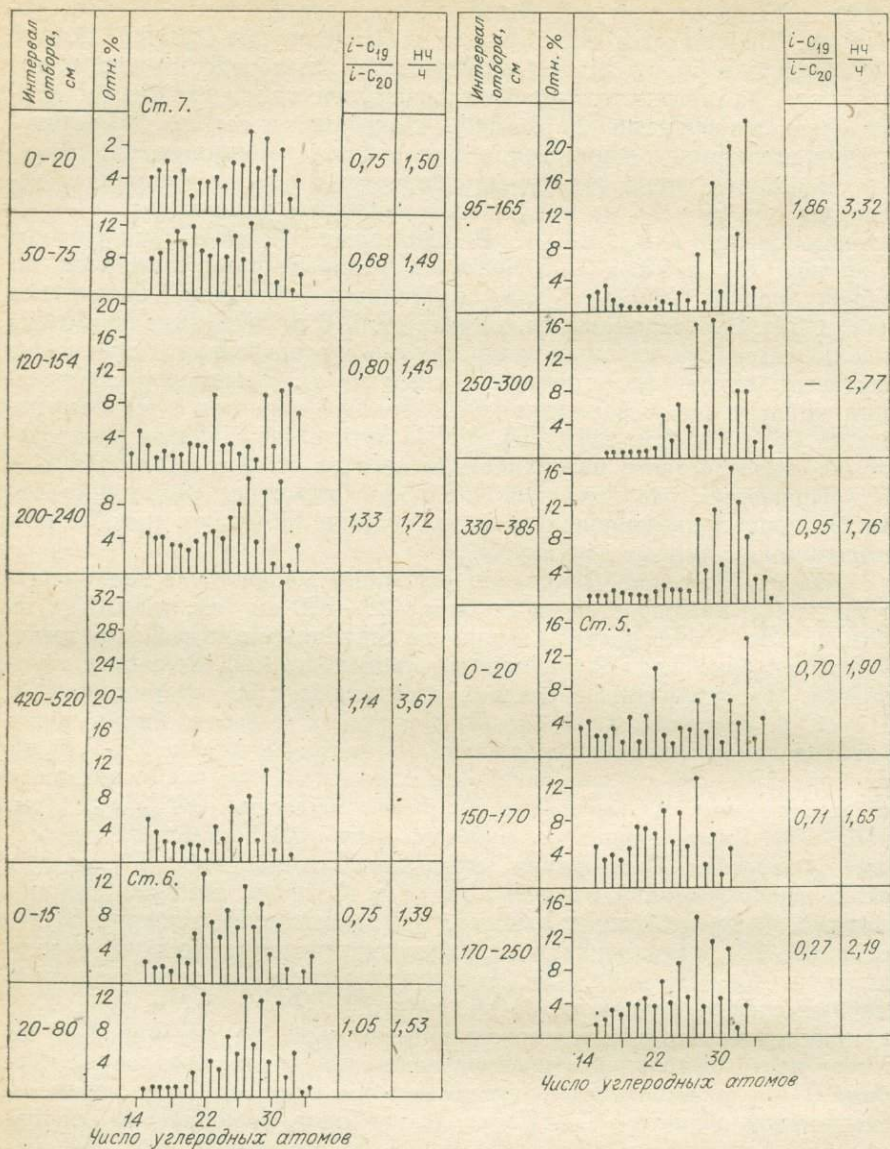
ческих структур значительно ниже, особенно в ХБ. В СББ по сравнению с ХБ возрастает роль как общей ароматики, так и конденсированной. Наблюдается интенсивное поглощение при 1720 и 1740  $\text{см}^{-1}$ , обусловленное присутствием в битумоидах кислородсодержащих соединений, которые представлены преимущественно сложными алифатическими эфирами (1170  $\text{см}^{-1}$ ). С глубиной в составе ХБ наблюдается тенденция к уменьшению кислородсодержащих групп.

В осадках озера обнаружен непрерывный ряд *n*-алкановых углеводов от *n*-C<sub>14</sub> до *n*-C<sub>35</sub> и изопреноидные углеводороды — пристан и фитан (*i*-C<sub>19</sub>, *i*-C<sub>20</sub>). В некоторых образцах обнаружены *n*-алканы C<sub>13</sub> и даже C<sub>10</sub>. Характер распределения *n*-алканов по молекулярным массам для изученных образцов неодинаков (табл. 73). В поверхностных осадках ст. 4, 6 и 7 (глубина до 20 см) наблюдается сравнительно равномерное распределение средне- и высокомолекулярных структур. Причем на ст. 7 кривая распределения имеет четко выраженный бимодальный характер с максимумами на C<sub>17</sub> и C<sub>27</sub> (см. табл. 73). Менее четкое бимодальное распределение наблюдается в поверхностном слое на ст. 5 и 6 (см. табл. 73). С погружением распределение *n*-алканов в осадках станций становится менее равномерным и в их составе начинают преобладать высокомолекулярные структуры.

На ст. 7 резкое увеличение основного максимума, приходящегося на C<sub>31</sub>, наблюдается на глубине 420—520 см (см. табл. 73), но бимодальное распределение *n*-алканов сохраняется по всему разрезу, что характерно для ОВ смешанного происхождения. Величина отношения пристан/фитан в осадках этой станции не превышает 1,3. На ст. 6, расположенной ближе к устью р. Селенги, бимодальное распределение *n*-алканов выражено менее четко, чем на ст. 7, и на глубине 250—300 см оно сменяется одномодальным распределением с максимумом в высокомолекулярной области — *n*-C<sub>27, 29, 31</sub> (см. табл. 73). Здесь, вероятно, основную часть ОВ составляют гумусовые разности. Содержание последних возрастает в осадках ст. 5, расположенной напротив устья р. Селенги. На этой станции кривые распределения *n*-алканов, за исключением поверхностного слоя (0—20), характеризуются одним максимумом, который приходится на C<sub>27</sub> (см. табл. 73). Аналогичное распределение *n*-алканов наблюдается в осадках ст. 2 (см. табл. 73). На ст. 3 (см. табл. 73), где исследован только приповерхностный слой, на глубине 0—5 см имеет место бимодальное распределение *n*-алканов, которое на глубине 5—15 см сменяется одномодальным с максимумом в среднемолекулярной области — C<sub>21</sub>. На ст. 4, наоборот, бимодальное распределение *n*-алканов с максимумами на C<sub>21</sub> (основной) и C<sub>17</sub> наблюдается не в поверхностном слое, а в осадках, залегающих глубже от поверхности дна озера (50—60 см), тогда как ближе к поверхности (10—20 см) на кривой распределения выявляется лишь один максимум (см. табл. 73).

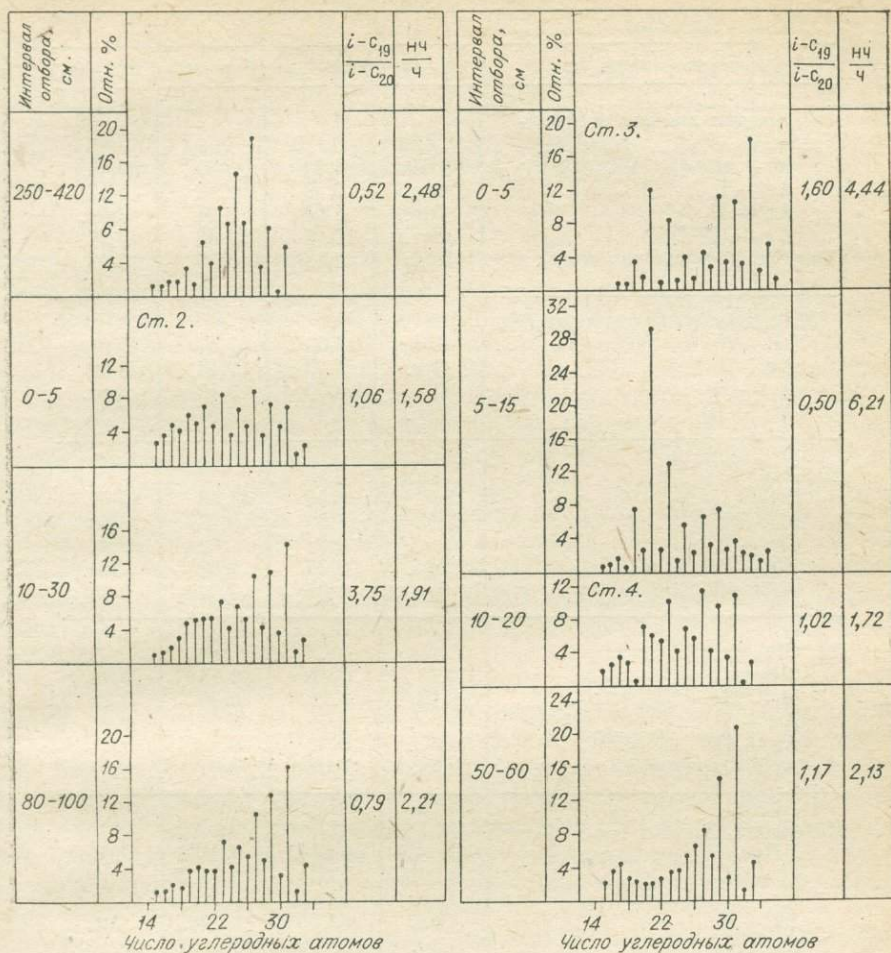
Коэффициент нечетности (*нч/ч*, рассчитанный по всему ряду *n*-алканов, достаточно низок и для поверхностных осадков колеблется от 1,4 до 1,9. Исключение составляет ст. 3, где его значение для интервалов 0—5 и 5—15 см составляет соответственно 4,4 и

Таблица 73. Относительное распределение *n*-алканов в разрезе донных



6,2. С глубиной коэффициент нечетности изменяется незакономерно, что, вероятно, обусловлено различным соотношением в осадках органических остатков различного происхождения. Смешанным составом ОВ определяется и характер распределения *n*-алканов по молекулярным массам. Преобладание в их составе высокомолекулярных углеводородов с сильно выраженными максимумами у  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  и  $C_{31}$  связано с липидами и липидоподобными веществами высших ра-

осадков оз. Байкал (по станциям 7, 6, 5, 2, 3 и 4)



стений [35]. С другой стороны, наличие на кривых распределения небольшого второго максимума у  $C_{15}$  и  $C_{17}$ , преобладание в составе *n*-алканов структур со средней молекулярной массой свидетельствует об участии в образовании *n*-алканов, наряду с ОВ наземного происхождения, органического вещества планктонных водорослей и бактерий.

Суммарное количество углеводородов в ОВ Байкала с учетом их содержания в ХБ и СББ составляет от 0,08 до 1,90%, в осадках — от 0,002 до 0,041%, — в среднем 0,01%. Эти величины значительно выше, чем в осадках других пресноводных водоемов, например в осадках оз. Севан [214], находящегося в более спокойной по сравнению с Байкалом сейсмотектонической зоне [178]. В составе байкальских УВ содержатся как метаноафтеновые, так и ароматические структуры (табл. 74). Если присутствие в современных

Т а б л и ц а 74. Групповой состав углеводородов и их содержание в осадках оз. Байкал

| Станция                        | 6      |         | 7      |         |
|--------------------------------|--------|---------|--------|---------|
|                                | 0—15   | 250—300 | 0—20   | 200—240 |
| Интервал отбора, см            |        |         |        |         |
| Содержание масляной фракции, % |        |         |        |         |
| М — Н                          | 84,54  | 84,92   | 83,89  | 90,41   |
| Аг — I                         | Отс.   | 5,58    | 9,12   | 6,17    |
| Аг — II                        | Отс.   | 6,52    | 3,34   | Отс.    |
| Аг — (I+II)                    | Отс.   | 12,10   | 12,46  | 6,17    |
| Петролейно-эфирные смолы       | 15,46  | 2,88    | 3,65   | 3,42    |
| На сумму углеводородов, %      |        |         |        |         |
| М — Н                          | 100    | 87,53   | 87,07  | 93,61   |
| Аг — I                         | Отс.   | 5,75    | 9,46   | 6,39    |
| Аг — II                        | Отс.   | 6,72    | 3,47   | Отс.    |
| Аг(I+II)                       | Отс.   | 12,47   | 12,91  | 6,39    |
| На ХБ, %                       |        |         |        |         |
| УВ                             | 5,93   | 8,44    | 18,13  | 14,61   |
| М — Н                          | 5,93   | 7,39    | 15,79  | 13,68   |
| Аг — I                         | Отс.   | 0,48    | 1,72   | 0,93    |
| Аг — II                        | Отс.   | 0,57    | 0,62   | Отс.    |
| Аг(I+II)                       | Отс.   | 1,05    | 2,34   | 0,93    |
| На ОВ, %                       |        |         |        |         |
| УВ                             | 0,13   | 0,21    | 0,53   | 0,94    |
| М — Н                          | 0,13   | 0,18    | 0,46   | 0,88    |
| Аг — I                         | Отс.   | 0,01    | 0,05   | 0,06    |
| Аг — II                        | Отс.   | 0,02    | 0,02   | Отс.    |
| Аг(I+II)                       | Отс.   | 0,03    | 0,07   | 0,06    |
| На осадок, %                   |        |         |        |         |
| УВ                             | 0,0030 | 0,0042  | 0,0130 | 0,0102  |
| М — Н                          | 0,0030 | 0,0037  | 0,0113 | 0,0095  |
| Аг — I                         | Отс.   | 0,0002  | 0,0012 | 0,0007  |
| Аг — II                        | Отс.   | 0,0003  | 0,0005 | Отс.    |
| Аг(I+II)                       | Отс.   | 0,0005  | 0,0017 | 0,0007  |

осадках метановых углеводородов может быть обусловлено их унаследованностью от захороненного ОВ, то появление заметных количеств нафтеновых и ароматических УВ связано с их новообразованием в процессе трансформации ОВ [12]. Содержание ароматических структур, представленных моно- и бициклической ароматикой, в осадках озера достигает 0,0017%, в расчете на ХБ — 2,3%, на сумму углеводородов — 12,9%.

Важные показатели, свидетельствующие о степени преобразования ОВ, можно получить при изучении керогенов.

В понятие «кероген» мы, по аналогии с керогенами пород, включаем часть ОВ, остающуюся после удаления из него хлороформенных и спиртобензольных битумоидов. Некоторые исследователи, кроме того, удаляют из ОВ гуминовые (и сапропелевые) кис-

Таблица 75. Химическая характеристика керогенов ОВ оз. Байкал

| Станция | Горизонт, см | W <sup>a</sup> | A <sup>a</sup> | S <sup>a</sup> <sub>пир</sub> | Органическое вещество, % |      |                   |                 |                 |          | Тип керогена |
|---------|--------------|----------------|----------------|-------------------------------|--------------------------|------|-------------------|-----------------|-----------------|----------|--------------|
|         |              |                |                |                               | C                        | H    | O <sub>своп</sub> | O <sub>он</sub> | O <sub>со</sub> | H/C (ат) |              |
| 6       | 95—165       | 2,88           | 11,33          | 0,23                          | 70,12                    | 4,37 | 8,57              | 10,26           | 0,33            | 0,74     | III          |
| 7       | 50—154       | 3,74           | 16,44          | 1,56                          | 66,30                    | 6,27 | 4,80              | 6,22            | Не опр.         | 1,11     | II           |

лоты, получая в остатке нерастворимое ОВ, например [220], которое часто приравнивается к керогенам.

Концентраты керогенов были получены из дебитуминизированных осадков без удаления из них гуминовых кислот. Чтобы избежать нагревания осадков дебитуминизация проводилась без разложения карбонатов, требующего кипячения осадка с 10%-ной HCl. Выделялись битумоиды А (ХБ и СББ). Обогащение проводилось путем поочередной обработки осадков соляной и фтористоводородной кислотами также без нагревания, что позволяет уменьшить возможные изменения в составе керогенов. Было обогащено два образца, один из которых отобран с интервала 95—165 см на ст. 6, второй — с интервала 50—154 см на ст. 7. По внешнему виду выделенные керогены представляют собой тонкозернистый темно-коричневый порошок. Их химическая характеристика приведена в табл. 75.

По элементному составу и величине отношения H/C (ат) кероген, выделенный из осадков ст. 6, относится (по классификации Б. Тиссо [2]) к типу III, выделенный из осадков ст. 7 — к типу II. Количество реакционноспособных функциональных групп в керогенах оз. Байкал несколько выше, чем в керогенах рассеянного ОВ класса сапропелито-гумитов, выделенных из пород [163], и в гумусовых углях [159] той же стадии карбонизации. Более высокое содержание карбоксильных групп свидетельствует о более окисленном состоянии байкальских керогенов.

В табл. 76 приведены немногочисленные данные по элементному составу керогенов, выделенных из осадков Перуанского района Тихого океана и Черного моря [219, 220]. Обогащение в этих исследованиях проводилось при нагревании осадков, что для мало преобразованного ОВ крайне нежелательно, поскольку при этом возможно существенное повышение степени карбонизации керогенов. Кроме того, керогены Перуанского района выделялись после удаления из осадка сапропелевых кислот, характеризующихся более низким содержанием углерода по сравнению с той частью ОВ, которая остается после их извлечения. Это приводит к дополнительному увеличению содержания углерода в нерастворимой части ОВ [220].

С учетом этих замечаний, результаты, приведенные в табл. 76, позволяют сделать вывод о повышенной карбонизации байкальских керогенов, по сравнению с керогенами Черного моря и Перуанского района, и сопоставимости их с керогенами из верхне- и нижне-

| Место отбора                                     | Станция | Возраст                        | Глубина     |
|--|---------|--------------------------------|-------------|
|  |         |                                | бассейна, м |
| <b>Тихий океан</b>                               |         |                                |             |
| Шельф  | 121     | четвертичн. (современ.)        | 50          |
| Шельф  | 106     | »                              | 190         |
| Верхняя часть материкового склона                | 154     | »                              | 753         |
| <b>Черное</b>                                    |         |                                |             |
| Авандельта р. Дунай                              | 197     | верхн. четвертичн. (современ.) | 18,5        |
| Шельф (запад. оконечность Горного Крыма)         | 89      | »                              | 96          |
|  | 81      | верхн. четвертичн.             | 100         |
| Континентальный склон                            | 151     | »                              | 460         |
|  | 17      | »                              | 440         |
|  | 18      | »                              | 830         |
|  | 13      | »                              | 1100        |
| <b>Озеро</b>                                     |         |                                |             |
| Средняя котловина (вблизи о-ва Ольхон)           | 7       | голоцен                        | 1460        |
| Южная котловина, северная зона дельты р. Селенги | 6       | »                              | 560         |

ловых отложений северной части Атлантического океана [215—218]. По степени преобразования байкальские керогены относятся к  $B_2$  (ПК<sub>2</sub>) стадии. На графике, приведенном Р. Д. Мак-Айвером [221] в координатах (водород) — (углерод), керогены озера попадают в поле, близкое к гумусовым углям.

Из приведенного выше материала следует, что органическое вещество осадков Байкала характеризуется:

— высокой степенью битуминизации ( $\beta$  изменяется от 3,1 до 27,6%);

— преобладанием в ряде образцов ХБ над СББ;

— значительным содержанием в составе битумоидов собственно асфальтенов;

— наличием в составе углеводородной фракции ароматических структур (до 12,9%);

—  $B_2$  стадией преобразования керогенов (выделялись без нагревания).

Эти данные свидетельствуют о повышенной степени преобразования ОВ современных осадков оз. Байкал, что обусловлено, по нашему мнению, очень активным тектоно-сейсмическим режимом Байкальской рифтовой зоны.

из осадков некоторых акваторий

| Глубина<br>отбора, см           | Элементный состав |      |       | Н/С (ат) | Условия выделения керогенов                                     |
|---------------------------------|-------------------|------|-------|----------|---|
|                                 | С                 | Н    | N+S+O |          |   |
| <b>(Перуанский район) [220]</b> |                   |      |       |          |   |
| 0—10                            | 69,4              | 5,4  | 25,2  | 0,93     | При нагревании, после удаления битумоидов и сапропелевых кислот |
| 0—10                            | 68,9              | 6,7  | 24,4  | 1,18     |   |
| 0—10                            | 64,9              | 6,2  | 28,9  | 1,16     |   |
| <b>море [219]</b>               |                   |      |       |          |   |
| 5—31                            | 66,4              | 4,86 | 28,74 | 0,87     | При нагревании, после удаления битумоидов                       |
| 0—45                            | 68,0              | 5,69 | 26,31 | 1,00     |   |
| 85—105                          | 63,5              | 5,76 | 30,74 | 1,09     |   |
| 31—51                           | 63,6              | 7,61 | 28,79 | 1,45     |   |
| 40—50                           | 61,8              | 5,81 | 32,39 | 1,13     |   |
| 75—90                           | 64,8              | 6,71 | 28,49 | 1,25     |   |
| 115—120                         | 66,5              | 6,54 | 26,99 | 1,19     |   |
| <b>Байкал</b>                   |                   |      |       |          |   |
| 50—154                          | 66,3              | 6,27 | 27,53 | 1,11     | Без нагревания, после удаления битумоидов                       |
| 95—165                          | 70,12             | 4,37 | 25,51 | 0,74     |   |

ГЛАВА 4

**ВКЛАД ПРИРОДНЫХ  
ТЕКТОНО-СЕЙСМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ  
В РЕАЛИЗАЦИЮ ПРОЦЕССОВ МИГРАЦИИ  
И АККУМУЛЯЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Воздействие тектонических и сейсмических процессов на мас-сообмен в горных породах, включающих как диффузионное, так пленочное и фильтрационное перемещение пластовых вод и углеводородов, изучали многие исследователи [222—231 и др.]. Значительный объем работ (теоретических и экспериментальных) в этом направлении выполнен в Институте физико-технических проблем Севера ЯФ СО АН СССР [232—238 и др.]. Результаты этих исследований, а также экспериментальные данные, полученные во ВНИИЯГГе и других организациях, позволили установить важную, а в большинстве случаев и определяющую роль тектоно-сейсмических процессов в реализации как первичной, так и латеральной миграции углеводородов и их аккумуляции.

Объективная оценка вклада механических природных факторов в реализацию процессов формирования залежей нефти и газа возможна только после рассмотрения механизмов их проявления (движений) в земной коре.

#### 4.1. ТИПЫ ДВИЖЕНИЙ ЗЕМНОЙ КОРЫ И ИХ ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Интенсификация массообменных процессов в горных породах при действии механической энергии, в том числе и миграция флюидов, осуществляются в результате деформации их твердой матрицы. Такие деформации обусловлены движениями земной коры. Ю. А. Мещеряков, А. Т. Донабедов и др. [239—241] выделяют 4 группы движений земной коры.

1. Короткопериодические, непрерывные колебания с полусуточными, суточными и многосуточными вариациями, обусловленные в основном совокупностью внешних причин — космических, барических и гидротермических условий атмосферы и поверхности Земли.

2. Медленные вековые движения, которые распространены повсеместно и связаны с земными тектоническими эндогенными процессами; они нестационарны в пространстве и времени.

3. Пластические волны растяжения, сжатия, сдвига, распространяющиеся со скоростью десятков километров в год.

4. Быстрые сейсмические движения, чередующиеся с периодами покоя.

Эффективность воздействия того или иного типа движений земной коры на процессы миграции флюидов определяется величинами следующих параметров: скоростями и величинами деформаций, длительностью проявления, частотой повторения, площадью распространения. Характеристики этих параметров для движений различных типов приведены в табл. 77.

Величины деформаций, обусловленные тектоническими движениями второй группы, достигают максимальных значений, равных  $10^{-4}$  [239], скорости их в пределах  $10^{-5}—10^{-9}$  в год [242], длительность составляет десятки и сотни миллионов лет, площади рас-

Таблица 77.

Основные типы движений

| Тип движений                                  | Деформации        |                             | Длительность действия цикла, годы |
|---|-------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
|   | Величины          | Скорости, год <sup>-1</sup> |                                   |
| I. Короткопериодические колебания земной коры | до $10^{-8}$      | $10^{-3}—10^{-8}$           | постоянно                         |
| II. Медленные вековые (тектонические)         | до $10^{-4}$      | $10^{-5}—10^{-9}$           | $10^6—10^8$                       |
| III. Волны растяжения и сжатия                | $10^{-4}—10^{-6}$ | $10^{-4}—10^{-7}$           | $10^2—10^4$                       |
| IV. Сейсмические, быстрые                     | $10^{-5}—10^{-7}$ | $10^1—10^3$                 | $10^{-4}—10^1$                    |

пространения достигают нескольких сотен и тысяч квадратных километров, частота повторения зависит от тектонических особенностей региона. В активных районах она составляет в среднем 1 раз в 1000—3000 лет на территории с площадью 1000 км<sup>2</sup> (33 × 33) [242].

Первопричиной движений третьей и четвертой групп являются тектонические напряжения, накапливающиеся в течение десятков, сотен и тысяч лет. Разрядка этих напряжений приводит к генерации медленных (волн сжатия) и быстрых сейсмических движений. Максимальные деформации во время прохождения волн достигают 10<sup>-4</sup>—10<sup>-7</sup> [243], длительность нарастания напряжений колеблется от сотен лет до десятых и сотых долей секунды, скорости перемещения изменяются от сотых долей до единиц километров в секунду, продолжительность действия колеблется от нескольких десятков минут до 10<sup>6</sup> лет. Частота повторяемости определяется тектоническими особенностями регионов.

Так как зона действия сейсмических факторов составляет сотни километров [242] в отличие от десятков для тектонических (при одном и том же источнике), то частота повторяемости сейсмических движений на каждом участке рассматриваемого региона будет примерно на порядок выше, чем тектонических.

Наиболее часто встречающиеся величины деформаций горных пород при участии движений первой группы — 10<sup>-3</sup>; обнаружены деформации, равные 10<sup>-6</sup> и даже 10<sup>-5</sup>. Последняя величина является предельной [244]. Периодичность этих движений составляет 0,5—12 сут. Скорости деформации на 2—3 порядка ниже, чем при действии четвертой группы и на несколько порядков ниже, чем второй и третьей групп.

Таким образом, величины деформаций, вызываемых движениями первой, второй, третьей и четвертой групп, различаются на 2—4 порядка, в то время как скорости распространения деформаций на 10 и более порядков.

Эффект действия упругих деформаций определяется скоростями нарастания и снятия напряжений. Медленные деформации горных пород в течение сотен и тысяч лет вызывают уменьшение объема порового пространства пород, что способствует повышению порового

#### земной коры

| Частота повторения циклов, годы    | Площадь пространства воздействия, км <sup>2</sup> | Приращение напряжений, МПа         | Причины  |
|------------------------------------|---|------------------------------------|--|
| 10 <sup>-3</sup> —10 <sup>-1</sup> | Повсеместно                                       | 10 <sup>-3</sup> —10 <sup>-5</sup> | Внешние: барические, гидротермические, космические |
| —                                  | более 10 <sup>3</sup>                             | до 10—10 <sup>2</sup>              | Эндогенные процессы                                |
| —                                  | 10 <sup>2</sup> —10 <sup>3</sup>                  | до 1,5·10 <sup>2</sup>             | Тектонические движения                             |
| 10 <sup>2</sup> —3·10 <sup>2</sup> | до 10 <sup>3</sup> —10 <sup>5</sup>               | до 1—10                            | Волны растяжений и сжатия; тектонические           |

давления флюидов, появлению градиентов напора и оттоку жидкостей из зон сжатия в сопредельные участки.

При быстрых деформациях в результате действия сейсмических факторов, когда скорости движения упругой волны составляют километры/секунду, т. е. намного больше скоростей движения поровых вод (сантиметр/год), региональных перемещений пластовых вод по проницаемым породам в направлении распространения упругих напряжений не происходит [245]. При низких частотах частицы жидкости колеблются синфазно с зернами скелета. При увеличении частот до определенных критических значений  $f_c$  в (4.1) начинается несинфазное колебание твердой матрицы и жидкого заполнителя пор [246]:

$$f_c = \frac{\pi \cdot v}{2d}, \quad (4.1)$$

где  $v$  — кинематическая вязкость жидкости;  $d$  — диаметр поры. Это, в свою очередь, вызывает внутривискозную турбулизацию жидкости [247] и существенно ускоряет процессы массообмена в горных породах.

Медленные тектонические деформации вызывают региональное движение флюидов в результате их отжатия из зон повышенных напряжений. Быстрые сейсмические движения инициируют перемещение жидкостей в пределах отдельных пор, что приводит к региональным эффектам.

Движения I группы имеют достаточно высокие скорости, что не стимулирует заметных региональных перемещений флюидов в проницаемых породах. Их частоты намного меньше критических и не могут вызвать движения флюидов внутри отдельных пор, т. е. их влияние невелико и нами не рассматривается. Движения III и IV групп, возможно, оказывают влияние не пленочное перемещение флюидов в тонкодисперсных породах, т. е. ускоряют первичную миграцию углеводородов. Эффективность их воздействий может быть достаточно велика, если учесть продолжительность действия — единицы — сотни миллионов лет.

## 4.2. ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ПЛАСТОВЫХ ВОД ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕКТОНИЧЕСКИХ ДВИЖЕНИЙ

Представляет интерес хотя бы приближенная оценка масштабов влияния медленных тектонических движений на динамику флюидов.

При медленных тектонических процессах решающую роль оказывают дополнительные (к геостатическим, уравновешенным давлениям флюидов) касательные напряжения, возникающие при действии сил, сжимающих горную породу. Максимальные дополнительные величины приращений к литостатическим давлениям, по данным М. В. Гзовского [242], изменяются от 10 МПа для платформенных областей до 100 МПа в горных районах. Ширина очагов деформации достигает 10—30 км, а протяженность десятков и первых сотен километров.

Т а б л и ц а 78. Величины изменения объема пор ( $n$ ) горных пород при приращении напряжений <sup>\*</sup>)

| Глубина, м | $\beta \cdot 10^3$ , МПа | Малоактивные области |                | Высокоактивные области |                |
|------------|--------------------------|----------------------|----------------|------------------------|----------------|
|            |                          | $\Delta P$ , МПа     | $n \cdot 10^2$ | $\Delta P$ , МПа       | $n \cdot 10^2$ |
| 1000       | 1,50—4,50                | 10                   | 1,0—3,0        | 100                    | 10—30          |
| 2500       | 0,65—2,25                | 10                   | 0,44—1,50      | 100                    | 4,4—15,0       |
| 4500       | 0,45—1,10                | 10                   | 0,30—0,72      | 100                    | 3,0—7,2        |

<sup>\*</sup>) — Коэффициент сжимаемости объема пор  $\beta$  принят по данным [248].

В табл. 78 приведены значения величин, на которые уменьшается объем порового пространства породы при действии дополнительных касательных напряжений (начальный объем порового пространства до воздействий принят равным единице). Расчеты показывают, что при действии тектонических напряжений за 1 цикл может отжаться от 0,3—0,7% жидких флюидов из пород, залегающих на глубинах более 4500 м в пределах платформ и до 10—30% в орогенных областях на глубинах до 1000 м. При расчетах принималось, что геостатическое давление полностью передается жидкой фазе пород и на отжатие флюидов расходуется 0,96 упругого запаса, полученного в результате действия касательных напряжений.

Если принять среднюю ширину зоны тектонического сжатия 20 км, то при сжимающих напряжениях 10—100 МПа градиенты пластовых давлений составят 0,5—5 МПа на километр, что в десятки и сотни тысяч раз больше, чем в природных условиях при ненарушенном гидродинамическом режиме.

Первоначально при действии касательных напряжений в проницаемых и малопроницаемых породах флюидам передается одинаковое горное давление. Однако в последующие отрезки времени оно падает в проницаемых пластах вследствие оттока флюидов из зон повышенных давлений, а в малопроницаемых имеет первоначальные повышенные значения. В результате таких процессов появляются градиенты давлений между плохо и хорошо проницаемыми разностями. Эти градиенты могут стать движущей силой первичной миграции углеводородов из тонкодисперсных пород в коллекторы.

Учитывая, что в течение геологического времени в истории регионов число циклов тектонических воздействий исчисляется десятками и сотнями, то возможен многократный обмен флюидов в проницаемых породах вследствие периодического формирования высоких градиентов давлений, равных десяткам МПа на километр.

Стимулирующее действие тектонических сил на динамику пластовых вод проявляется и в результате формирования разломов. Однако эти вопросы достаточно подробно освещены в специальной литературе и поэтому рассматриваться не будут.

### 4.3. МЕХАНИЗМЫ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЛЮИДОВ МЕЖДУ ТОНКО- И ГРУБОДИСПЕРСНЫМИ РАЗНОСТЯМИ ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ ДЕЙСТВИИ СЕЙСМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Одним из предполагаемых геологами-нефтяниками механизмов первичной миграции УВ, признанным многими исследователями, является перенос углеводородов в виде истинных и коллоидных растворов при отжатию поровых вод в процессе уплотнения глинисто-алевролитовых толщ. Основные возражения, высказываемые против точки зрения о возможности первичной миграции углеводородов в значительных масштабах по такому механизму, сводятся к указанию на небольшую их растворимость в пластовых водах. Для осуществления такой миграции необходима циркуляция больших объемов воды, тогда как при однократном отжатию из тонкодисперсных пород ее выделяется в тысячи раз меньше необходимых количеств.

Это противоречие устраняется, если признать возможность многократного циклического отжатию пластовых вод при уплотнении и последующего их впитывания тонкодисперсными породами при разуплотнении. Обосновать возможность широкой реализации такого механизма в природных условиях — главная задача этого раздела.

Явления уплотнения глин и отжатию воды при наложении нагрузки или при ее увеличении с последующим их разуплотнением при ее уменьшении доказаны экспериментально и широко изучены (см., например, [249]).

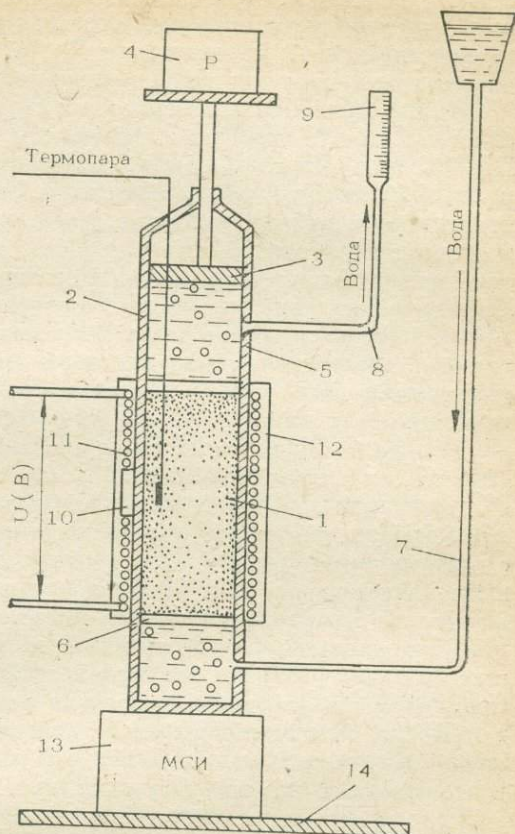
Кроме приращения геостатических давлений отжатию поровых вод из глинистых пород, находящихся под нагрузкой, интенсифицируют факторы, способствующие разрушению пленок связанной воды, имеющей аномально высокую вязкость по сравнению с водой, находящейся в свободном объеме. Такой аномалией свойств воды и обусловлено неполное удаление влаги из глин даже при давлениях в тысячи МПа. Аномальные свойства (повышенная вязкость) связанной воды теряются при повышении температуры до 40—50°C, 60—70°C и более 105—110°C. При этих температурах интенсивность уплотнения (обезвоживание) глин резко возрастает.

Пленки связанной воды разрушаются и при прохождении через породу упругих (сейсмически) волн. При этом вода также интенсивно отжимается (без изменения температур и давлений). Экспериментально установлено, что приложении вибровоздействий к каолинитовым и монтмориллонитовым глинам при давлениях прессования, равных 2 МПа, позволяет достичь таких же величин уплотнения, которые достигаются в статических условиях при 70 МПа. Следовательно, вибровоздействия снижают усилия прессования примерно в 35 раз [250].

Возникает вопрос, обратимы или необратимы изменения, происходящие при вибровоздействиях, разрушающих связанную воду. Установлено [232], что в хорошо проницаемых образцах песчаников

Рис. 37. Схема установки для исследования влияния слабых упругих деформаций на емкостно-фильтрационные свойства глин.

1 — исследуемый образец; 2 — корпус камеры; 3 — герметизирующий поршень, передающий статическую нагрузку образцу; 4 — груз; 5 — слой стеклянных шариков диаметром 2 мм; 6 — сетка; 7 — трубка для подачи фильтрующейся через образец жидкости; 8 — трубка для подачи отфильтрованной жидкости в измерительное устройство; 9 — бюретка для измерения объема фильтрующейся жидкости; 10 — датчик регулятора температуры; 11 — электронагреватель; 12 — теплоизолирующий слой; 13 — магнитострикционный излучатель; 14 — материал, поглощающий упругие колебания.



разрушенные пленки связанной воды восстанавливаются через десятки минут после прекращения воздействия. Это дало основание предположить, что отжатие воды из глин при прохождении упругих волн — процесс обратимый, т. е. после прекращения воздействий вода должна поглощаться и снова формировать пленки с аномальной вязкостью.

Для проверки этой гипотезы выполнено несколько серий экспериментов на установке, схема основного узла которой — рабочая камера — изображена на рис. 37.

Изучали изменения коэффициента пористости и проницаемости для воды на образцах глины, состоящей из смеси каолинита, монтмориллонита и гидрослюд (примерно в равных соотношениях). Образец находился под статической нагрузкой, равной 0,1 МПа при температурах 20—70°C. Определялось влияние на фильтрацию слабых упругих деформаций с частотой 2—40 Гц, вызываемых колебаниями магнитостриктора. Упругая волна (волна сжатия) в образце распространялась в направлении потока воды.

Экспериментальные исследования осуществлялись следующим образом. При температурах 20, 30, 40, 50, 60 и 70°C через образец, находящийся под статической нагрузкой, фильтровали воду до установления постоянства потока, скорость которого составляла 0,1—0,2 мл/ч. Величину потока измеряли по приращению уровня воды в бюретке. Затем на магнитостриктор подавали электрические импульсы от задающего генератора, которые вызывали его колеба-

ния, передающиеся образцу. Исследовался режим фильтрации при вибровоздействиях с частотами 2, 10, 20 и 40 Гц. Этот спектр частот характерен для природных условий.

После включения генератора резко поднимался в течение нескольких минут уровень жидкости в измерительном устройстве. Происходило отжатие воды из уплотняющегося образца. Затем скорость фильтрации резко снижалась и стабилизировалась. После прекращения вибровоздействий (работы магнотристора) уровень жидкости в измерительном устройстве в течение нескольких десятков минут падал в результате поглощения жидкости образцом. После стабилизации уровня начиналось его приращение, вследствие продолжающейся фильтрации. Величины изменения пористости, вызванные воздействием упругих волн при уплотнении, а также разуплотнении после прекращения вибраций составляли 10—15% от исходной ее величины. После прекращения воздействий величины пористости и проницаемости принимали первоначальные значения (практически не изменялись).

Изучение особенностей фильтрации воды при вибровоздействиях показало, что в результате уменьшения пористости, связанной с уплотнением образца при упругих деформациях, проницаемость глин падает (табл. 79). Это падение обусловлено движением упругих волн в направлении потока фильтрующейся жидкости. В образцах, находящихся под статической нагрузкой, при прочих одинаковых условиях [232], но без воздействий на них упругих деформаций проницаемость для воды возрастала в десятки раз.

После снятия вибровоздействий проницаемость образца возрастала и восстанавливалась до первоначальных значений (см. табл. 79), что указывает на его разуплотнение. Таким образом, уплотнение

Т а б л и ц а 79. Изменение соотношений коэффициентов проницаемости глин для воды при вибровоздействиях

| Температура,<br>°С | Частота прохождения упругих волн,<br>Гц | $\frac{K_0}{K_B}$ | Температура,<br>°С | Частота прохождения упругих волн, Гц | $\frac{K_0}{K_B}$ |
|--------------------|---|-------------------|--------------------|--------------------------------------|-------------------|
| 20                 | 2                                       | 1,15              | 50                 | 2                                    | 1,00              |
|                    | 10                                      | 1,20              |                    | 10                                   | 1,30              |
|                    | 20                                      | 1,20              |                    | 20                                   | 1,30              |
|                    | 40                                      | 1,10              |                    | 40                                   | 1,40              |
| 30                 | 2                                       | 1,15              | 60                 | 2                                    | 1,40              |
|                    | 10                                      | 1,03              |                    | 10                                   | 1,50              |
|                    | 20                                      | 1,35              |                    | 20                                   | 1,10              |
|                    | 40                                      | 1,40              |                    | 40                                   | 1,25              |
| 40                 | 2                                       | 1,02              | 70                 | 2                                    | 1,40              |
|                    | 10                                      | 1,15              |                    | 10                                   | 1,40              |
|                    | 20                                      | 1,15              |                    | 20                                   | 1,60              |
|                    | 40                                      | 1,15              |                    | 40                                   | 1,80              |

Примечание.  $K_B$  — коэффициент проницаемости глин при прохождении упругих волн;  $K_0$  — коэффициент проницаемости глин без воздействия упругих волн; его значение в опытах  $(15+25) \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>.

тонкодисперсных пород при действии упругих волн — процесс обратимый.

Реализацией такого механизма обусловлены, очевидно, колебания уровней (пластовых давлений) в водоносных горизонтах в процессе подготовки землетрясений [251]. Интенсивная сейсмическая деятельность вызывает отжатие из тонкодисперсных пород значительных количеств флюидов, а после ее прекращения происходит их поглощение.

На основании экспериментально установленных и описанных выше эффектов можно предложить следующую модель первичной миграции углеводородов из тонкодисперсных пород при действии тектоно-сейсмических процессов. Периодически повторяющиеся колебания геостатических давлений и температур, связанные с погружением и подъемом осадочных толщ, и циклические воздействия сеймотектонических процессов вызывают многократную циркуляцию флюидов в системе (тонкодисперсный пласт) — (коллектор). При этом пластовые воды периодически отжимаются и вновь впитываются в глинисто-алеuritовые разности пород, обеспечивая их многократный промыв и вынос из них углеводородов. Такие явления приводят к пульсирующим изменениям пластовых давлений в проницаемых горизонтах. Это связано с тем, что кажущееся давление флюида в тонкодисперсной породе равно  $\sim 0,96$  от геостатического [252]. При отжимании флюида в коллекторы, где давления были близки к гидростатическим, пластовые давления должны возрастать, в предельном случае до  $0,96 P_{\text{геост}}$ . При разуплотнении тонкодисперсных пород и впитывании ими пластовых вод давление в коллекторе должно возвращаться к первоначальному значению.

Предложенный механизм выноса углеводородов оказывается еще более эффективным, если принять гипотезу, высказанную в ряде работ [253, 254] и др. о повышенной (до 1000 раз) способности растворять углеводороды связанной (сорбированной на поверхности частиц глин) водой. По этой гипотезе вода, отжатая из тонкодисперсных пород, содержащая повышенные количества углеводородов, в коллекторе теряет свои особые свойства, что вызывает выделение растворенных углеводородов в свободную фазу [254]. Многократное повторение такого процесса позволяет осуществить вынос в коллектор значительных количеств углеводородов.

В заключение оценим эффективность факторов, вызывающих обратимые изменения тонкодисперсных пород (уплотнение — разуплотнение), которая определяется периодичностью воздействия каждого из них. Если опускание и подъем толщ горных пород под действием тектонических движений за геологическую историю повторяется несколько, в лучшем случае один-два десятка раз, то в пределах высокоомобильных регионов сеймотектоническая деятельность (циклы землетрясений) может проявляться тысячи и десятки тысяч, а возможно и более, раз. Поэтому вклад сеймотектонических процессов в реализацию первичной миграции углеводородов из тонкодисперсных толщ несопоставимо велик в сравнении с другими факторами.

#### 4.4. РЕГИОНАЛЬНАЯ МИГРАЦИЯ ПЛАСТОВЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ АКТИВНОГО СЕЙСМИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Горные породы являются дисперсными средами с большими площадями поверхности твердого скелета. Вода, водные растворы, смеси углеводородов и другие полярные жидкости взаимодействуют с твердой поверхностью, образуя слои (пленки) с аномальными свойствами. Формирование пленок с аномальными свойствами затрудняет фильтрацию жидкостей через породы. Их разрушение позволяет значительно улучшать емкостно-фильтрационные свойства дисперсной среды.

Ниже приводятся экспериментальные данные и теоретические доказательства, подтверждающие возможность осуществления подобных физико-химических процессов в дисперсных средах, имеющих значения газопроницаемости, равные  $(1-100) \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ . Для проверки гипотезы о формировании на поверхности скелета песчаников пленок жидкости с аномально высокими значениями вязкости было проведено несколько серий экспериментов.

Эксперименты проводились на образцах терригенных пород триаса и перми, поднятых с глубин 2000—3500 м на разведочных площадях Хапчагайского поднятия Якутской АССР. Образцы кернов длиной 35—40 мм и диаметром 20 мм запаивались сплавом Вуда в стеклянные цилиндры. Жидкости фильтровались через образцы при перепаде давлений на торцах, равном  $2 \cdot 10^{-2}$  МПа.

В табл. 80—86 приведены результаты экспериментальных исследований, выполненных на этих образцах. Пропускание фильтрующихся жидкостей осуществлялось в той же последовательности, которая приводится в табл. 80—85.

В результате исследований на первом этапе были установлены следующие факты.

1. По мере пропуска воды через образец наблюдается затухание скоростей фильтрации дистиллированной и минерализованной воды со временем (см. табл. 80).

2. Происходит падение проницаемости образцов при замене фильтрующегося газа пресной и минерализованной водой.

Таблица 80. Динамика изменения проницаемости образцов ( $10^{15} \text{ м}^2$ ) при последовательной фильтрации дистиллированной воды и растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

| Образец  | Дистиллированная вода |        | Насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |       | 1%-ный раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 0,4%-ный раствор $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ |
|----------|-----------------------|--------|---|-------|---|---|
|          | 20 ч                  | 1700 ч | 20 ч  | 120 ч | 48 ч  | 262 ч   |
| Т-3-1    | 0,7                   | 0,2    | 0,2   | 0,2   | 0,8   |   |
| Н-10-13  | 1,2                   | 0,1    | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,1   |
| СВ-20-23 | 150,3                 | 5,5    | 28,9  | 40,8  | 52,9  | 88,2  |
| Т-6-5    | 0,3                   | 0,1    | 0,2   | 0,2   | 0,1   | 0,1   |
| Т-5-1    | 26,3                  | 3,6    | 5,4   | 7,5   | 25,8  | 26,4  |
| Т-5-2    | 35,7                  | 3,8    | 5,9   | 8,5   | 30,8  | 28,7  |
| Н-10-5   | 3,8                   | 0,3    | 0,7   | 0,9   | 5,3   | 4,8   |
| СВ-20-13 | 0,9                   | 0,0    | 0,0   | 0,0   | 0,0   | 0,1   |

3. Фиксируется увеличение коэффициентов проницаемости при замене пресной воды растворами солей. Максимальный эффект такого рода достигнут при пропускании 1%-ного раствора  $Al_2(SO_4)_3$  и насыщенного раствора  $CaCl_2$  (см. табл. 80). Значительное увеличение скоростей фильтрации в некоторых случаях отмечено при замене дистиллированной воды раствором, содержащим 1%  $CaCl_2$  и 1%  $HCl$  (см. табл. 81—85).

4. При снижении проницаемости при фильтрации воды до  $(2 \div 3) \cdot 10^{-16}$  м<sup>2</sup> и ниже даже частичное ее восстановление при пропускании растворов солей невозможно (см. табл. 83).

Снижение проницаемости в процессе фильтрации жидкостей, очевидно, связано с формированием пленок воды на поверхности породы. В работе [255] со ссылками на работы [256—258] показано, что сдвиговая прочность жидкости таких пленок больше, чем объемная. Для оценок толщины пленок с повышенной прочностью сдвига можно использовать модель Ковача (аналог двойного электрического слоя) [255]. В этой модели предполагается постепенное изменение свойств жидкости в направлении к твердой поверхности. Такие изменения связаны с тем, что при соприкосновении фаз (твердой и жидкой) происходит перераспределение носителей электричества. Твердые частицы получают избыточный поверхностный заряд, компенсируемый раствором. Вследствие электрического притяжения противоионы находятся вблизи электрода в виде неподвижного слоя, выполняющего роль одной из обкладок плоского конденсатора, и подвижного диффузионного слоя (другая обкладка), имеющего, как и первый, более высокую сдвиговую прочность по сравнению с объемной. Размер области влияния твердой поверхности на структуру раствора соответствует толщине диффузионного слоя и определяется [258] по формуле

$$\kappa = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot K \cdot T}{4\pi \cdot e^2 \cdot n \cdot z^2}}, \quad (4.2)$$

где  $\kappa$  — толщина диффузионного слоя, см;  $e$  — заряд электрона;  $z$  — валентность катиона растворенных солей;  $n$  — концентрация солей;  $K$  — константа Больцмана;  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость раствора;  $T$  — температура

Для раствора  $NaCl$  с минерализацией 100 г/л при  $T = 293$  К и  $\varepsilon = 81$   $\kappa = 5$  мкм, а при содержании  $NaCl$  1 г/л  $\kappa = 50$  мкм.

Влияние диффузионного слоя на фильтрующую способность горной породы станет заметным, когда его толщина близка к величинам радиусов поровых каналов. Их размеры в терригенных горных породах можно оценить [259] по эмпирической формуле:

$$r = 0,9 \sqrt{\frac{K_{пр}}{m}}, \quad (4.3)$$

где  $r$  — средний радиус поровых каналов, мкм;  $K_{пр}$  — коэффициент проницаемости,  $\cdot 10^{15}$  м<sup>2</sup>;  $m$  — пористость, %.

Таблица 81. Определение минимальной проницаемости образцов ( $10^{15}$  м<sup>2</sup>),

| Образец  | Дистиллированная вода |        | Разбавленный раствор Са(ОН) <sub>2</sub> |       | Насыщенный раствор Са(ОН) <sub>2</sub> |       |
|----------|-----------------------|--------|--|-------|--|-------|
|          | 40 ч                  | 1600 ч | 40 ч                                     | 210 ч | 40 ч                                   | 120 ч |
| Н-10-10  | 0,1                   | 0,0    | 0,0                                      | 0,0   | 0,0                                    | 0,0   |
| Т-4-4    | 0,5                   | 0,0    | 0,0                                      | 0,0   | 0,0                                    | 0,0   |
| СВ-20-12 | 10,0                  | 0,1    | 0,1                                      | 0,1   | 0,1                                    | 0,1   |
| Н-10-1   | 6,1                   | 0,4    | 0,4                                      | 0,8   | 0,9                                    | 0,9   |
| Т-3-9    | 14,0                  | 1,0    | 0,5                                      | 0,3   | 0,3                                    | 0,5   |
| СВ-20-15 | 3,3                   | 0,3    | 0,3                                      | 0,2   | 0,2                                    | 0,2   |
| Н-10-12  | 22,2                  | 3,0    | 13,5                                     | 57,0  | 44,9                                   | 32,5  |
| СВ-20-11 | 9,1                   | 1,0    | 0,6                                      | 0,6   | 0,6                                    | 0,6   |
| Т-1-6    | 0,1                   | 0,0    | 0,0                                      | 0,0   | 0,0                                    | 0,0   |
| Т-5-3    | 0,5                   | 0,0    | 0,0                                      | 0,0   | 0,0                                    | 0,0   |

Таблица 82. Изменение проницаемости образцов ( $10^5$  м<sup>2</sup>) при фильтра

| Образец | Дистиллированная вода |         | Разбавленный раствор Са(ОН) <sub>2</sub> |       | Насыщенный Са(ОН) <sub>2</sub> |
|---------|-----------------------|---------|--|-------|--------------------------------|
|         | 40 ч                  | 1 700 ч | 40 ч                                     | 160 ч | 16 ч                           |
| Т-5-7   | 66,4                  | 2,4     | 3,0                                      | 15,0  | 17,8                           |
| Т-4-5   | 20,6                  | 2,4     | 2,9                                      | 4,0   | 4,7                            |
| Т-3-9   | 0,7                   | 0,1     | 0,1                                      | 0,1   | 0,2                            |
| Т-3-2   | 1,5                   | 0,7     | 0,5                                      | 0,5   | 0,6                            |
| Т-4-5   | 54,7                  | 1,7     | 4,0                                      | 10,8  | 12,5                           |
| Т-3-7   | 2,0                   | 0,4     | 0,5                                      | 0,5   | 0,6                            |
| Т-5-3   | 0,3                   | 0,1     | 0,1                                      | 0,1   | 0,2                            |
| Т-6-4   | 1,8                   | 0,7     | 0,8                                      | 0,9   | 0,9                            |

Таблица 83. Необратимые изменения проницаемости образцов ( $10^{15}$  м<sup>2</sup>) при фильтрации дистиллированной воды

| Образец | Дистиллированная вода |        | Разбавленный раствор Са(ОН) <sub>2</sub> |       | Разбавленный раствор Са(ОН) <sub>2</sub> + +1% СаСl <sub>2</sub> |       | Раствор 1% СаСl <sub>2</sub> + +1% НСl |       |
|---------|-----------------------|--------|--|-------|--|-------|--|-------|
|         | 48 ч                  | 1700 ч | 24 ч                                     | 280 ч | 48 ч   | 200 ч | 72 ч                                   | 300 ч |
| СВ-20-2 | 0,6                   | 0,0    | 0,0                                      | 0,0   | 0,0  | 0,0   | 0,0                                    | 0,0   |
| Т-5-2   | 0,1                   | 0,0    | 0,0                                      | 0,0   | 0,0  | 0,1   | 0,1                                    | 0,1   |
| Т-5-6   | 0,1                   | 0,0    | 0,0                                      | 0,0   | 0,0  | 0,0   | 0,0                                    | 0,0   |
| Т-3-8   | 7,5                   | 0,2    | 0,1                                      | 0,1   | 0,1  | 0,1   | 0,1                                    | 0,1   |
| Т-3-11  | 0,1                   | 0,1    | 0,1                                      | 0,1   | 0,1  | 0,1   | 0,2                                    | 0,1   |
| СВ-20-4 | 18,0                  | 0,7    | 0,7                                      | 0,4   | 0,4  | 0,7   | 0,8                                    | 0,0   |
| Н-10-8  | 0,1                   | 0,0    | 0,0                                      | 0,0   | 0,0  | 0,0   | 0,1                                    | 0,0   |
| Т-3-4   | 0,1                   | 0,0    | 0,0                                      | 0,0   | 0,0  | 0,0   | 0,0                                    | 0,0   |
| Т-3-12  | 0,3                   | 0,1    | 0,1                                      | 0,1   | 0,1  | 0,2   | 0,2                                    | 0,1   |

при которой происходит ее восстановление растворами

| 1%-ный раствор $Al_2(SO_4)_3$ |       | 1%-ный раствор $Al_2(SO_4)_3 + 1\% HCl$ |       | 0,5%-ный раствор $Al_2(SO_4)_3$ |       | 0,1%-ный раствор $Al_2(SO_4)_3$ |
|-------------------------------|-------|---|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|
| 12 ч                          | 24 ч  | 24 ч                                    | 85 ч  | 24 ч                            | 50 ч  | 24 ч                            |
| 0,0                           | 0,0   | 0,0                                     | 0,0   | 0,0                             | 0,0   | 0,0                             |
| 0,0                           | 0,0   | 0,0                                     | 0,1   | 0,2                             | 0,2   | 0,2                             |
|                               | 0,1   | 0,1                                     | 0,1   | 0,0                             | 0,0   | 0,1                             |
| 3,3                           | 6,7   | 6,1                                     | 7,1   | 8,7                             | 7,8   | 7,0                             |
|                               | 0,5   | 0,2                                     | 0,2   | 16,0                            | 18,8  | 16,7                            |
|                               | 0,1   | 0,1                                     | 0,1   | 0,1                             | 0,1   | 0,1                             |
| 177,0                         | 356,0 | 285,0                                   | 134,0 | 135,0                           | 122,0 | 102,0                           |
|                               | 4,0   | 47,7                                    | 41,8  | 45,0                            | 38,6  | 36,0                            |
| 0,0                           | 0,0   | 0,0                                     | 0,0   | 0,0                             | 0,0   | 0,0                             |
|                               | 0,1   | 0,1                                     | 0,0   | 0,0                             | 0,0   | 0,0                             |

ции растворов  $Ca(OH)_2$  и  $CaCl_2$

| раствор | Насыщенный раствор $Ca(OH)_2 + 1\% CaCl_2$ |      | Раствор 1% $CaCl_2 + 1\% HCl$ |       | Насыщенный раствор $CaCl_2$ |       |
|---------|--|------|-------------------------------|-------|-----------------------------|-------|
|         | 100 ч                                      | 24 ч | 60 ч                          | 24 ч  | 50 ч                        | 18 ч  |
| 19,3    | 21,0                                       | 24,7 | 50,0                          | 88,0  | 78,9                        | 66,8  |
| 5,5     | 6,5  | 7,8  | 11,5                          | 51,6  | 50,0                        | 37,5  |
| 0,2     | 0,2  | 0,2  | 0,2                           | 0,2   | 0,2                         | —     |
| 0,6     | 0,7  | 0,7  | 0,9                           | 3,0   | 4,7                         | 4,7   |
| 12,5    | 13,6                                       | 13,6 | 38,0                          | 200,0 | 200,0                       | 150,0 |
| 0,6     | 0,8  | 0,8  | 1,0                           | 4,2   | 11,7                        | 11,7  |
| 0,2     | 0,2  | 0,2  | 0,2                           | 0,2   | 0,2                         | 0,2   |
| 0,9     | 0,7  | 1,0  | 3,8                           | 9,8   | 9,5                         | 9,5   |

Т а б л и ц а 84. Влияние растворов  $Ca(OH)_2$  и  $HCl$  различной концентрации на проницаемость образцов ( $10^{15} m^2$ )

| Образец | Дистиллированная вода |        | Разбавленный раствор $Ca(OH)_2$ |       | Насыщенный раствор $Ca(OH)_2$ | 1%-ный раствор $HCl$ |       |
|---------|-----------------------|--------|---------------------------------|-------|-------------------------------|----------------------|-------|
|         | 25 ч                  | 1700 ч | 48 ч                            | 220 ч | 24 ч                          | 24 ч                 | 100 ч |
| T-4-1   | 11,2                  | 0,5    | 1,5                             | 3,1   | 5,2                           | 21,2                 | 41,4  |
| T-3-6   | 2,4                   | 0,5    | 0,8                             | 1,1   | 1,1                           | 4,1                  | 8,6   |
| CB-20-3 | 0,2                   | 0,0    | 0,0                             | 0,0   | 0,0                           | 0,0                  | 0,4   |
| T-5-4   | 0,8                   | 0,1    | 0,1                             | 0,2   | 0,2                           | 0,2                  | 0,1   |
| H-10-14 | 2,0                   | 0,0    | 0,0                             | 0,1   | 0,2                           | 2,8                  | 8,2   |
| CB-20-9 | 1,6                   | 0,0    | 0,0                             | 0,1   | 0,0                           | 0,0                  | 0,0   |
| H-10-4  | 14,8                  | 0,6    | 1,5                             | 2,6   | 3,8                           | 8,0                  | 18,9  |
| T-4-2   | 10,5                  | 0,6    | 1,5                             | 2,6   | 4,6                           | 8,0                  | 19,8  |

Т а б л и ц а 85. Изменение проницаемости образцов ( $10^{15} \text{ м}^2$ ) при последовательном пропускании растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{HCl}$

| Образец  | Дистиллированная вода |        | Разбавленный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ |       | 1%-ный раствор $\text{CaCl}_2$ |      | 1%-ный раствор $\text{HCl}$ |
|----------|-----------------------|--------|---|-------|--------------------------------|------|-----------------------------|
|          | 48 ч                  | 1460 ч | 40 ч  | 280 ч | 40 ч                           | 70 ч | 360 ч                       |
| H-10-11  | 0,2                   | 0,0    | 0,0   | 0,0   | 0,0                            | 0,1  | 0,0                         |
| H-10-2   | 18,0                  | 1,5    | 4,0   | 2,7   | 3,4                            | 17,0 | 21,0                        |
| H-10-9   | 1,0                   | 0,6    | 0,6   | 0,6   | 0,7                            | 0,4  | 1,0                         |
| CB-20-14 | 0,5                   | 0,2    | 0,0   | 0,1   | 0,1                            | 0,2  | 0,2                         |
| T-3-3    | 0,4                   | 0,1    | 0,0   | 0,1   | 0,2                            | 0,1  | 0,1                         |
| CB-20-21 | 3,0                   | 0,0    | 0,0   | 0,0   | 0,0                            | 0,0  | 0,0                         |
| H-10-7   | 2,0                   | 0,4    | 0,4   | 0,4   | 0,7                            | 0,5  | 3,2                         |

Расчеты по формуле (4.3), а также экспериментальные исследования [259] дают величины  $r$  от 26 до 5 мкм для коллекторов с проницаемостями от  $10^{-12}$  и более до  $10^{-13} \text{ м}^2$ . Следовательно, даже в высокопроницаемых коллекторах при фильтрации пресной воды значительная часть эффективных сечений поровых каналов будет перекрываться пленками жидкости с повышенной сдвиговой прочностью. С повышением минерализации и валентности катионов солей в фильтрующемся растворе толщина пленок на стенках капилляров должна уменьшаться, а проницаемость горной породы увеличиваться (см. (4.2) и табл. 80—85). Образование пленок обуславливает появление эффектов действия критических градиентов давлений — минимальных перепадов давлений, ниже которых фильтрация жидкости не подчиняется закону Дарси [257].

Если представить породу в виде набора капилляров с радиусом  $r$ , то минимально возможные (без учета извилистости пор) значения критических градиентов давлений можно получить, используя выражение (4.4) [261]

$$\Delta P = 2\tau_0/r, \quad (4.4)$$

где  $\tau_0$  — величина предельного напряжения сдвига воды диффузионного слоя. Принимая средние значения  $\tau_0$  равными  $10^{-5} \text{ МПа/см}$ , а радиусы капилляров 5 и 20 мкм, получаем очень большие величины  $\Delta P$ , равные 4 и 1 МПа/м. Это значит, что при меньших градиентах давлений фильтрация жидкости не будет описываться законом Дарси.

Таким образом, даже в высокопроницаемых коллекторах при фильтрации пресной жидкости сечения значительной части поровых каналов будут перекрываться пленками жидкости, обладающей сдвиговой прочностью, превышающей прочность на сдвиг в объеме. Эти процессы приводят к падению проницаемости горных пород для пресной и минерализованной воды по сравнению с газом.

Результаты экспериментальных исследований, рассмотренные выше (см. табл. 80—85), хорошо подтверждают вывод об уменьшении толщины водных пленок, увеличении сечения каналов и возвра-

станции проницаемости пород при фильтрации растворов солей металлов с высокой валентностью (см. формулу (4.2)), в частности  $Al_2(SO_4)_3$  (см. табл. 80, 81).

С целью проверки установленных ранее закономерностей была проведена вторая серия экспериментов. Была предпринята попытка усилить воздействие соляной кислоты для увеличения проницаемости образцов предварительно обезвоженных капиллярной пропиткой 80%-ным раствором метанола. Процессы затухания фильтрации жидкостей различного состава фиксировались через небольшие промежутки времени (до 6 сут).

Так же как и ранее, установлено, что при пропускании насыщенного раствора  $Ca(OH)_2$  фильтрация затухает менее интенсивно, чем при фильтрации дистиллированной воды, при ее замене раствором извести увеличивается коэффициент проницаемости. Без предварительной обработки метанолом, воздействия 2%-ным раствором  $HCl$  привели к увеличению проницаемости не более чем в 2,5 раза (табл. 86). Затем пять образцов выдерживали в 80%-ном растворе метанола и снова обрабатывали 2%-ным раствором  $HCl$ . Капиллярная пропитка метанолом в некоторых случаях способствовала увеличению проницаемости. В трех образцах, затампонированных пресной водой (465, 460, 463), обработка сначала метанолом, а затем раствором  $HCl$  дала хорошие результаты: их проницаемость увеличилась в десятки раз. Содержание карбонатов в образцах различалось мало и составляло 3—4%, кроме образца 465, в котором содержалось 13% карбонатов.

Таким образом, лабораторные исследования подтвердили предположение о формировании в поровом пространстве пород при фильтрации полярных жидкостей слоев с аномально высокой вязкостью. Кроме того, были продолжены исследования по изучению влияния термоакустических воздействий на массообмен в пористых средах. Было установлено [246], что при совместном воздействии звуковых и тепловых полей на дисперсные среды тепломассообмен в них ускоряется в несколько раз. Взяв за основу эти результаты, мы провели эксперименты для оценки влияния на эти процессы механических полей (аналогов сейсмических) со звуковой и ультразвуковой частотой.

Пока известны только две работы зарубежных ученых [262, 263], где оценивалось влияние ультразвуковых воздействий с частотами 20 кГц на фильтрацию воды через образцы песчаников с проницаемостью  $(32-39,5) \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Установлено, что эффективность воздействия ультразвуком увеличивается по мере уменьшения диаметра капилляров образцов. Так, при диаметре капилляра 10 мкм воздействие ультразвуком приводит к увеличению проницаемости в 3 раза. Показано также [246], что для ускорения процессов фильтрации жидкостей наиболее эффективен импульсный режим обработки образца.

В отличие от ранее выполненных экспериментов опыты проводились с образцами горных пород, через которые фильтрация воды, водных растворов и углеводородов велась в течение сотен часов,

Таблица 86. Проницаемость образцов для газов, дистиллированной воды

| Проницаемость · 10 <sup>-18</sup> м <sup>2</sup>           | Промежутки времени, через которые измерялась проницаемость, ч | Неджелинская |                  |      |     |
|--|---|--------------|------------------|------|-----|
|  |   | 178          | 177 <sub>1</sub> | 177  | 102 |
| Для газа   |   | 530,8        | 50,7             | 20,6 | 4,3 |
|  | 6,0   | 140,8        | 6,6              | 5,1  | —   |
|  | 15,5  | 76,3         | 5,4              | 3,9  | —   |
|  | 22,0  | 51,3         | 5,5              | 4,1  | —   |
|  | 39,5  | 21,0         | 4,4              | 2,1  | —   |
|  | 63,5  | 9,5          | 4,2              | 2,6  | —   |
|  | 120,0   | 5,9          | 3,7              | 2,2  | —   |
|  | 4,6   | 3,4          | 2,0              | —    |     |
| Для насыщенного раствора Са(ОН) <sub>2</sub>               | 6,5   | 36,7         | 3,9              | 3,1  | 3,1 |
|  | 22,0  | 28,9         | 3,7              | 2,7  | 3,1 |
|  | 30,5  | 19,2         | 3,8              | 2,6  | 2,8 |
|  | 46,5  | 21,0         | 3,8              | 3,1  | 2,8 |
|  | 54,5  | 20,4         | 3,8              | 3,3  | 2,7 |
|  | 70,0  | 20,7         | 3,6              | 3,2  | 2,6 |
| Для 2%-ного раствора НСl                                   | 8,0   | —            | 1,7              | 1,8  | —   |
|  | 24,5  | —            | 1,6              | 7,0  | —   |
|  | 47,5  | —            | 1,8              | 4,3  | —   |
|  | 72,0  | —            | 1,5              | 5,0  | —   |
|  | 95,0  | —            | 1,4              | 5,9  | —   |
| Продолжительность обработки образца метанолом, ч           |   | —            | 72               | —    | 72  |
| Для 2%-ного раствора НСl после обработки образца метанолом | 18,5  | —            | 4,0              | —    | 0,2 |
|  | 24,5  | —            | 11,4             | —    | 0,1 |
|  | 90,5  | —            | —                | —    | 0,3 |
|  | 99,5  | —            | 11,4             | —    | 0,3 |
|  | 115,0   | —            | 11,5             | —    | 0,3 |
|  | 165,0   | —            | 11,0             | —    | 0,1 |

Примечание. Прочерк в таблице — проницаемость не определялась.

Такой режим обеспечил в полной мере установление равновесий между различными модификациями воды в поровом пространстве и формирование пленок жидкости, прилегающих к твердой поверхности скелета и обладающих аномальными свойствами. Такие модели более приближены к природным условиям, где процессы фильтрации пластовых флюидов протекают в течение тысяч и миллионов лет.

Исследования проводились на установке АКУ-1 (рис. 38), конструкция которой разработана в ИФТПС ЯФ СО АН СССР. Эта установка предназначена для измерения проницаемости образцов

## и растворов электролитов

Площадь, образец

| Соболохская |      |      |      |                  |                  |     |                  |     |                  |                  | Мастак-<br>ская |
|-------------|------|------|------|------------------|------------------|-----|------------------|-----|------------------|------------------|-----------------|
| 463         | 462  | 459  | 460  | 459 <sub>1</sub> | 460 <sub>1</sub> | 467 | 467 <sub>1</sub> | 466 | 465 <sub>1</sub> | 463 <sub>1</sub> | 269             |
| 128,2       | 48,0 | 12,6 | 4,8  | 3,9              | 3,6              | 2,2 | 2,0              | 1,8 | 1,0              | —                | 4,2             |
| —           | 12,0 | 3,5  | —    | 0,8              | 0,6              | 0,7 | 1,8              | 1,2 | —                | 1,0              | 3,6             |
| —           | 8,1  | 1,4  | —    | 0,9              | —                | 0,4 | 1,2              | 1,0 | —                | —                | 2,5             |
| —           | 7,9  | 1,5  | —    | 1,0              | 0,6              | 0,4 | 1,4              | 1,1 | 0,5              | 0,5              | 1,8             |
| —           | 6,0  | 1,5  | —    | 0,9              | 0,4              | 0,5 | 1,9              | 1,1 | 0,4              | 0,5              | 0,9             |
| —           | 5,2  | 1,4  | —    | 0,9              | 0,4              | 0,5 | 0,4              | 1,1 | 0,2              | —                | 0,5             |
| —           | 4,2  | 1,4  | —    | 0,9              | 0,4              | 0,4 | 0,2              | 1,1 | 0,2              | 0,4              | 0,3             |
| —           | 3,6  | 1,3  | —    | 0,9              | —                | 0,5 | 0,1              | 1,1 | —                | —                | 0,3             |
| 27,0        | 5,3  | 1,9  | 1,1  | 1,0              | —                | 0,5 | 0,3              | 1,4 | —                | —                | 1,2             |
| 22,0        | 6,6  | 1,6  | 1,0  | 0,9              | —                | 0,4 | 0,2              | 1,3 | —                | —                | 0,8             |
| 21,0        | 6,0  | 1,4  | 0,9  | —                | —                | 0,4 | 0,2              | 0,9 | —                | —                | 0,7             |
| 20,0        | 7,7  | 1,6  | 0,9  | 1,0              | —                | 0,5 | 0,3              | 1,2 | —                | —                | 0,7             |
| 20,3        | 8,1  | 1,7  | 0,9  | 1,0              | —                | 0,5 | 0,2              | 1,2 | —                | —                | 0,8             |
| 19,7        | 8,2  | 1,5  | 0,8  | 0,9              | —                | 0,4 | 0,2              | 1,3 | —                | —                | —               |
| —           | 9,2  | 1,1  | —    | 0,7              | —                | 0,2 | 0,6              | 0,9 | —                | —                | 1,1             |
| —           | 15,6 | 0,5  | —    | 0,3              | —                | 0,2 | 0,6              | 0,5 | —                | —                | 3,3             |
| —           | 18,6 | 0,3  | —    | 0,3              | —                | 0,1 | 0,6              | 0,4 | —                | —                | 2,2             |
| —           | 18,3 | 0,3  | —    | 0,2              | —                | 0,1 | 0,7              | 0,2 | —                | —                | 1,6             |
| —           | 17,9 | 0,3  | —    | 0,2              | —                | 0,1 | 0,7              | 0,2 | —                | —                | 1,3             |
| —           | —    | 72   | 168  | —                | 168              | 72  | 72               | 72  | 168              | 168              | —               |
| —           | —    | 0,7  | 17,2 | —                | 2,7              | 0,1 | 1,1              | 0,4 | 17,2             | 5,6              | —               |
| —           | —    | 0,9  | 16,4 | —                | 1,9              | 0,1 | 0,4              | 0,3 | 16,4             | 9,4              | —               |
| —           | —    | 1,0  | 26,1 | —                | 1,7              | 0,1 | 0,1              | 0,3 | 26,1             | 11,4             | —               |
| —           | —    | 0,9  | —    | —                | —                | 0,1 | 0,2              | 0,4 | —                | —                | —               |
| —           | —    | 0,8  | —    | —                | —                | 0,1 | 0,1              | 0,4 | —                | —                | —               |
| —           | —    | 0,8  | 17,5 | —                | 4,4              | 0,1 | 0,1              | 0,4 | 17,5             | 9,0              | —               |

горных пород для водных растворов и нефти при электромагнитных и механических воздействиях с ультразвуковой и звуковой частотой.

Основные технические данные установки АКУ-1 следующие: диапазон перепада давлений на торцах образца 0,01—8,0 МПа, диапазон измерения проницаемости  $3 \cdot 10^{-18}$ — $2 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>, выходная мощность ультразвукового генератора 200 Вт, потребляемая мощность 500 Вт, диапазон частот в непрерывном режиме 5—40 кГц, частота посылки импульсов в импульсном режиме до 10 кГц.

Эксперименты осуществлялись следующим образом. Давление масла от источника давления 1 через гидроаккумулятор 2 переда-

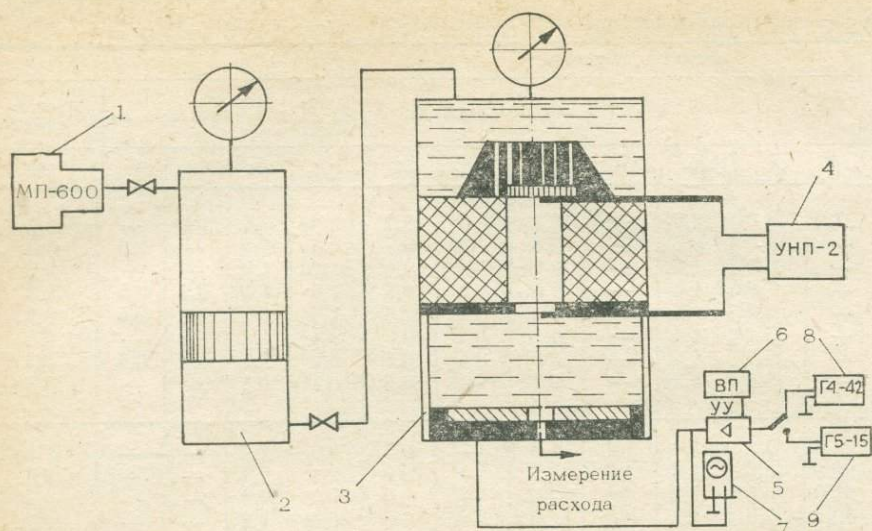


Рис. 38. Схема установки для измерения проницаемости горных пород при действии механических и электрических полей.

1 — источник давления; 2 — гидроаккумулятор; 3 — камера-кернодержатель; 4 — источник постоянного электрического поля; 5 — ультразвуковой усилитель; 6 — блок питания; 7 — осциллограф; 8, 9 — задающие генераторы, работающие в непрерывном и импульсном режиме.

валось на рабочую жидкость и измерялось образцовыми манометрами на выходе из источника давления и входе в рабочую камеру. Далее рабочая жидкость поступала в верхнюю полость камеры 3 (см. рис. 38). В камере (рис. 39) установлен кернодержатель, состоящий из самоуплотняющейся манжеты (1), выполненной из силиконовой резины, обладающей высоким удельным сопротивлением сдвигу, акустического поглотителя, изготовленного из пористой резины с отверстиями (2), сетчатых электродов (3, 4) и опорного винта (5). Под действием давления рабочей жидкости резиновая манжета деформируется и обжимает образец. Рабочая жидкость фильтруется через образец и поступает в нижнюю часть рабочей камеры, а затем на индикатор расхода жидкости.

Для механических воздействий со звуковой и ультразвуковой частотой в нижней части камеры устанавливался акустический излучатель из пьезокерамики ЦТС-23 с собственной частотой 25,5 кГц. Электронапряжение возбуждения на акустический излучатель подавалось от выходного трансформатора усилителя. Задающее напряжение коммутировалось от генератора Г4-42 или Г5-15 в зависимости от способа обработки. При электрических воздействиях напряжение от отдельного универсального источника питания подавалось через дополнительные вводы.

Для создания переменного электромагнитного поля на образец наносились электроды из токопроводящего лака. Для электромагнит-

Рис. 39. Камера для исследования проницаемости образцов горных пород.

1 — самоуплотняющаяся манжета; 2 — акустический поглотитель; 3, 4 — сетчатые электроды; 5 — опорное кольцо; 6 — образец.

ных воздействий вдоль образца помещались электроды из медной сетки.

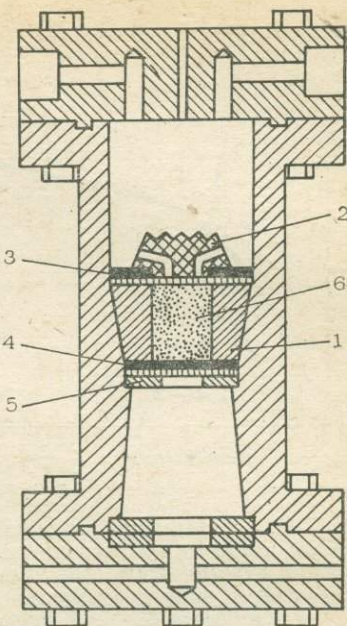
При проведении опытов на установке АКУ-1 пьезокерамические излучатели — источник механических колебаний — были установлены в 10—40 мм от торца образца; колебания с частотой 26,5 кГц при акустической мощности до  $0,90 \text{ Вт/см}^2$  распространялись навстречу фильтрующейся жидкости.

Исследования проводились в следующей последовательности. Измерялась газопроницаемость сухого образца, затем через керн пропусклась дистиллированная вода, при этом проницаемость образца падала в десятки раз. Далее на керны действовали акустическими или электрическими полями, одновременно измеряя их проницаемость. Через несколько секунд после начала генерации упругих волн наблюдалось возрастание проницаемости керна. Через несколько минут после снятия поля проницаемость падала до значений, достигнутых при тампонаже. Важно, что фильтрующиеся свойства образцов, проницаемость которых в процессе фильтрации воды падала до низких значений ( $2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ ), улучшались.

На рис. 40 приведены зависимости отношений проницаемости образца жидкости после тампонажа ( $K_{\text{пр}}$ ) к газопроницаемости сухого образца ( $K_{\text{пр.г}}$ ) при изменении интенсивности непрерывного акустического воздействия. Опыты проводились с образцами кернов песчаников из пермских отложений Вилюйской синеклизы с газовой проницаемостью  $12 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$  (кривая 1),  $9 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$  (кривая 2),  $7 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$  (кривая 3). Измерения проводились при градиентах давлений, равных  $8,7 \cdot 10^3 \text{ Па/см}$ .

Эффективность акустического воздействия при малых градиентах давления ( $\Delta P = 8,7 \cdot 10^3 \text{ Па/см}$ ) определяется, очевидно, «степенью тампонажа». Так, на образце 3 (см. рис. 40), где проницаемость  $K_{\text{пр}}$  была снижена в 200 раз и составляла до воздействия  $3,5 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$  ( $K_{\text{пр}}/K_{\text{пр.г}} = 0,005$ ), после воздействия увеличилась до  $28 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$ . На образце 1, где  $K_{\text{пр}}/K_{\text{пр.г}} = 0,05$  и  $K_{\text{пр}} = 72 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$ , при непрерывном воздействии получены значения, близкие к газопроницаемости.

При высоких градиентах давлений  $\Delta P = 0,5—1,0 \text{ МПа/см}$  (рис. 41) даже при малых начальных проницаемостях (около  $2 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$ ) эффективность акустических воздействий оказывается высокой — достигаются значения, составляющие около 0,3—0,9 от



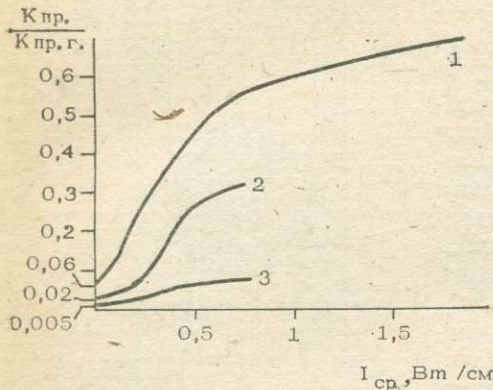


Рис. 40. Зависимость проницаемости горных пород от интенсивности непрерывного акустического воздействия при постоянном гидростатическом давлении ( $\Delta P = 8,7 \cdot 10^3$  Па/см).

Коэффициенты проницаемости образцов по газу ( $K_{\text{пр.г}}$ ): 1 —  $12 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>; 2 —  $9 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>; 3 —  $7 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>.

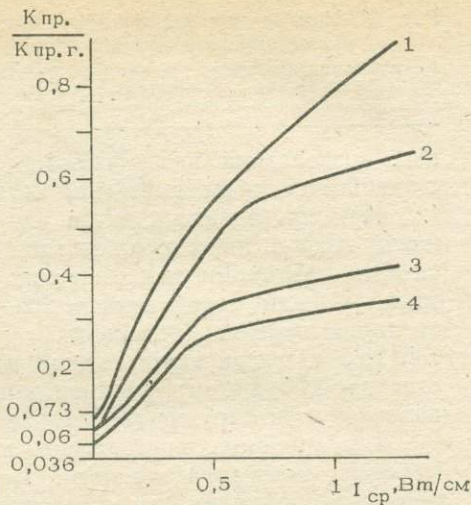


Рис. 41. Зависимость проницаемости образца ( $K_{\text{пр.г}} = 13 \cdot 10^{-17}$  м<sup>2</sup>) от интенсивности непрерывного акустического воздействия при различных гидростатических давлениях: Градиенты давлений ( $\Delta P$ ): 1—4—5; 1,5; 2,5 МПа/см соответственно.

величин газопроницаемости. При градиентах давления более 0,5—1,0 МПа/см эффективность воздействия в непрерывном и импульсном режиме понижается (см. рис. 41).

При одинаковых интенсивностях (в особенности до 0,2—0,3 Вт/см<sup>2</sup>) коэффициенты восстановления проницаемости при акустической обработке образцов в импульсном режиме в несколько (до десятков) раз больше, чем при непрерывном (рис. 42).

Кроме того, были проведены экспериментальные исследования по оценке влияния электрических (постоянных и переменных) полей и их сочетаний с акустическими на фильтрационные характеристики горных пород. Постоянные электрические поля без переменных и в комбинации с ними при напряжении до 35 В/см и градиентах давления, равных  $8,7 \cdot 10^3$  Па/см, увеличивали проницаемость образцов не более чем в 4 раза (рис. 43).

Сочетание постоянного электрического поля (30 В/см) и акустического (0,4 Вт/см<sup>2</sup>) позволило увеличить эффективность действия последнего при  $\Delta P = 1$  МПа/см примерно в 3,5 раза (рис. 44, кривая 2).

Таким образом, эффективность восстановления проницаемости не зависит от первоначальной проницаемости образца и при одинаковых интенсивностях определяется режимом обработки и величинами градиентов давлений. Наиболее высокие коэффициенты восстановления проницаемости получены при обработке образцов в

Рис. 42. Зависимость проницаемости образцов от интенсивности импульсного акустического воздействия при различных градиентах давлений.

1 —  $K_{\text{пр.г}} = 13 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$ ,  $\Delta P = 2,5 \text{ МПа/см}$ ; 2 —  $K_{\text{пр.г}} = 8 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$ ,  $\Delta P = 4,00 \text{ МПа/см}$ ; 3 —  $K_{\text{пр.г}} = 8 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2$ ,  $\Delta P = 5,0 \text{ МПа/см}$ .

импульсном режиме при относительно высоких градиентах давления. Оптимальны, очевидно, величины градиентов, равные единицам МПа/см. Воздействие механическими полями в сочетании с постоянными электрическими увеличивает эффективность обработки до 3,5 раз по сравнению с условиями, когда электрические поля отсутствуют.

Эффект увеличения скоростей фильтрации жидкостей через горные породы в звуковых полях был установлен в процессе фильтрации жидких углеводородов. Для этого были проведены экспериментальные исследования, где в качестве фильтруемой жидкости было использовано трансформаторное масло, по своим физико-химическим характеристикам близкое к нефтям.

Эксперименты осуществлялись на установке АКУ-1 следующим образом. Определив величину газопроницаемости, через образец горной породы фильтровали трансформаторное масло в течение 24—30 ч при  $20^\circ\text{C}$  и градиенте давления  $\Delta P = 0,1 \text{ МПа/см}$  и находили коэффициент проницаемости. Затем в ходе опыта образец обрабатывали в акустических непрерывных полях в сочетании с термическими. Непрерывное акустическое воздействие осуществлялось полем с интенсивностью  $0,23 \text{ Вт/см}$  при трех различных градиентах

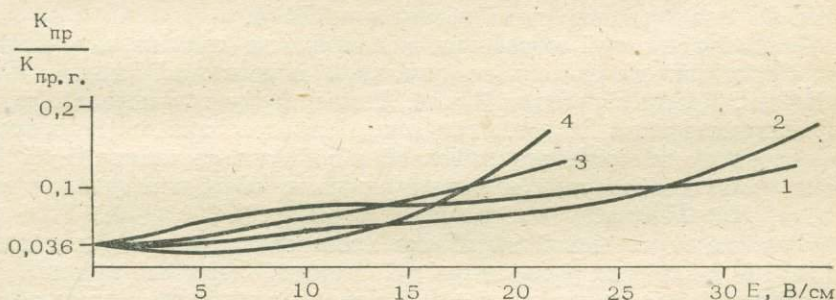
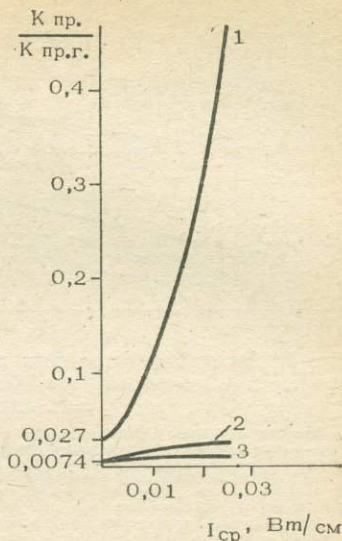


Рис. 43. Влияние электрических полей на проницаемость образца  $K_{\text{пр.г}} = 3 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ ,  $\Delta P = 7,7 \cdot 10^4 \text{ Па/см}$ .

1, 2 — постоянное электрическое поле (вектор напряженности направлен: 1 — по потоку жидкости, 2 — против потока), 3, 4 — суммарное воздействие постоянным и переменным электрическими полями (переменное электрическое поле  $I = 7,5 \text{ В/см}$ , приложено перпендикулярно к оси образца; вектор направлен: 3 — по потоку жидкости, 4 — против потока).

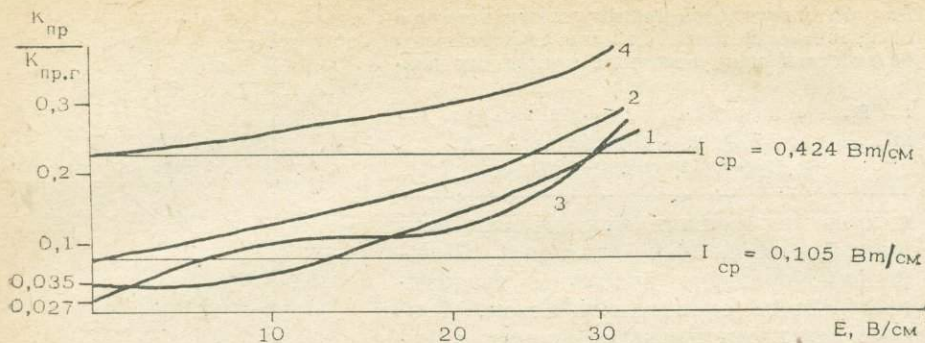


Рис. 44. Влияние постоянных электрических и акустических полей в сочетании с механическим воздействием на проницаемость образца ( $K_{пр.г} = 13 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$ ,  $\Delta P = 1,0 \text{ МПа/см}$ ).

1, 3 — постоянное электрическое поле (1 — по потоку жидкости; 3 — против потока); 2, 4 — суммарное воздействие электрического поля с механической обработкой (2 — по потоку, 4 — против потока).

давления масла: 0,1; 0,5; 1,0 МПа/см. Как следует из результатов (табл. 87), коэффициент проницаемости образца при этом возрастает в 1,4 раза. Совместное термоакустическое воздействие осуществлялось при двух фиксированных значениях температур: 40 и 60°C в указанном диапазоне перепада давлений. Все результаты, полученные в ходе экспериментов, свидетельствуют о наличии положительного эффекта увеличения коэффициента проницаемости горной породы при фильтрации через нее трансформаторного масла при воздействии на процесс термоакустическим полем (см. табл. 87, 88). Наилучшие результаты по стимулированию фильтрации получены при термоакустическом воздействии.

Дальнейшее изучение влияния различных методов воздействия на фильтрацию воды через образцы горных пород шло по пути комбинации электротермических воздействий в сочетании с акустическими. Опыты проводились на установке АКУ-1.

Для акустической обработки использовали пьезокерамический титан-бариевый излучатель с удельной излучаемой мощностью 0,2 Вт/см<sup>2</sup>. Время обработки 3 мин. Температуру в камере с образцом контролировали калориметрическим методом, при этом перепад температур до и после акустической обработки составлял 1 ÷ 3°C. Проницаемость образца при таких режимах обработки увеличивалась в 10 ÷ 20 раз.

Влияние термической обработки исследовали, используя нагревательный элемент, расположенный вокруг корпуса камеры, с регулируемой мощностью 0 ÷ 800 Вт. Результаты измерений (см. табл. 89) получены при мощности нагревательного элемента  $W_{нагр} = 86$  Вт и температуре внутри полости испытательной камеры 61°C. Нагревание образца с 20 до 60°C приводило к увеличению проницаемости в 4 ÷ 12 раз. После установления температуры в камере, равной 61°C, проводилась дополнительная акустическая обра-

Т а б л и ц а 87. Изменение коэффициентов проницаемости пород для трансформаторного масла при акустическом и термоакустическом воздействии

| $\Delta P$ , МПа | Проницаемость образца без воздействия ( $K_{пр} \cdot 10^{15}$ , м <sup>2</sup> ) | Вид обработки                 | $t$ , °С | $I$ , Вт/см <sup>2</sup> | Проницаемость образца после воздействия $\cdot 10^{15}$ , м <sup>2</sup> | $\frac{K_{пр. в}}{K_{пр}}$ |
|------------------|---|-------------------------------|----------|--------------------------|--|----------------------------|
| 0,1              | 2,4   | Непрерывное термоакустическое | 60       | 0,23                     | 10,8   | 4,5                        |
| 0,1              | 1,2   | » »                           | 40       | 0,23                     | 5,4  | 4,5                        |
| 0,1              | 4,65  | Непрерывное акустическое      | 20       | —                        | 6,48   | 1,4                        |
| 0,5              | 2,16  | Непрерывное термоакустическое | 60       | 0,23                     | 10,2   | 4,7                        |
| 0,5              | 8,4   | » »                           | 40       | 0,23                     | 10,8   | 1,20                       |
| 0,5              | 11,52   | Непрерывное акустическое      | 20       | —                        | 13,2   | 1,14                       |
| 1,0              | 2,28  | Непрерывное термоакустическое | 60       | 0,23                     | 9,36   | 4,1                        |
| 1,0              | 14,8  | » »                           | 40       | 0,23                     | 17,4   | 1,18                       |
| 1,0              | 15,9  | Непрерывное акустическое      | 20       | —                        | 17,1   | 1,07                       |

Т а б л и ц а 88. Проницаемость образца для трансформаторного масла при термоакустическом воздействии

| Опыт | $\Delta P$ , МПа | $W_{нагр}$ , Вт | $f$ , кГц | $I$ , Вт/см <sup>2</sup> | $t=20^\circ\text{C}$                         |  | $70^\circ\text{C}$                                    |  | $K_{т. ак}/K$ |
|------|------------------|-----------------|-----------|--------------------------|--|--|---|--|---------------|
|      |                  |                 |           |                          | без возд. $K \cdot 10^{15}$ , м <sup>2</sup> | акуст. возд. $K_{ак} \cdot 10^{15}$ , м <sup>2</sup> | термич. возд. $K_{т.} \cdot 10^{15}$ , м <sup>2</sup> | термоакуст. возд. $K_{т. ак} \cdot 10^{15}$ , м <sup>2</sup> |               |
| 1    | 1,0              | 86              | 26,5      | 0,23                     | 0,16   | 2,0  | 0,64  | 6,4  | 40            |
| 2    | 1,0              | 86              | 26,5      | 0,23                     | 0,20   | 3,6  | 2,46  | 8,6  | 43            |

ботка. Давление, интенсивность излучения и время обработки оставались теми же, что и в начале эксперимента. При таких условиях проницаемость образца, затампонированного дистиллированной водой, увеличивалась в 40 ÷ 45 раз, что близко к газопроницаемости породы (табл. 89).

Выявленные эффекты возрастания проницаемости горных пород для жидкостей в механических ультразвуковых полях, как указывалось, связаны с разрушением пленок воды, имеющих повышенную сдвиговую прочность. Механизм такого разрушения связан, возможно, с тем, что интенсивные акустические поля вызывают на разделах фаз твердое тело — жидкость интенсивные течения [258], которые в горных породах реализуются в виде внутриводной турбулизации воды [247]. Экспериментально установленные значения скоростей жидкости при этом составляли 1—50 см/с [246]. Согласно [260], при вибрации стенок капилляров (зерен породы) и турбулентном движении воды (раствора), а следовательно, и носителей

Т а б л и ц а 89. Соотношение проницаемостей образцов для газа ( $K^Г$ ) и воды ( $K^В$ ) при различных видах обработки

| Опыт 1            |           | Опыт 2            |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| Вид обработки     | $K^Г/K^В$ | Вид обработки     | $K^Г/K^В$ |
| Без обработки     | 0,016     | Без обработки     | 0,021     |
| Акустическая      | 0,210     | Акустическая      | 0,377     |
| Термическая       | 0,067     | Термическая       | 0,258     |
| Термоакустическая | 0,679     | Термоакустическая | 0,900     |

зарядов вдоль двойного электрического слоя (на разделе «объемная жидкость — пленка»), в результате взаимодействия тока течения и вызванных им магнитных полей возникает поперечное магнитогидродинамическое давление (МГД) [250]. При скорости 1 см/с в капилляре с радиусом 10 мкм величина МГД может достигать 4—100 Па/см. Это значит, что пленки воды, имеющие среднюю сдвиговую прочность около 10 Па/см [260], в акустических полях будут частично или полностью разрушаться, а проницаемость породы увеличиваться. Такой эффект и получен нами в ходе экспериментов.

Таким образом, в условиях активного сейсмического режима перемещение пластовых флюидов в коллекторах ускоряется во много раз вследствие разрушения жидких пленок на поверхности зерен.

#### 4.5. МЕХАНИЗМЫ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ АККУМУЛЯЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ ТЕКТОНО-СЕЙСМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Проблема расшифровки механизмов аккумуляции углеводородов, особенно на первых этапах (слияние микрокапель в струи) этого сложного комплекса физико-химических процессов, однозначно не решена.

Процесс слияния капель углеводородов, диспергированных в пластовых водах, требует затрат энергии на преодоление поверхностного натяжения на разделах вода — нефть, вода — газ. Этот барьер преодолевается под действием механической энергии, что обусловлено различием механических свойств (плотность, сжимаемость и т. д.) пластовых вод, жидких и газообразных углеводородов. При прохождении упругих волн через многофазную среду в ней, как и в системе вода — твердая поверхность, на разделах фаз с различными механическими свойствами возникает гамма нелинейных физико-химических эффектов. Здесь в основном происходит поглощение механической энергии и ее преобразование в другие виды энергии (химическую, тепловую, электрическую и т. д.). Эти

превращения связаны с разрывом химических связей в жидкостях [264—266] и изменением их свойств — вязкости, структурной вязкости, коэффициентов поверхностного натяжения.

Расчеты, выполненные в работе [230], показали, что при вибровоздействиях на пористые среды в поле силы тяжести возможно движение капель жидких углеводородов в воде при величинах коэффициентов поверхностного натяжения на разделах нефть — вода, равных  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  Н/м.

Эти расчетные данные и результаты экспериментов по вытеснению углеводородов из водонасыщенных образцов, выполненных на песчаниках [83] и искусственных пористых средах [235], позволяют оценить эффект понижения коэффициентов поверхностного натяжения жидких углеводородов на разделах с водой при сейсмических воздействиях.

Э. М. Галимовым [83] приводятся сведения об эффектах, наблюдавшихся с двумя образцами песчаников с пористостью 6 и 12%. Образцы насыщались керосином, а затем керосин вытеснялся водой. После этой операции фазовая проницаемость для керосина была равна нулю. Подготовленный таким образом песчаник устанавливался на вибростол и подвергался вибровоздействиям с частотой 20 Гц и амплитудой 0,5 мм. Через 8 ч примерно 85% керосина, содержащегося в образце, выделилось.

В экспериментах, выполненных в ИФТПС ЯФ СО АН СССР [235], вязкая нефть вытеснялась из образцов водонасыщенного песка. Опыты проводились на установке, схема которой изображена на рис. 2. В камеру, установленную на магнитостриктор, закладывался образец песка, содержащий 5% вязкой нефти по весу и 40% морской воды. Образец находился под статической нагрузкой, равной 0,5 МПа, передаваемой поршнем со штоком 5. Кроме того, образец подвергался вибровоздействиям с частотой 1,2 Гц и амплитудой 4,0 мкм. Без вибровоздействий в течение 15 сут нефть не выделялась, при вибровоздействиях через 48 ч из образца началось выделение пленок нефти.

Выполненные эксперименты позволяют оценить эффект изменения коэффициента поверхностного натяжения на разделе нефть — вода при действии сейсмических факторов. Учитывая, что коэффициент поверхностного натяжения жидких углеводородов на разделе с водой составляет  $(2-5) \cdot 10^{-2}$  (и более) Н/м [267] и что в экспериментах движение капель углеводородов при встряхивании происходит при величинах поверхностного натяжения, равных  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  Н/м [230], можно полагать, что значения этого параметра при прохождении упругой волны через образец уменьшаются в сотни и тысячи раз. Факты резкого снижения величин коэффициента поверхностного натяжения на разделе нефть — вода при звуковых воздействиях подтверждаются данными работ [265, 266]. Этот эффект положен в основу акустических методов интенсификации притоков нефти в скважинах [264, 267]. Снижением величин коэффициентов поверхностного натяжения воды и других жидкостей на разделах с воздухом, очевидно, обусловлен эффект Коновалова, за-

ключающийся в резком возрастании скоростей высот подъема жидкостей в капиллярах в процессе действия высокочастотных вибраций [268].

Таким образом, при прохождении сейсмоволи через водонасыщенные горные породы, содержащие тонкодиспергированные углеводороды, происходит скачкообразное снижение (на два-три порядка) коэффициентов поверхностного натяжения жидких фаз на разделах нефть — вода и вода — газ. В результате этих эффектов тонкодиспергированные углеводороды приобретают подвижность, вслывают в воде, сливаются в крупные капли, а затем и в струи. На высокую эффективность таких механизмов указывают результаты лабораторных опытов, при осуществлении которых жидкие углеводороды, диспергированные в водной среде, перемещались со скоростями, равными миллиметрам в час или метрам в год. Поэтому можно считать, что за геологическое время масштабы аккумуляции флюидов при участии сейсмических процессов будут велики.

Возможно, что существенный вклад природных сейсмических факторов в иницирование процессов аккумуляции газообразных углеводородов обусловлен, кроме того, уменьшением давлений насыщения растворенными газами жидкостей, подвергавшихся высокочастотной вибрации. Известно, что облучение ультразвуком жидкостей вызывает их интенсивную дегазацию, например выделение растворенных углеводородов из нефти [264], пропана из гептана [246]. Многократно наблюдалось также выделение растворенных газов при озвучивании водопроводной воды. Однако учитывая, что процессы такой дегазации обратимы, т. е. после прекращения воздействий выделившиеся газы снова растворяются в жидкой фазе, можно считать, что роль этих явлений в процессах накопления углеводородов пока не совсем ясна.

В заключение приблизительно оценим эффекты ускорения процессов накопления углеводородов при действии тектоно-сейсмических факторов на всех этапах их движения начиная с первичной миграции. Градиенты пластовых давлений между тонко- и грубодисперсными породами при действии тектонических напряжений могут различаться на два-три порядка, интенсивность выделения флюидов из глин при действии сейсмических процессов в результате разрушения жидких пленок возрастает в сотни раз. Следовательно, интенсивность первичной миграции углеводородов при действии тектоно-сейсмических процессов может увеличиваться в тысячи и десятки тысяч раз. Скорости латеральной миграции флюидов при действии сейсмических процессов могут возрасти в десятки, а тектонических — в сотни раз. Совместное действие тектоно-сейсмических процессов ускоряет процессы аккумуляции углеводородов в тысячи раз.

Таким образом, в период тектоно-сейсмической активизации скорости миграции и аккумуляции углеводородов скачкообразно возрастают на много порядков. Поэтому даже при сравнительно небольшой доле в геологическом времени периодов активизации их вклад в реализацию процессов перемещения и накопления углеводородов будет весомым, а возможно, и определяющим.

## НОВЫЕ МОДЕЛИ ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ КРИТЕРИИ ПОИСКОВ КРУПНЫХ ЗОН НЕФТЕГАЗОНАКОПЛЕНИЯ

При разработке возможных механизмов трансформации ископаемого ОВ под воздействием механической энергии сейсмических и тектонических процессов мы исходим из представлений об ископаемом органическом веществе как о природном пространственном полимере нерегулярного строения (геополимер). По современным представлениям ископаемое ОВ (уголь, рассеянные формы ОВ) — это сложная система высокомолекулярных веществ, для макромолекулы которых характерно присутствие конденсированных ядер ароматической и гидроароматической природы, алифатических и алициклических фрагментов, функциональных групп различной природы. Вся система стабилизирована межмолекулярным взаимодействием, в котором активная роль принадлежит жестким водородным связям, образующимся за счет карбонильных групп, эфирного кислорода и гидроксильных.

В отличие от синтетических полимерных материалов геополимеры тесно связаны с минеральной частью пород ионогенными, гомеополлярными, гетерополлярными и водородными связями, образуя с ней органо-минеральные комплексы. Поэтому при обосновании возможных механизмов механодеструкции ОВ необходимо учитывать эту особенность геополимеров и рассматривать влияние механических полей как на органическую, так и на минеральную часть пород.

В связи с этим возникает необходимость прежде всего рассмотреть вопросы, связанные с влиянием механических воздействий на твердые тела кристаллического строения, которыми представлена, по существу, вся неорганическая часть пород.

### 5.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ГОРНЫХ ПОРОД

Деформирование горных пород под действием тектоно-сейсмических процессов приводит к формированию внутриобъемных напряжений, релаксация которых вызывает упругую и пластическую деформацию зерен, их смещение относительно друг друга. При

этом происходят пластические деформации приповерхностных участков, в которых сосредоточены наибольшие сдвиговые напряжения, и удаление верхнего слоя вещества с их поверхности. При действии напряжений, превышающих предел прочности, происходит раскалывание зерен. Указанные факторы вызывают формирование внутриобъемных дефектов и свежих поверхностей, которые можно считать протяженными дефектами. В окрестностях дефектов химические связи или разорваны, или деформированы. Вследствие этого энтальпия вещества при постоянной температуре здесь выше, чем на более удаленных от дефектов участках. Величина приращения свободной энергии ( $\Delta G$ ) в этих случаях близка по значениям к величинам избыточной энтальпии ( $\Delta H$ ), поскольку изменение энтропии ( $\Delta S$ ) при формировании активных центров в твердых телах незначительно [161, 269]. Такой механизм приращения свободной энергии (механохимическая активация) более эффективен, чем нагревание, сопровождающееся возрастанием энтропии системы.

Дефекты, формирующиеся при деформации и смещении зерен горных пород, могут быть точечными (вакансии и межузельные атомы) и линейными (дислокации и твердые поверхности [270]). Вклад вакансий в общую сумму избыточной свободной энергии, появляющейся при формировании дефектов, незначителен [269]. Формирование дислокаций связано с образованием дополнительных атомных плоскостей в стабильной кристаллической решетке, что вызывает появление в ней напряжений, приводящих к ее дестабилизации. Установлено [161], что образование дислокаций в твердых телах с металлической, ионной, ковалентной и другими типами связей начинается при деформациях, превышающих  $10^{-9}$ . С возрастанием напряжений и величин деформаций число образующихся дислокаций увеличивается. Их предельное количество достигается при пластических деформациях и составляет  $(0,5-1,0) \times 10^{12}$  дисл/см<sup>3</sup>.

Учитывая, что объем одной дислокации равен  $10^{-15}$  см<sup>3</sup>, что их число в умеренно деформированных образцах составляет  $10^{11}$  в 1 см<sup>3</sup> и что приращение свободной энергии при деформировании твердых тел (например, металлов)  $10-100$  Дж·моль<sup>-1</sup> и более, можно оценить величину избытка свободной энергии в окрестностях одной дислокации. Принимая долю объема твердого тела, занятого дислокациями, равной  $10^{-4}$ , избыток свободной энергии, связанный с появлением дислокаций, равным  $10$  Дж·моль<sup>-1</sup>, получаем минимальный избыток свободной энергии в пределах дислокаций равным  $10^5$  Дж на моль дислоцированного вещества или примерно  $24$  ккал·моль<sup>-1</sup>. Такая величина получена при условии, что все количество приращенной свободной энергии обусловлено образованием дислокаций.

Сформировавшиеся в объеме твердого тела дислокации мигрируют к его поверхности [271]. Существует несколько типов граничных поверхностей, различающихся по величинам избыточной свободной энергии: твердое тело — газ, твердое тело — жидкость и

межзеренная, образующаяся между двумя разориентированными кристаллами [269]. Максимальные величины избыточной свободной энергии имеют чистые поверхности в вакууме. Значения поверхностной энергии у природных минералов, контактирующих с газом, изменяются от нескольких сотен эрг/см<sup>2</sup> (например, у CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O — 370 эрг/см<sup>2</sup>) до 1000 у кварца и 2500 — у CaF<sub>2</sub> [272, 273]. Сорбция примесей понижает поверхностную энергию, и тем сильнее, чем выше энергия взаимодействия сорбированных молекул с поверхностью. В горных породах поверхности минералов покрыты пленками воды. Смачивание водой снижает величины поверхностной энергии примерно в 2 раза [273]. Поэтому в природных условиях значения поверхностной энергии у большей части минералов можно считать равными 400—800 эрг/см<sup>2</sup>.

Если принять значение поверхностной энергии равной 400 эрг/см<sup>2</sup>, толщину слоя вещества, обладающего избыточной энергией —  $3 \cdot 10^{-8}$  см (3, Å), его молярный объем — 30 см<sup>3</sup>, то поверхностная энергия в расчете на моль вещества составит  $\frac{30 \text{ см}^3/\text{моль} \cdot 400 \text{ эрг}}{3 \cdot 10^{-8} \text{ см} \cdot \text{см}^2} = 4 \cdot 10^{11} \text{ эрг/моль} = 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . В пределах поверхности избыточная энергия распределена неравномерно: основная ее часть сосредоточена в вершинах и гранях ребер, где плотность ее по сравнению с поверхностью возрастает в 10 раз и более. При хорошем контакте двух твердых поверхностей значения поверхностной энергии уменьшаются примерно в 3 раза [269] по сравнению с ее величинами для свободной поверхности. В то же время на стыках трех и четырех зерен значения поверхностной энергии возрастают в несколько раз [274]. Высокими плотностями избыточной свободной энергии обладают участки выхода объемных дефектов на поверхность (вакансии, дислокации и др.). Величины приращения свободной энергии в этих местах будут более высокими, чем в окрестностях дефектов, находящихся в объеме, вследствие прибавления избыточной свободной энергии самой поверхности.

Из сказанного выше следует очень важный вывод о том, что даже при слабом упругом деформировании горных пород, равном  $10^{-9}$ , что на несколько порядков меньше, чем при тектоно-сейсмической активации пород, формируются активные центры с величинами избыточной свободной энергии, превышающими на десятки и даже сотни кДж·моль<sup>-1</sup> ее фоновые значения. Интенсификация механического активирования пород увеличивает число активных центров, но мало изменяет величины избыточной свободной энергии в каждом из них.

Под воздействием механических полей в горных породах, в силу их дисперсности, возможна аккумуляция значительно большего количества дефектов (дислокации, поверхности и т. д.), чем в монокристаллах. Если в деформируемых монокристаллах максимальное число дислокаций может составить  $10^{12}$  на см<sup>3</sup> [161], то в тонко-

дисперсных системах их число может достигать  $10^{21}$  дисл/см<sup>3</sup> [275], а величина поверхности в таких системах может быть равной сотням м<sup>2</sup>/см<sup>2</sup>. В связи с этим в деформированных породах избыток свободной энергии может быть достаточно высоким.

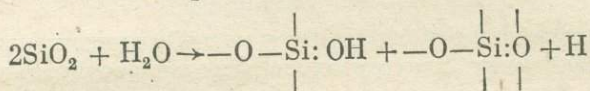
Из химической термодинамики известно, что при изменении величины свободной энергии исходных или конечных продуктов на 40—80 кДж · моль<sup>-1</sup> изменяется направление химических реакций. Например, при низких температурах системы химические реакции будут протекать с образованием малоэнергоемких (низкотемпературных) продуктов. Увеличение свободной энергии такой системы путем механической активации на 40—80 кДж · моль<sup>-1</sup> сместит равновесие без изменения температуры в сторону образования высокотемпературных продуктов. Следовательно, в условиях механической активации твердых веществ (тонкий помол, трибопроцессы, деформирование со сдвигом и др.) возможно реализация при низких температурах (ниже 100°C) таких химических реакций, которые без активации протекают при высоких температурах (500—1000°C и выше). В настоящее время накоплен большой фактический материал, подтверждающий это положение [276—281]. Физико-химические эффекты, возникающие под влиянием механических полей, соответствуют тем, которые достигаются при нагревании системы до нескольких сотен градусов по шкале Цельсия. Этот вывод позволяет обосновать положение о возможности протекания реакций, требующих высоких температур, в низкотемпературных условиях осадочных толщ.

Механическое разрушение и деформирование гомеоплярных кристаллов, или аморфных веществ, связано с разрывом химических связей и образованием парамагнитных центров (ПМЦ), которые обнаружены и при разрушении твердых тел с жесткой трехмерной сеткой связей [282—283]. Подобные явления происходят при переходе от кристаллического к аморфному состоянию вещества в процессе механического активирования. При этом, например, в кварце разрывается одна из 5000 связей —O—Si— [284]. При попереч-

ном изломе плоских сеток слоистых структур краевые атомы, расположенные в приповерхностном слое толщиной в  $4 \cdot 10^{-6}$  см, могут рассматриваться в качестве радикалов. По такому механизму образуются свободные радикалы в графите [283].

При механической активации карбонатов также возможно образование свободных радикалов и возникновения ПМЦ. Структура наиболее распространенного в природе представителя этого класса веществ — кальцита — может рассматриваться как комплекс-радикал, в котором макрокомплекс образует сетка атомов кальция, находящихся в узлах кристаллической решетки и расположенных в параллельных плоскостях, между которыми находятся радикалы  $\text{CO}_3^{2-}$ . Каждая группа  $\text{CO}_3^{2-}$  образует с двумя ионами кальция ионные связи [285]. При механических воздействиях в первую очередь бу-

дут рваться связи комплекс-радикал, т. е. —Ca—CO<sub>3</sub>—Ca—. На первом этапе превращений при разрыве одной связи будут образовываться ионы CO<sub>3</sub><sup>-1</sup> и (CaCO<sub>3</sub>)·Ca<sup>+1</sup>. Если механическая активация минералов происходит в водной среде, образовавшиеся катионы будут присоединять кислород, восстанавливая воду до водорода, а анионы — группу OH<sup>-</sup>. Такие реакции, например, при активации SiO<sub>2</sub>, протекают по схеме [284—286]:



Реакции присоединения кислорода к иону металла при механическом активировании окислов приводят к образованию перекисей и гидроперекисей.

Если механическому активированию подвергаются соли (например, угольной или кремниевой кислот), образуются соли пероксокислот. Например, щелочные и щелочно-земельные металлы образуют средние соли пероксомоноугольной кислоты M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и MCO<sub>3</sub> (где M — Na, K, Li, Ca, Se, Ba) [287, 288]. Известна надкремниевая кислота H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, или SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [289], и соли пероксокислот, например CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, и т. д. Перекисные группы на поверхности механически активированного кварца установлены прямыми определениями [289, 290]. При нагревании перекисные соединения разлагаются с выделением кислорода. Например, соли пероксомоноугольной кислоты разлагаются с выделением кислорода при температурах 45—80°C [288].

Образование перекисных соединений (радикалов O<sub>2</sub><sup>-</sup>) при механической обработке в водной среде каолинита и лепидолита подтверждено методом ЭПР [291]. Есть сообщение о внедрении кислорода в решетку механически активированной окиси меди [284].

Таким образом, схема физико-химических процессов, вызванных механической активацией в водной среде соединений с ионной и ковалентной связями, к которым относятся практически все компоненты горных пород, включает разрыв связей металл — неметалл, приводящий к образованию закисных форм или нейтральных атомов металлов и реакцию этих атомов с водой или с другими кислородсодержащими соединениями (например, с CO<sub>2</sub>). В результате таких реакций связывается кислород и образуются восстановленные формы H<sup>·</sup>, H<sub>2</sub>, CO и др. и, кроме того, образуются перекисные соединения в твердой матрице исходного вещества.

В природных условиях гидрофильные поверхности неорганических компонентов пород всегда покрыты пленками воды, поэтому вновь образующиеся радикалы будут прежде всего реагировать с водой с выделением водорода. На ранних стадиях процесс идет с образованием атомарного водорода (водородных радикалов H<sup>·</sup>). Повышение температуры и прекращение механического активирования приводит к разложению перекисей с выделением кислорода.

При реализации приведенной схемы фактически осуществляется обратимый процесс: механически активированное вещество захватывает кислород, а затем возвращается в исходное состояние, выделяя его. Механическая энергия, затраченная на разрыв химических связей в твердом теле, используется на инициирование процессов восстановления (например, на разложение воды при низких температурах на  $H$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  и на восстановление  $CO_2$  в  $CO$  и, возможно, в  $C$ ).

При интенсивных механических воздействиях, например в планетарных мельницах, могут реализовываться необратимые процессы разложения сложных неорганических веществ на более простые (например, на окислы) [292].

Дж. Крамер впервые обнаружил [293], что механически активированные твердые тела в широком интервале температур, начиная с комнатных, испускают электроны. Такие процессы впоследствии были названы эмиссией электронов и широко исследовались [294, 295 и др.]. Энергия эмитируемых электронов составляет от 1 эВ (экзоэлектроны) до десятков кэВ (электроны высоких энергий).

Эмиссия электронов наблюдается при разрыве адгезионных контактов [296], в частности между зернами горной породы при их смещении в процессе деформаций, при сорбции и десорбции жидкостей и газов на механически активированных твердых поверхностях, при разрушении двойного электрического слоя и т. д. [297].

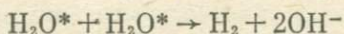
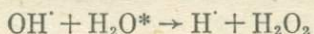
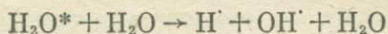
Все перечисленные процессы, вызывающие эмиссию электронов, реализуются как при сильных, так и при слабых деформациях горных пород в процессе образования и рекомбинации дефектов в структуре минералов. Явление генерирования носителей электрического тока — электронов и ионов — при слабом упругом деформировании горных пород, обусловленном прохождением сейсмоволн, доказано многочисленными экспериментами [298], хотя интенсивность механических воздействий на образцы в лабораторных условиях была на много порядков ниже максимальных значений, достигаемых в природных условиях.

Явление эмиссии электронов высоких уровней энергии обнаружено недавно в процессе тонкого диспергирования углей в вакууме [299, 300]. При этом было установлено, что величина потока электронов зависит от стадии метаморфизма углей, т. е. от их химических и физических свойств. Максимальная эмиссия электронов наблюдалась на средних стадиях метаморфизма углей.

Эмитированные электроны в водной среде взаимодействуют с молекулами воды и образуют гидратированные электроны  $e_{aq}^-$  [301]. Свободная энергия таких электронов ( $\Delta E$ ) равна  $267,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и соответствует стандартному электрохимическому потенциалу  $E^0 = -2,77 \text{ В}$ , который на  $0,67 \text{ В}$  отрицательнее, чем потенциал атома водорода. В ряду восстановителей гидратированный электрон находится между натрием и лантаном и является более мощным восстановителем, чем  $H$ . Вступая в реакции, гидратированные электроны реагируют с переносом электрона от занимаемого им места к вакансии в молекуле акцептора вне зависимости от ее заряда.

Маловероятно, чтобы молекула акцептора имела вакансию для электрона в основном состоянии, поэтому в качестве первичных продуктов реакций с участием  $e_{aq}^-$  появляются возбужденные молекулы, легко вступающие в химические реакции.

При эмиссии электронов компонентами горных пород их акцепторами будут прежде всего молекулы воды, образующие среду, контактирующую с минералами. С участием возникающих при этом гидратированных электронов (обозначим их  $H_2O^*$ ) возможны реакции, протекающие с образованием атомарного водорода [301, 302]:



Приведенная модель отвечает представлениям, развитым П. А. Тиссенем [303], который считает, что одной из стадий практически всех механохимических реакций, протекающих с участием твердых тел, является образование низкотемпературной плазмы — потока электронов.

## 5.2. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ИСКОПАЕМОГО ОБ И РОЛЬ ТЕКТОНО-СЕЙСМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В ИХ РЕАЛИЗАЦИИ

Одним из возможных механизмов преобразования ОБ и генерации углеводородов является образование в поверхностных слоях и в пределах дефектов структуры свободных радикалов.

Установлено, что термическое разложение подавляющего большинства твердых веществ локализовано на поверхности зерен (кристаллов) и в окрестностях внутриобъемных дефектов [304]. Таким же образом осуществляется крекинг высокомолекулярных органических соединений [305 и др.], к которым относится ископаемое ОБ. Локализация реакций деструкции таких соединений на поверхностях и в окрестностях дефектов обусловлена термодинамическими особенностями 5 прилегающих к ним атомных (или молекулярных) слоев вещества. В отличие от внутриобъемных участков твердого тела силы, действующие на атомы, молекулы и другие частицы, находящиеся на поверхности тела и в пределах дефектов, не уравновешены, и их равнодействующая не равна нулю. Значительная доля химических связей этих частиц разорвана, т. е. в слоях, прилегающих к поверхностям, образуются органические радикалы, и, кроме того, здесь существуют более благоприятные, чем в объеме, условия для их образования. Нескомпенсированное действие сосед-

них частиц приводит к деформации приповерхностных, в том числе и прилегающих к дефектам, молекул и ионов, что уменьшает прочность их внутримолекулярных связей [304]. Такое деформирующее действие может быть очень сильным и существенно снижать энергию разрыва химических связей. Например, энергия отрыва группы  $\text{CH}_3$  от бензольного кольца, находящегося в матрице, составляет  $364 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , энергия отрыва этой же группы от бензольного кольца, находящегося в виде радикала, составляет всего  $88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [305]. Таким образом, энергия межатомных связей в молекулах, находящихся в приповерхностных слоях вещества и в слоях вещества, прилегающих к дефектам, в несколько раз меньше, чем в объеме, что обуславливает возможность протекания здесь реакций деструкции (крекинга) и образования радикалов при температурах, недостаточных для разрыва внутриобъемных связей.

Повышенная реакционная способность частиц, находящихся в поверхностном слое, в том числе в окрестностях дислокаций, обуславливает возможность отрыва концевых групп (*изо*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{CH}_3$  и др.) с энергиями связи равными  $73,3\text{--}87,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [305] при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ . Рекомбинация этих радикалов протекает с достаточно высокими скоростями [306] и приводит к синтезу широкой гаммы как предельных, так и непредельных углеводородов.

Снижение концентраций концевых групп на приповерхностных и дефектных участках матрицы ОВ вызывает их диффузионное перемещение из объема, что стимулирует продолжение процесса нефтеобразования.

Возможность реализации таких механизмов подтверждена многочисленными экспериментальными исследованиями, в которых при контактировании тонко измельченных углей различных марок с водой при температурах ниже  $70^\circ\text{C}$  происходило выделение больших количеств газообразных углеводородов [124]. Эти факты можно объяснить не только десорбцией углеводородов с поверхности ОВ, но и их новообразованием в присутствии воды, выполняющей роль не только десорбента, но и реагента, участвующего в реакциях синтеза углеводородов (донор водорода).

Воздействие механических полей ускоряет преобразование ископаемого ОВ по описанному механизму в результате увеличения в макроструктуре ОВ дефектов и создания новых дополнительных поверхностей, на которых происходит образование дополнительных количеств свободных радикалов.

Рассмотренные физико-химические процессы, протекающие за счет избыточной свободной энергии, замедляются и затухают во времени в результате сорбции на поверхностях и в пределах дефектов новообразованных продуктов. Их накопление понижает избыточную энергию на величину, значение которой можно вычислить, используя выражение [269]:

$$d\sigma = \Gamma d \ln \alpha, \quad (5.1)$$

где  $\Gamma$  — избыток новообразованного компонента в пределах дефектов;  $\alpha$  — активность этого компонента.

Следовательно, чем выше концентрация продуктов реакций на поверхности и в пределах объемных дефектов ( $\Gamma$ ), чем больше энергия их взаимодействия с веществом матрицы ( $\alpha$ ), тем более сильное тормозящее действие они оказывают. Поэтому для интенсификации процессов генерирования радикалов на поверхности и в объеме ОВ необходимо удалять новообразованные продукты из зоны реакции, не допуская их сорбции на поверхностях. На определяющее значение этого фактора в кинетике твердофазных реакций указывают многочисленные результаты экспериментальных исследований [304].

Из этого следует, что интенсивность процессов генерации радикалов определяется и скоростью удаления новообразованных углеводородов с поверхностей ОВ, в том числе с поверхностей дефектов, и факторами, которые ее контролируют. К числу таких факторов относится растворение углеводородов в поровых водах и последующий их вынос в растворах, миграция жидких углеводородов в виде пленок на разделах фаз свободной и связанной воды и другие факторы, обуславливающие процессы первичной миграции нефтяных компонентов. При отсутствии благоприятных условий для первичной миграции процессы генерации свободных радикалов и нефтегазообразования затухают во времени и нефтегазогенерирующий потенциал ОВ не будет реализован полностью.

Особенности преобразования ОВ при удалении с его поверхности новообразованных продуктов путем непрерывной циркуляции воды через образец изучались нами в лабораторных условиях [148] на выполненной из стекла установке, схема которой приведена на рис. 45.

Образец, представленный смесью 0,2 мм фракций гумусового угля ПК<sub>3</sub> (Б<sub>3</sub>) градации катагенеза (73,54% С и 7,08% Н) и кварц-полевошпатового песка, взятых в весовом соотношении 1:4, непрерывно промывался минерализованной водой (модель морской воды с рН = 7,95).

Образец закладывался в колено, нагреваемое до 40—60°C (опыт 1-А) и до 60—70°C (опыт 2-А), другое колено охлаждалось до 5—7°C. В установке за счет разности плотностей происходила круговая циркуляция воды. Опыты проводились в течение 1,5 мес. Выделяющийся в течение этого времени газ периодически отбирался и анализировался.

После завершения эксперимента 2-А был проанализирован исходный образец, взятый в опыт (25-1); циркулировавшая в установке вода, ватный тампон (из стекловаты, экстрагированной спирто-бензолом), стеклянные шарики, ограничивающие сверху смесь песка и угля, и ее верхняя часть, объединенные в образец 25-2, а также оставшая часть угленесчаной смеси, составившая образец 25-3. Из всех трех образцов путем холодной экстракции *n*-гексаном были выделены растворимые компоненты.

В гексановых экстрактах методом газожидкостной хроматографии идентифицированы *n*-алканы от С<sub>8</sub> до С<sub>34</sub> и изопреноидные углеводороды *i*-C<sub>16</sub>-*i*-C<sub>20</sub>. Распределение *n*-алканов по числу угле-

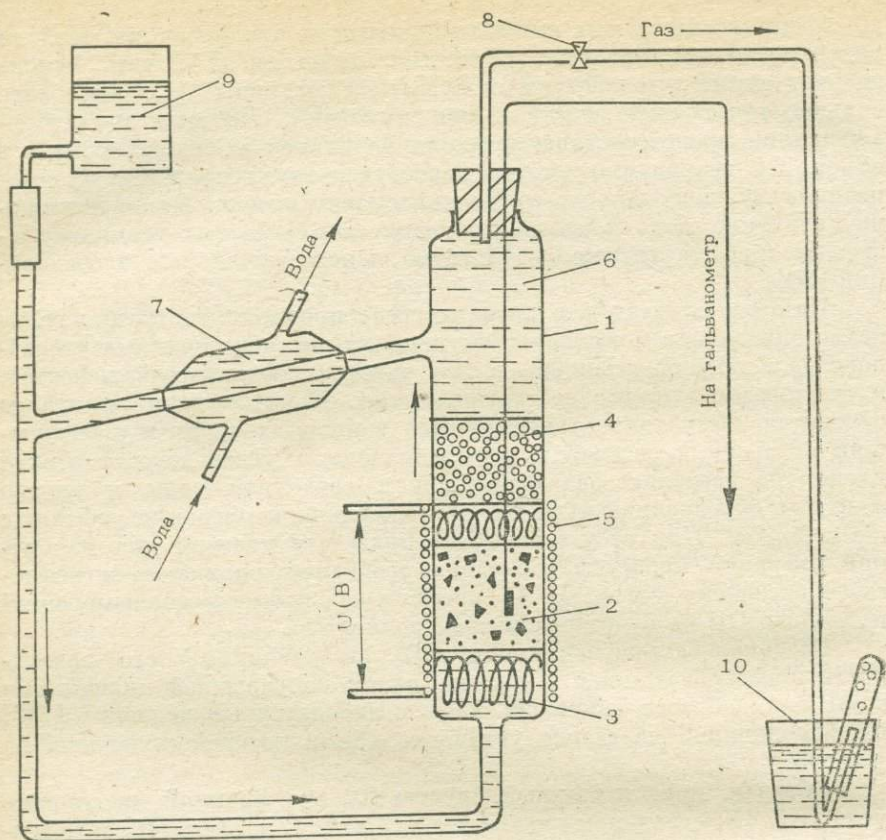


Рис. 45. Схема установки для изучения процессов преобразования ископаемого ОВ при циркуляции порошков флюидов.

1 — корпус нагреваемого колена; 2 — образец дисперсного угля с песком; 3 — фильтр из стекловаты; 4 — пористая среда из стеклянных шариков; 5 — спираль электронагревателя; 6 — циркулирующая вода; 7 — водяной холодильник; 8 — запорный кран; 9 — сосуд с подпирющей жидкостью; 10 — устройство для отбора газа.

родных атомов в молекуле (рис. 46) свидетельствует об увеличении в экспериментальном образце по сравнению с исходным доли легких углеводородов. Максимумы на кривых распределения смещены на молекулы  $C_8-C_{12}$ . Процентное содержание этих углеводородов в составе *n*-алканов растет от 4,4% (исх. образец 25-1) до 8,3 в образце 25-2 и до 22,6 в образце 25-3. В такой же последовательности уменьшается величина коэффициента нечетности (нч/ч), рассчитанного как по всему ряду идентифицированных *n*-алканов (2,19; 1,46 и 1,10), так и по высокомолекулярным алканам  $C_{19}-C_{20}$  (2,75; 1,45 и 1,51). В составе изопреноидных углеводородов растет содержание пристана (отношение  $i-19/i-20$  увеличивается от 4,6 до 14,0 и 18,0). Все эти данные свидетельствуют об интенсивном преобразовании органического вещества угля в условиях эксперимента.



Рис. 46. Состав *n*-алканов, экстрагированных гексаном из смеси измельченного бурого угля с песком.

25-1 — исходный образец; образцы, нагретые до 60—70°C при непрерывной циркуляции воды снизу вверх: 25-2 — верхняя часть образца, 25-3 — нижняя часть образца.

В выделившемся газе содержатся углеводороды  $C_1$ — $C_5$  (табл. 90), заметные количества (от единиц до десятых долей процента), обнаружены непредельные углеводороды (пропилен и бутены), присутствие которых в газе прямо указывает на радикальный механизм образования углеводородов. Непрерывная генерация радикалов в течение длительного времени при температурах 40—70°C стала возможной в результате удаления при циркуляции воды новообразованных веществ с поверхности ОВ.

Эксперименты, подтверждающие реализацию механизмов образования углеводородов на поверхностях ОВ, выполнены группой ученых под руководством А. М. Акрамходжаева [307] и Еременко Н. А. [308]. Ими показано, что ОВ, проэкстрагированное органическими растворителями и лишенное по существующим представлениям жидких и газообразных углеводородов, при последующем нагревании в вакууме выделяет и те и другие. Максимальные скорости выделения углеводородов наблюдаются примерно при температурах 100 и 300°C. Наличие первого максимума обусловлено десорбцией с поверхности ОВ наиболее тяжелых газообразных углеводородов, что приводит (в соответствии с описанной выше моделью) к резкому ускорению поверхностных реакций. Появление второго максимума обусловлено деструкцией ОВ за счет отщепления периферийных групп от макромолекулы и, кроме того, протеканием на поверхности ОВ реакций по качественно новому механизму, который приводит к разрыву связей в бензольных кольцах, обладающих в поверхностных слоях пониженными энергиями. Этот процесс приводит к увеличению выхода жидких продуктов.

К выводу об отсутствии процессов деструкции в интервале температур 20—250°C пришли исследователи, изучавшие превращения функциональных групп при термической деструкции бурого угля [309]. Выделение газов до 250°C ими объясняется физической десорбцией последних с поверхности угля, поскольку в этих темпе-

Т а б л и ц а 90. Состав газов, выделившихся из смесей угля с песком при

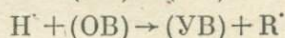
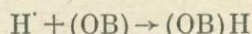
| Серия, температура опыта, °С | Номер пробы | Дата отбора | Состав газа, об. % |                               |                               |  |                                  |                                  |
|------------------------------|-------------|-------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|
|                              |             |             | CH <sub>4</sub>    | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> <sup>*</sup> | i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> |
| 2-А,<br>60—70°               | 1           | 22.03.82    | 3,682              | 0,521                         | 0,163                         | 1,280                                      | 3,558                            | 0,347                            |
|                              | 2           | 24.03.82    | 29,974             | 3,429                         | 0,990                         | 1,361                                      | 2,334                            | 0,212                            |
|                              | 3           | 26.03.82    | 0,830              | 0,210                         | 0,059                         | 0,062                                      | 0,305                            | Отс.                             |
|                              | 4           | 30.03.82    | 2,147              | 0,836                         | 0,687                         | 0,493                                      | Отс.                             | 0,989                            |
|                              | 5           | 30.03.82    | 1,001              | 0,668                         | 0,836                         | 0,087                                      | »                                | 0,130                            |
|                              | 6           | 05.04.82    | 2,334              | 0,475                         | 0,174                         | 0,351                                      | 0,154                            | 0,413                            |
| 1-А,<br>40—60°               | 1           | 20.05.82    | 2,128              | 0,679                         | Отс.                          | 0,790                                      | 0,081                            | 1,236                            |
|                              | 2           | 01.06.82    | 1,963              | 0,834                         | »                             | 1,418                                      | 0,089                            | 0,756                            |
|                              | 3           | 30.06.82    | 1,610              | 0,571                         | Сл.                           | 0,558                                      | 0,353                            | 0,452                            |

\*) C<sub>3</sub>H<sub>14</sub> — 1,205%.

ратурных условиях в угле не наблюдалось изменений в содержании функциональных групп и в количестве парамагнитных центров.

Приведенные результаты свидетельствуют, что при нагревании ОВ до 250—300°С роль температуры сводится не к ускорению реакций деструкции за счет разрыва связей внутри матрицы ОВ, а преимущественно к ускорению десорбции углеводородов с поверхности и интенсификации процессов переноса (увеличению коэффициентов диффузии углеводородных групп из объема к поверхности). Таким образом, в пределах дефектов, формирующихся в структуре ОВ при механических воздействиях (поверхности, дислокации, вакансии и др.), генерация свободных радикалов и их рекомбинация с образованием углеводородов возможны практически при любых температурах.

Реакции синтеза углеводородов возможны не только за счет рекомбинации свободных радикалов, образующихся в приповерхностных слоях органического вещества, но и при взаимодействии с ОВ атомарного водорода (H<sup>•</sup>), образующегося при взаимодействии механически активированных минеральных компонентов горных пород и эмитированных электронов с водой. При наличии в осадочных отложениях радикалов H<sup>•</sup> становятся термодинамически разрешенными запрещенные реакции генерации углеводородов (предельных и непредельных) из РОВ при низких температурах [83]. В этих условиях возможны реакции гидрирования органических соединений с образованием более восстановленных структур, в том числе углеводородов:



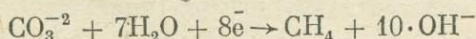
Все реакции с участием свободных радикалов протекают с высокими скоростями, которые эквивалентны нагреванию системы до высоких температур (до 1000°С). Такой эффект обусловлен сниже-

Состав газа, об. %

| бу-<br>тен-1 | транс-<br>бутен | цис-<br>бутен | 3-метил-<br>бутен-1 | i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> |
|--------------|-----------------|---------------|---------------------|----------------------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 0,752        | Отс.            | Отс.          | Отс.                | Отс.                             | 0,247          | 0,699           | 77,895         | 10,856         |
| 1,433        | »               | 1,988         | »                   | »                                | Отс.           | Отс.            | 48,440         | 9,839          |
| 0,327        | »               | Отс.          | »                   | »                                | He опр.        | He опр.         | 90,525         | 7,682          |
| Отс.         | »               | »             | 0,473               | 0,727                            | »              | »               | 81,908         | 11,740         |
| »            | »               | »             | Отс.                | Отс.                             | 0,058          | 5,129           | 85,182         | 6,909          |
| 0,603        | 0,590           | »             | »                   | »                                | He опр.        | 0,979           | 88,764         | 5,163          |
| 0,303        | Отс.            | »             | 0,117               | 0,462                            | 0,049          | 0,187           | 74,635         | 19,335         |
| 0,354        | »               | »             | Отс.                | 1,432*                           | 0,090          | 0,414           | 74,687         | 16,758         |
| 0,242        | Сл.             | Сл.           | Сл.                 | 0,472                            | 0,028          | 3,308           | 83,189         | 9,127          |

нием потенциального барьера (энергии активации) этих реакций на десятки кДж·моль<sup>-1</sup> вследствие участия в них свободных радикалов. Суммарная ЭДС электрохимической ячейки при участии H<sup>+</sup> составляет — 2,93 В. Практически при любых значениях pH в такой системе при низких температурах (25°C) может синтезироваться вся гамма углеводородов (рис. 47 [124]).

Очень интересной, на наш взгляд, является возможность синтеза углеводородов в механически активируемых горных породах из неорганических форм углерода (например, из CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) с участием эмитированных электронов, выполняющих в этих реакциях роль восстановителей. Образование углеводородов в такой системе может проходить по схеме [310]:



Стандартный электродный потенциал этой реакции равен — 0,24 В.

В рассмотренных выше возможных моделях преобразования ископаемого ОВ и синтеза углеводородов ведущая роль принадлежит механически активированным минеральным компонентам горных пород. Их роль в этих механизмах обусловлена не только активными поверхностями, образующимися под действием тектоно-сейсмических процессов, но и генерацией свободных неорганических радикалов и эмиссией электронов. Свободные и гидратированные электроны реагируют с водой с образованием атомарного водорода (H), который, будучи активным радикалом, легко взаимодействует с ископаемым ОВ с образованием более восстановленных соединений, в том числе углеводородов.

Не менее важный механизм трансформации ОВ и генерации углеводородов может быть реализован без участия минеральных компонентов пород при непосредственном воздействии механической энергии на структуру ископаемого ОВ.

По современным представлениям макромолекула ОВ углей (и рассеянного в породах ОВ) представляет собой природный полимер нерегулярного строения (геополимер), состоящий (в общем случае) из центральной части, в которую входят конденсированные ароматические ядра преимущественно анулярного строения, соединенные между собой, и с расположенными вокруг них гидроароматическими и нафтеновыми фрагментами различными связями (кислородными, сульфидными, дисульфидными, метиленовыми мостиками и др.). В макромолекуле присутствуют боковые заместители и функциональные группы различной природы. Структура углей стабилизирована межмолекулярным взаимодействием, в котором важная роль принадлежит водородным связям, образующимся за счет периферийных функциональных групп, и комплексообразованию между циклическими группировками.

Механизм преобразования такой структуры под воздействием механических полей можно представить аналогичным преобразованием полимеров, для которых выявлены основные закономерности механохимического превращения. Переход от полимеров регулярного строения к геополимерам, по-видимому, не связан с принципиальными изменениями механизма процесса, хотя механохимическое преобразование геополимеров, безусловно, имеет свои особенности.

Интенсивный процесс механодеструкции различных органических полимеров (карбо- и гетероцепных) происходит под действием различных механических полей, в том числе и при относительно небольших многократных деформациях, и протекает с образованием свободных радикалов и с уменьшением молекулярной массы полимеров [311, 312 и др.].

Экспериментальные исследования показали, что под воздействием интенсивных механических полей (вибропомол) органическое вещество углей преобразуется подобно полимерам с образованием свободных радикалов [123, 130, 313—315 и др.]. Можно предположить, что в этих условиях происходит прежде всего разрушение межмолекулярных невалентных связей в структуре углей [132], в результате чего стабильность системы нарушается, что облегчает дальнейшие деструктивные превращения. В макромолекуле угля происходит разрыв валентных связей различных типов (C—O—C, C—O, C—C, C—H) [131—133, 135], в том числе в ароматическом ядре [133]. Процесс сопровождается выделением газа, в котором содержатся предельные (до 3%) и непредельные углеводороды. В углях снижается содержание углерода, увеличивается количество функциональных кислородных групп, при снижении содержания кислорода, входящего во внутреннюю структуру макромолекулы в виде простых и сложноэфирных связей [130—132], снижается содержание алифатических  $\text{CH}_2$  групп и длина алифатических цепочек, снижается количество конденсированных ароматических структур. Процесс идет по пути окислительной механодеструкции [131—133]. Деструкция приводит к уменьшению молекулярной массы макромолекул, что было установлено при вибропомоле гуминовых кислот, выделенных из бурого и тощего углей [135].

Существует деформационный предел, при котором скорость деструкции макромолекул полимеров уменьшается до нуля [311]. Минимальная энергия деформации, при которой возможен разрыв химических связей, определяется выражением

$$I_{\min} \approx (\alpha_0 \cdot f_0)^2 \approx A \approx \sigma^2/2E,$$

где  $\alpha_0$  и  $f_0$  — минимальные величины амплитуды деформаций и частоты;  $A$  — работа деформации до разрушения;  $\sigma$  — разрушающее напряжение;  $E$  — модуль упругости полимера. Минимальная энергия деформации определяется механическими характеристиками материала и находится в обратной зависимости от его модуля упругости. Это подтверждается результатами экспериментальных исследований [311], приведенных ниже:

| Полимер             | $I_{\min}$ , м <sup>2</sup> /с <sup>2</sup> | $E$ , Н/м <sup>2</sup> |
|---------------------|---|------------------------|
| Полистирол          | $3,2 \cdot 10^{-4}$                         | $4 \cdot 10^9$         |
| Полиметилметакрилат | $40,0 \cdot 10^{-4}$                        | $2,7 \cdot 10^9$       |
| Поливинилацетат     | $100,0 \cdot 10^{-4}$                       | $1,5 \cdot 10^9$       |

Величины модуля упругости углей [316] (и других разновидностей ископаемого ОВ) составляют  $(3,7 \div 8,00) \cdot 10^9$  Н/м<sup>2</sup>. Учитывая данные, представленные выше, можно полагать, что значения  $I_{\min}$ , при которых возможна деструкция ископаемого ОВ и образование свободных радикалов, находятся в пределах  $(3,0 \div 0,3) \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>.

Из сказанного следует, что высокометаморфизованные угли с высокими значениями модулей упругости будут подвергаться механохимическому крекингу значительно легче, чем слабо преобразованные, и процесс будет протекать по аналогии с механокрекингом застеклованных полимеров. В этом случае механокрекинг приводит преимущественно к измельчению материала. Макрочастицы разрушаются как хрупкие тела путем развития микротрещин по направлениям, наиболее ослабленным различными дефектами, по плоскостям раскола частиц, по поверхностям, возникающим при измельчении, не затрагивая существенно объема измельчаемых частиц. Такой процесс имеет место до определенного размера частиц, соответствующего размерам механически устойчивых надмолекулярных образований, хотя возникающие на поверхности свободные радикалы, вернее, соответствующие им неспаренные электроны в этих условиях могут мигрировать и концентрироваться в объеме. Следовательно, деструкция ограничивается пределом степени дисперсности, которая достигается при измельчении в данных условиях. Скорость деформации или частота механического воздействия в этом случае влияет на интенсивность механокрекинга через увеличение скорости диспергирования. При переходе за критическую величину параметра  $I_{\min}$  интенсивность генерации радикалов прямо пропорциональна квадрату частоты деформации.

Трансформация ископаемого ОВ с образованием свободных макрорадикалов происходит не только при тонком его измельчении в интенсивных механических полях, но и при воздействии на него

слабых упругих деформаций, близких по своим параметрам природным сейсмоволнам. Это доказано результатами экспериментов, приведенными в главе 2. В этих опытах помимо косвенных доказательств, свидетельствующих о разрыве валентных связей в макромолекуле ОВ (отрыв периферийных функциональных групп, потеря кислорода, входящего в структуру ОВ в виде мостиковых связей, отщепление алифатических цепочек и т. д.), приводятся данные по увеличению количества парамагнитных центров в образцах, подвергавшихся воздействию упругих деформаций, по сравнению с контрольными образцами (например, в опытах 5-й серии количество ПМЦ возросло с  $13,7 \cdot 10^{17}$  до  $10,8 \cdot 10^{18}/г$ ).

Глубокие превращения структуры высокомолекулярного вещества при действии любой механической энергии обусловлены деформацией макромолекул с изменением конформации молекулярных цепей, межатомных и межмолекулярных расстояний. Эти изменения сопровождаются ослаблением внутри- и межмолекулярных связей и соответствующим увеличением свободной энергии вещества [317]. Деформационные искажения электронных оболочек (изменение межатомных расстояний, валентных узлов и т. п.) приводят к снижению энергетического барьера реакций. Под воздействием переменных механических полей происходит, кроме того, колебательное возбуждение химических связей, энергия которого распределяется по связям неравномерно, что приводит к возникновению неравновесных состояний связей в молекулах.

Эта модель о неравновесно-возбужденных состояниях, разработанная для объяснения природы механохимических процессов П. Ю. Бутягиным [318], позволяет обосновать возможность преобразования ОВ осадочных пород при действии слабых упругих деформаций, возникающих в момент прохождения сейсмической волны. Даже в тех случаях, когда подаваемая энергия будет недостаточной для разрыва наиболее слабых валентных связей, возникновение в структуре ОВ критических напряжений способно вызвать химические превращения, в том числе разрывы химических связей с образованием свободных радикалов. В этом состоит одна из особенностей механохимических превращений: они могут происходить при невысоком среднем уровне упругой энергии в единице объема вещества. Трансформация упругой энергии в химическую и способность ее в связи с этим концентрироваться в структуре вещества увеличивает вероятность механокрекинга — нетепловой деструкции химических связей.

Такой механизм деструкции возможен в том случае, если величина деформации ОВ в момент прохождения упругой волны будет не менее предельной величины, равной  $10^{-9}$  [164]. В природных условиях примерная величина напряжений на контактах горных пород может быть оценена исходя из уравнения (2.4). Если принять для верхних горизонтов осадочных толщ отношение  $D/d = 10$ ,  $P_{\text{эф}} = 1,0$  МПа, что соответствует глубине погружения примерно на 100 м, то величина давления на контактах зерен  $P_1 = 50$  МПа. В этих условиях сейсмическая волна вызовет приращение давления

на контактах зерен, равное  $P_0 \approx P_1 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-4}$  МПа. Если принять коэффициент сжимаемости ОВ равным  $5 \cdot 10^{-5}$  МПа<sup>-1</sup>, величина деформаций в импульсе (в момент прохождения упругой волны) составит  $5 \cdot 10^{-5} \times 5 \cdot 10^{-4} \approx 25 \cdot 10^{-9}$ . При таких деформациях возможен разрыв химических связей в структуре ОВ. Приведенный расчет свидетельствует о возможности механохимической трансформации ископаемого ОВ, начиная с верхних горизонтов осадочного чехла.

В отличие от процессов механодеструкции ОВ, которая происходит в интенсивных механических полях, при слабых упругих деформациях процесс преобразования не сопровождается диспергированием вещества и протекает в направлении дальнейшей конденсации структуры керогена с образованием более упорядоченных высокомолекулярных систем. Такое различие в направлении процессов трансформации ОВ в зависимости от интенсивности прилагаемых механических полей связано, по-видимому, с изменением соотношения скоростей отдельных стадий процесса — скорости возникновения свободных радикалов и скорости их дальнейшей рекомбинации. От скоростей этих стадий зависит, в свою очередь, общая скорость процесса и характер образующихся продуктов.

### 5.3. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОН НЕФТЕГАЗОНАКОПЛЕНИЯ И ИХ ПРИЗНАКИ

Лабораторные эксперименты, в которых моделировалось воздействие тектоно-сейсмических факторов на осадочную толщу, содержащую ОВ, доказали важную роль механических полей в реализации геохимических процессов в горных породах. В условиях экспериментов при небольших статических нагрузках под воздействием слабых упругих деформаций преобразование ОВ происходило при температурах, наблюдающихся в осадочных толщах (20—70°С). Процесс преобразования протекал аналогично природному и сопровождался генерацией широкой гаммы углеводородов (глава 2). Достоверность разработанных моделей, которые учитывают роль механической энергии в геохимических процессах, доказывается, кроме того, результатами исследования современных осадков оз. Байкал. Эти исследования показали, что в условиях активного сейсмотектонического режима озера РОВ данных осадков достигло высокой степени преобразования, соответствующей бурогольной стадии (глава 3). Другие примеры глубокого преобразования ОВ современных осадков, когда исключено воздействие термальных факторов, представляют осадки Японского моря в районе глубоководного желоба Нанкай и Черного моря. Оба района находятся в зонах повышенной сейсмичности. В осадках Японского моря зафиксирована аномально высокая степень преобразования РОВ (содержание углерода в керогене достигает 79%) [14]. В осадках Чер-

ного моря на глубинах в несколько десятков метров от поверхности дна коэффициенты битуминозности ОВ достигали 26,4% при содержании метаново-нафтенных углеводородов от 0,02 до 0,09% на породу [319]. В районах акватории Атлантического океана, в зонах, прилегающих к срединному хребту и характеризующихся повышенной сейсмичностью, в современных осадках на глубинах от нескольких десятков до первых сотен метров обнаружено ОВ такой степени зрелости, которая наблюдается в горных породах пассивных регионов на глубинах в тысячи метров [16, 320]. В Печорском, Таймырском, Канско-Ачинском, Иркутском, Лено-Виллюйском и других районах выявлено закономерное возрастание степени преобразованности ОВ с приближением к структурным элементам с повышенной тектоно-сейсмической активностью — к складчатым сооружениям. В этом же направлении возрастает интенсивность механических полей, обусловленных тектоно-сейсмической деятельностью.

В Момо-Зырянской впадине [34, 321], в Зырянско-Силяпском районе на слабо дислоцированном (углы падения 15–20°) северо-восточном крыле брахисинклинали угли преобразованы до жирной стадии; на более дислоцированном юго-западном борту той же структуры, где углы падения достигают 75°, угли метаморфизированы до коксовой стадии. Так же различаются и степени катагенеза РОВ [322].

В Средней Азии, где насчитывается более 100 угольных месторождений, отчетливо проявляется аналогичная зависимость степени преобразованности углей от тектонических условий, их залегания [34, 321]. На всех месторождениях, расположенных в долинах и на погруженных склонах хребтов (крылья антиклинориев), угли представлены марками БД, на склонах — марками Д; в приосевых

частях антиклинориев, т. е. в зонах наиболее интенсивной тектонической деятельности угли изменяются от газовой стадии до антрацитов.

Доказано влияние тектонических напряжений на оптическую анизотропию углей [106], на отражательную способность витринита как по данным лабораторных исследований, так и по наблюдениям на природных объектах [323]. Наиболее высокие показатели отражательной способности витринита (при прочих равных

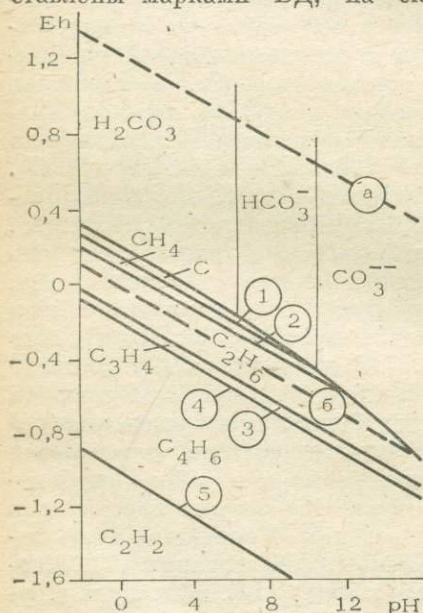


Рис. 47. Соотношение Eh — pH устойчивости соединений углерода (при 25°C и 0,1 МПа).

а, б — верхняя и нижняя границы устойчивости воды; линии равновесия: 1 —  $\text{CH}_4$ —С; 2 —  $\text{C}_2\text{H}_6$ —С; 3 —  $\text{C}_2\text{H}_4$ —С; 4 —  $\text{C}_3\text{H}_8$ —С; 5 —  $\text{C}_2\text{H}_2$ —С.

условиях) зафиксированы в тех образцах, в которых отмечаются микро- и макротрещины, микродислокации и многочисленные зеркала скольжения.

Таким образом, весь комплекс приведенных данных однозначно свидетельствует о том, что тектоно-сейсмические факторы существенно влияют на геохимические процессы, значительно снижая температурные барьеры реакций преобразования ОВ. Максимальный эффект воздействий механических полей проявляется при совместном наложении тектонических (медленных) и сейсмических (быстрых) деформаций.

Приведенные данные позволяют сделать принципиально новые теоретические и практические выводы, обосновать очень важное для геологов нефти и газа фундаментальное положение о том, что тектоно-сейсмические процессы оказывают существенное, а в некоторых случаях и определяющее влияние на генерацию углеводородов ископаемым органическим веществом. Им принадлежит роль движущих сил в перераспределении и аккумуляции углеводородов. Поэтому регионы, находящиеся в пределах областей с активным тектоно-сейсмическим режимом, и прилегающие к ним участки являются зонами генерации углеводородов. Процессы генерации углеводородов здесь реализуются, начиная с глубин, равных сотням и даже десяткам метров. Глобальные области продуцирования углеводородов связаны с приграничными зонами литосферных плит, в пределах которых выделяется подавляющее количество механической энергии.

Под действием механических факторов генерация углеводородов в больших масштабах осуществляется как в пределах континентов, так и осадках дна Мирового океана.

Для формирования высокопродуктивных зон нефтегазоаккумуляции оптимально сочетание областей питания с максимальными возможностями продуцирования углеводородов и имеющих активный тектоно-сейсмический режим и пассивных областей с максимально благоприятными возможностями для аккумуляции углеводородов и их сохранения. К числу таких нефтегазоносных бассейнов (НГБ) относятся гетерогенные бассейны, имеющие два структурных элемента — активный, прилегающий чаще всего к складчатым зонам, и пассивный, расположенный на платформе. Наиболее оптимально сочетание зон с интенсивным тектоно-сейсмическим режимом, продолжающимся длительный период, вплоть до настоящего времени (например, областей, прилегающих к альпийским складчатым сооружениям), и зон, стабилизированных в докембрии. В таких бассейнах интенсивная генерация углеводородов и пополнение ими зон нефтегазоаккумуляции продолжается вплоть до настоящего времени. В пределах бассейнов такого типа (бассейны Ближнего и Среднего Востока, Западно-Канадский, Ориноко и др.) сосредоточена большая часть запасов нефти планеты. К числу практически не изученных, но очень перспективных гетерогенных бассейнов на территории СССР, имеющих благоприятные условия для формирования крупных зон нефтегазоаккумуляции, относятся Предверхоянский и Лено-Анабарский.

В условиях активного тектоно-сейсмического режима, продолжающегося вплоть до настоящего времени, зоны с высокими скоростями нефтегазонакопления формируются в областях альпийской складчатости и в пределах межгорных впадин. В таких бассейнах области генерации и накопления углеводородов совпадают по простиранию. Процессы генерации углеводородов в таких областях осуществляются с высокой интенсивностью практически в объеме всего осадочного чехла. Однако условия для сохранения залежей здесь не всегда благоприятны, вследствие наличия возможностей для активной миграции углеводородов, в том числе и вертикальной. Поэтому максимальную продуктивность следует ожидать от нефтегазоносных комплексов, сложенных молодыми осадками, где аккумулируются углеводороды, продуцируемые во всем разрезе.

Возможен и второй тип регионов, в которых имеет место разрыв зон накопления и генерации углеводородов в вертикальном направлении. Такая ситуация возможна в результате изменения тектоно-сейсмического режима НГБ в процессе его формирования. В качестве примера можно назвать бассейны, образовавшиеся в результате раскрытия рифтовых зон. На начальных этапах развития таких бассейнов образование осадочного чехла (нижних структурных этажей) происходило в условиях активного тектоно-сейсмического режима, вызвавшего интенсивную генерацию углеводородов и поступление их в пластовые системы. В дальнейшем, после стабилизации раскрывшейся рифтовой зоны, осадочная толща формировалась в условиях спокойного тектоно-сейсмического режима. В этом случае аккумуляция нефти и газа будет происходить в основном в верхних этажах осадочного чехла. Зонами питания будут нижние структурные комплексы, продуцировавшие большие объемы углеводородов в период тектоно-сейсмической активности. В качестве примера такого НГБ можно привести Западно-Сибирский нефтегазоносный бассейн.

Особенности генерации и аккумуляции углеводородов в бассейнах современного осадконакопления обусловлены тем, что осадочная толща представлена в основном несцементированными разностями осадков, в пределах которых отсутствуют региональные гидродинамические экраны. Мощность осадочного чехла в этих бассейнах ограничивается в большинстве случаев первыми сотнями метров и редко достигает 1000 м. Температура в осадках не превышает несколько десятков градусов ( $^{\circ}\text{C}$ ). По существующим представлениям, согласно которым основным фактором, вызывающим преобразование РОВ, является температура; бассейны современного осадконакопления считаются полностью бесперспективными для образования скоплений углеводородов. Это объясняется невозможностью реализации процессов генерации углеводородов в маломощном осадочном чехле при низких пластовых температурах. Однако, учитывая роль тектоно-сейсмических процессов в преобразовании РОВ и генерации углеводородов, в том числе и в современных осадках [324, 325], можно рассчитывать на формирование в этих условиях даже при отсутствии региональных экранирующих толщ небольших

скоплений углеводородов под локальными экранами — горизонтами туфов, солей и тонкодисперсных осадков.

Определенный интерес в качестве источника топливно-энергетического сырья представляют полурассеянные нефтеподобные вещества, насыщающие морские нецементированные осадки. По составу эти вещества похожи на битумы, или высоковязкие нефти суши, и являются продуктами преобразования РОВ. Они содержат до 30% углеводородов, в состав которых входят и низкокипящие ( $C_4$ — $C_{10}$ ) фракции.

Предпосылки для открытия крупных запасов этих соединений в придонных слоях морских осадков (до глубин примерно в 500 м) связаны с возможностью генерации в больших масштабах углеводородов и их перераспределения в пределах толщи под воздействием тектоно-сейсмических факторов.

Анализ большого объема фактических материалов по геохимии ОВ морских осадков позволил установить [13 и др.], что интенсивное новообразование жидких углеводородов начинается на глубинах 20—200 м от поверхности дна. Поскольку поступление ОВ в осадок и его преобразование в углеводороды осуществлялось непрерывно в течение миллионов лет, то в верхних слоях морских осадков количество нефтеподобных веществ достигало значительных величин. Если принять мощность продуцирующих отложений равной 500 м, среднее содержание  $C_{орг}$  в осадках — 1%, их плотность — 2 т/м<sup>3</sup>, количество  $C_{орг}$ , переработанного в нефтеподобные соединения — 2%, то количество таких соединений составит 0,2 т/м<sup>3</sup> или 0,2 млн т/км<sup>2</sup>. Эта величина позволяет считать, что ресурсы нефтеподобных веществ в нецементированных осадках Мирового океана сопоставимы с запасами нефти и битумов на материках.

Есть убедительные доказательства того, что перераспределение и аккумуляция новообразованных углеводородов происходит в верхних горизонтах наиболее проницаемых пластов, начиная с первых десятков и сотен метров от поверхности дна. В результате реализации таких процессов в придонных слоях Мирового океана обнаружены многочисленные нефтепроявления [13, 14, 16, 207, 326—328 и др.], из которых многие связаны с районами повышенной сейсмико-тектонической активности [328].

Параметры продуктивных горизонтов, содержащих нефтеподобные соединения, можно определить на основании данных, полученных при изучении образцов морских осадков, отобранных грунтовыми трубками и при глубоководном бурении. Эти данные свидетельствуют, что продуктивные горизонты залегают на глубинах в несколько сотен метров от поверхности дна при глубине моря в несколько тысяч метров. Степень насыщения коллекторов нефтеподобными веществами составляет до 5—10% от объема пор, или 2—4% от объема осадка. При таких степенях заполнения их фазовая проницаемость для жидких углеводородов близка к нулю. Общее содержание нефтеподобных веществ в осадках продуктивных горизонтов колеблется от десятых долей до нескольких процентов, содер-

жание масляной фракции — от сотых долей до единиц процентов на осадок, что лишь в 5—10 раз меньше, чем в рентабельно разрабатываемом в настоящее время крупнейшем месторождении битумов районе Атабаски.

Состав нефтеподобных веществ морских осадков, очевидно, близок к составу битумов. В некоторых случаях в верхних горизонтах морских осадков обнаружены и типичные нефти (например, у берегов Калифорнии, в Мексиканском заливе, в Норвежском море) [16, 327, 328].

Возможность скопления нефтеподобных компонентов в верхних толщах морских осадков обусловлена широким распространением в осадочной толще Мирового океана на глубинах 300—500 м и более твердых гидратов природных газов [329—332 и др.], которые, как установлено экспериментально [333], хорошо (лучше, чем водой) смачиваются жидкими углеводородами: один объем гидратов способен удержать более одного объема жидких углеводородов. Такой процесс аккумуляции углеводородов путем сорбции их на гидратах, которые способны заполнить до 60—70% порового пространства, реализуется в природных условиях.

В несцементированных осадках могут быть встречены скопления, состоящие из нефтяных компонентов и воды, из нефтяных компонентов, гидратов газа и воды при разных объемных соотношениях фаз. В отсутствие покрышек степень заполнения пор горючим ископаемым составляет 5—10%, при их наличии (литологические экраны или пласты, содержащие гидраты) — значительно выше.

Поиски и разведка таких продуктивных горизонтов может проводиться прямыми методами геохимической съемки придонных слоев воды и поверхности осадков, включающих отбор проб грунтовыми трубками до глубины 10 м, бурение мелких скважин глубиной до 30—40 м и более глубоких скважин (до 500 м). Для обнаружения нефтегазогидратных залежей могут, кроме того, успешно использоваться высокопроизводительные сейсмоакустические геофизические методы, эффективные для выделения горизонтов, заполненных газовыми гидратами [330—333]. Возможно, что использование методов сейсмоакустики позволит так же надежно выделять и пласты, заполненные только нефтеподобными веществами.

Разработка скоплений полурассеянных нефтеподобных веществ включает разрушение осадков, их обогащение нефтеподобными веществами, подъем на судно, ведущее добычу, последующую экстракцию растворимых веществ, и в случае необходимости их дополнительную химическую переработку. Все перечисленные технологические операции, за исключением предварительного обогащения осадка нефтеподобными веществами, отработаны и широко используются в промышленном масштабе. Поэтому есть основания предполагать, что в случае разработки дешевого эффективного способа такого обогащения затраты на освоение залежей нефтеподобных веществ будут близки к затратам по разработке месторождений нефтяных битумов (например, Атабаски).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненных исследований (экспериментальных, теоретических, геолого-геохимических) дают основание считать, что фактором, определяющим направленность преобразования ОВ, из таких источников является механическая энергия Земли, выделяющаяся при тектоно-сейсмической деятельности. Эта энергия, вызывающая упругие и пластические (быстрые и длительные) деформации горных пород, оказывает существенное, а во многих случаях и определяющее, влияние на весь комплекс физико-химических процессов образования и накопления углеводородов. Деформации приводят к интенсивному росту химической активности органической и минеральной составляющей пород в результате ослабления валентных связей, их разрыва с образованием свободных радикалов, атомов и электронов, наличие которых в системе изменяет кинетические и термодинамические параметры физико-химических процессов углефикации и нефтегазообразования. При участии в реакциях превращения ископаемого органического вещества таких высокореактивных частиц становится возможным образование углеводородов в условиях низких температур осадочного чехла.

Синтез углеводородов возможен не только за счет органических радикалов, возникающих при механической активации матрицы ископаемого органического вещества, но и в результате реакций активированных минеральных компонентов пород. И те и другие способны реагировать с пластовой водой с выделением атомарного водорода, роль которого в процессах нефтегазообразования сводится не только к гидрированию органических соединений с образованием более восстановленных структур, в том числе углеводородов. Водород, кроме того, рассматривается нами в качестве реагента, наличие которого в системе обуславливает возможность синтеза углеводородов из активированных неорганических компонентов пород в широком диапазоне температур, начиная с первых десятков градусов Цельсия. Изучение таких процессов — новый раздел геохимии нефти и газа, требующий самого пристального внимания ученых. Выполнение научно-исследовательских работ в рамках этого направления позволит, на наш взгляд, изменить негативные представления о возможности открытия скоплений нефти и газа в зонах нарушений, секущих кристаллические и складчатые породы фундамента. Материнскими для этих углеводородов могут быть породы верхних

горизонтов фундамента, механически активированные в процессе формирования и «жизни» зон нарушений.

В зонах повышенной тектоно-сейсмической активности и в сопряженных с ними областях, где высоки потоки механической энергии, процессы генерации углеводородов осуществляются в разрезе всего осадочного чехла, вплоть до самых верхних его горизонтов. Нефтегазогенерирующий потенциал в таких зонах реализуется, при прочих равных условиях, значительно полнее, чем в пассивных регионах.

Тектоно-сейсмические процессы обуславливают не только рост свободной энергии системы и снижение энергетического барьера реакций трансформации ископаемого органического вещества, но и ускоряют на несколько порядков первичную и латеральную миграцию углеводородов и их аккумуляцию в залежи. Этот вывод позволяет рассматривать гетерогенные бассейны в качестве наиболее благоприятных для осуществления всего комплекса физико-химических процессов, ведущих к формированию залежей. В таких бассейнах сочетаются высокообильные элементы (предгорные прогибы, складчатые основания и др.), являющиеся высокоактивными зонами генерации углеводородов и областями питания ими всего бассейна, и стабильные в течение длительного времени элементы (цоколи докембрийских платформ или недислоцированный осадочный чехол) — зоны аккумуляции углеводородов. Для таких структур характерны оптимальные условия для накопления и сохранения высоких удельных запасов нефти и газа.

Достоверность приведенных выше положений подтверждается закономерностями преобразования органического вещества, выявленными во многих гетерогенных бассейнах: возрастание степени преобразования ОВ (на срезах) по мере приближения к мобильным структурным элементам и максимальные величины преобразования ОВ практически по всему разрезу в пределах активных структур.

Имеется достаточно оснований, базирующихся на генетической основе, считать процессы генерации и накопления углеводородов циклическими. Максимумы скоростей их реализации совпадают с эпохами тектоно-сейсмической активизации. Эти известные факты подтверждаются новыми фундаментальными результатами лабораторного моделирования природных процессов генерации и миграции углеводородов.

Выполненные исследования дают возможность расширить круг природных объектов, перспективных для открытия новых источников углеводородного сырья. К их числу относятся морские нецементированные осадки, области суши с маломощным осадочным чехлом в зонах повышенной сейсмотектонической активности.

Таким образом, установление нового тектоно-сейсмического фактора, ответственного наряду с температурой за процессы нефтегазообразования, позволяет разработать дополнительные критерии прогноза нефтегазоносности, значительно расширить диапазон глубин и территорий для поисков новых месторождений нефти и газа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Louis M. C., Tissot B. P. Influence de la temperature et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles a kerogene.— In: 7-th World Petroleum Cong. Proc. Mexico, 1967, v. 2, p. 47—60.
2. Tissot B., Durand B., Espitalie J., Combaz A. Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1974, v. 58, p. 499—506.
3. Philippi G. T. On the depth, time and mechanism of petroleum generation.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, v. 29, p. 1024—1049.
4. Albrecht P., Vandembrouke M., Mandenque M. Geochemical studies on the organic matter from the Douale Basin (Cameroun). I. Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, v. 40, p. 791—799.
5. La Plante R. E. Hydrocarbon generation in Gulf coast Tertiary sediments.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1974, v. 58, p. 1281—1289.
6. Вассоевич Н. Б., Баженова О. К., Бурлин Ю. К. Нефтематеринский потенциал осадочных образований.— В кн.: Месторождения горючих ископаемых. Т. 11.— М., 1982.— 134 с.
7. Вебер В. В., Туркельтауб Н. М. Газообразные углеводороды в современных осадках.— Геология нефти, 1958, № 8, с. 39—44.
8. Emery K. O., Hoggan D. Gases in marine sediments.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1958, v. 42, N 9, p. 2147—2188.
9. Жижченко Б. П. Газопроизводящие отложения диагенетического типа.— Экспресс-информация ВНИИГазпрома, 1972, № 24, с. 9—11.
10. Жижченко Б. П. Методы палеогеографических исследований в нефтегазовых областях.— М.: Недра, 1974.— 375 с.
11. Hunt J. M. Distribution of carbon in crust of earth.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1972, N 56, p. 2273—2277.
12. Бордовский О. К. Органическое вещество морских и океанических осадков в стадии раннего диагенеза.— М.: Наука, 1974.— 104 с.
13. Вебер В. В. Диагенетическая стадия образования нефти и газа.— М.: Недра, 1978.— 142 с.
14. Геодекия А. А., Троцюк В. Я., Чернова Т. Г., Верховская З. И. Особенности геохимической эволюции ОВ в недрах океанических желобов.— В кн.: Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. Тез. докл. М.: Изд-во МГУ, 1979, с. 17—18.
15. Hunt I. M. Organic geochemistry of the marine environment.— In: Advances in organic geochemistry. Paris, 1974, p. 593—604.
16. Melver R. D. Hydrocarbon occurrences from JOIDES Deep Sea Drilling Project.— In: Ninth World Petroleum Congress. XXV Session Geology Applied Science, 1976, v. 2, p. 269—280.
17. Klemme H. D. Heat influences size of oil giants.— Oil and Gas Journal, 1972, v. 70, N 29, 30, p. 76—78, 134—144.
18. Нестеров И. И., Потеряева В. В., Салманов Ф. К. Закономерности распределения крупных месторождений нефти и газа в земной коре.— М.: Недра, 1975.— 278 с.
19. Парпарова Г. М. Петрографические типы рассеянного органического ве-

- щества и их геохимические особенности в связи с процессами нефте- и газообразования. Автореф. докт. дис.—Л.: ВНИГРИ, 1981.— 55 с.
20. Глебовская Е. А., Мельцанская Т. Н., Туровцев А. В. и др. Моделирование главной фазы нефтеобразования в лабораторных условиях.— В кн.: Исследование катагенетических превращений органического вещества. Л., 1974, с. 35—44.
  21. Teichmüller M., Teichmüller R. Geological causes of coalification.— In: Coal Science. Washington, 1966, N 55, p. 133—153.
  22. Контарович 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.— 223 с.
  23. Connan J. Time-temperature relation in oil genesis.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1974, v. 58, N 12, p. 2516—2521.
  24. Клубова Т. Т. Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти.— М.: Недра, 1973.— 255 с.
  25. Karweil J. Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der Physikalischen Chemie.— Z. Dtsch. Geol. Ges., 1955, Bd 107, S. 132—139.
  26. Ларская Е. С., Жабров Д. В. О влиянии температур и давления пластов на состав рассеянного органического вещества (на примере мезокайнозойских отложений западного Предкавказья).— Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 4, с. 897—900.
  27. Teichmüller M., Teichmüller R. Die Inkohlung in Saarlothringer Karbon, Verglichen mit der im Ruhrkarbon.— Z. Dtsch. Geol. Ges., 1965, Bd 117, S. 243—279.
  28. Левинштейн М. Л. Основные проблемы регионального метаморфизма углей.— В кн.: Геология угольных месторождений. Т. 1. М.: Наука, 1969, с. 113—123.
  29. Albrecht P., Ourisson G. Diagenese des hydrocarbures satures dans une serie sedimentaire epaisse (Douala, Cameroun).— Geochim. Cosmochim. Acta, 1969, v. 33, p. 138—142.
  30. Лопатин Н. В. О главной фазе нефтегазообразования.— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1969, № 5, с. 69—76.
  31. Лопатин Н. В. Температура и геологическое время как факторы углефикации.— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1971, № 3, с. 95—106.
  32. Вассоевич Н. Б. Геология и разведка нефтяных и газовых месторождений.— В кн.: Материалы VII Международного нефтяного конгресса. М.: Недра, 1970. 208 с.
  33. Баранова Т. Э., Белецкая С. Н., Неручев С. Г. и др. Генерация углеводородов в процессе литогенеза осадков.— Новосибирск: Наука, 1976.— 197 с.
  34. Вышемирский В. С. Геологические условия метаморфизма углей и нефтей.— Саратов: изд. Саратовского ун-та, 1963.— 377 с.
  35. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти.— М.: Мир, 1981.— 501 с.
  36. Karweil J. Die metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der Physikalischen Chemie.— Z. Dtsch. Geol. Ges., 1956, Bd 107, S. 132—139.
  37. Соколов В. А. Геохимия природных газов.— М.: Недра, 1971.— 331 с.
  38. Erdman J. G., Mulik J. D. Genesis of low molecular weight hydrocarbons in aquatic sediments.— Science, 1963, v. 141, N 3583, p. 806.
  39. Philippi G. T. Proteins as a possible source material of low molecular weight petroleum hydrocarbons.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, N 8, p. 1083—1086.
  40. Erdman J. G. Some chemical aspects of petroleum genesis as related to the problem of source bed recognition.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, v. 22, p. 16—36.
  41. Watts C. D., Maxwell J. R. Carotenoid diagenesis in a marine sediment.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1977, v. 41, N 4, p. 493—497.
  42. Ikan R., Baedeker M. J., Kaplan J. R. Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediments.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1975, v. 39, N 2, p. 187—194, 195—203.
  43. Harrison W. E. Experimental diagenetic study of a modern lipid-rich sediment.— Chem. Geol., 1978, v. 2, N 3-4, p. 315—334.

44. Ishiwatari R., Ishiwatari M., Kaplan J. R., Rohrbach B. G. Thermal alteration of young kerogen in relation to petroleum genesis.— *Nature*, 1976, v. 264, N 5584, p. 347—349.
45. Ishiwatari R., Ishiwatari M., Rohrbach B. G., Kaplan J. R. Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1977, v. 41, p. 815—828.
46. Геодекия А. А., Чернова Т. Г., Ульмишек Г. Ф. и др. Моделирование катagenетических процессов преобразования рассеянного органического вещества.— *Геохимия*, 1977, № 5, с. 772—781.
47. Hoering T. C., Abelson P. H. Hydrocarbons from the low-temperature heating of kerogen. *Carnegie Inst. Washington Yearb.*, 1963, p. 256—258.
48. Вельте Д. Х. Генезис углеводородов в осадочных породах. Исследования термического разложения керогена и особенно образования *n*-алканов.— В кн.: *Органическая геохимия*, 1970, вып. 2, с. 140—151.
49. Соколов В. Л., Симоненко В. Ф. Эволюция газообразования в процессе углефикации (по экспериментальным данным).— *Геология нефти и газа*, 1977, № 12, с. 37—44.
50. Соколов В. Л., Симоненко В. Ф., Гуляева Н. Д. Экспериментальная оценка эволюции газообразования при углефикации.— В кн.: *Условия образования нефти и газа в осадочных бассейнах*. М.: Наука, 1977, с. 80—90.
51. Соколов В. Л., Гуляева Н. Д., Аксенов В. В. Новые данные экспериментальных исследований газообразования при катагенезе углей.— В кн.: *Органическое вещество в современных и ископаемых осадках*. М., 1979, с. 292—293.
52. Григорьева Г. Ф., Пестеров И. И., Рыльков А. В. и др. Термодеструкция рассеянного органического вещества осадочных пород.— В кн.: *Органическое вещество в современных и ископаемых осадках*. Ташкент, 1982, с. 15—17.
53. Глебовская Е. А., Мельцанская Т. Н., Леглер Л. А. и др. Ступени катагенетических превращений органического вещества.— В кн.: *Исследование органического вещества современных и ископаемых осадков*. М.: Наука, 1976, с. 299—307.
54. Глебовская Е. А., Резцов В. И., Леглер Л. А. и др. Экспериментальное изучение процессов катагенетических изменений органического вещества.— В кн.: *Органическое вещество в современных и ископаемых осадках*. М.: МГУ, 1976, с. 210—211.
55. Harwood R. J. Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1977, v. 61, N 12, p. 2082—2102.
56. Bostick N. H. Thermal alteration of clastic organic particles as an indicator of contact and burial metamorphism in sedimentary rocks.— *Geoscience and Man*, 1971, v. 3, p. 83—92.
57. Мирошниченко А. М., Серик Е. С., Моисеева Х. М. Научные основы производства кокса. М.: *Металлургия*, 1967, с. 126—138.
58. Левенштейн М. Л., Голицын М. А., Пах Э. М., Иванов Н. В. Особенности преобразования органического вещества на поздних стадиях литогенеза (катагенез- и метagenез).— В кн.: *Угленосные формации и их генезис*.— М.: Наука, 1973, с. 105—112.
59. Зелинский Н. Д. О химической природе углеводородов, полученных разложением балхашита. Т. 1. М.—Л.: *Изд-во АН СССР*, 1941, с. 619—627.
60. Зелинский Н. Д. Холестерин как материнское вещество нефти. Т. 1. М.—Л.: *Изд-во АН СССР*, 1941, с. 627—635.
61. Зелинский Н. Д., Лавровский К. П. Олеиновая, пальмитиновая и стеариновая кислоты как материнское вещество нефти. Т. 1. М.—Л.: *Изд-во АН СССР*, 1941, с. 635—643.
62. Зелинский Н. Д., Лавровский К. П. Воска и богхедовые угли как материнские вещества. Т. 1. М.—Л.: *Изд-во АН СССР*, 1941, с. 614—619.
63. Гетлинг В. А., Фрост А. В. Роль глины в образовании нефти в земной коре.— *Нефт. хоз-во*, 1945, № 11—12, с. 43—45.
64. Фрост А. В. Роль глины при образовании нефти и газа.— В кн.: *Происхождение нефти и природного газа*. М., 1947, с. 65—70.

65. Петров А. А., Фрост А. В. О перераспределении водорода в октиленах на алюмосиликатном катализаторе.— Докл. АН СССР, 1949, т. 65, № 6, с. 851—852.
66. Осицкая Л. К., Фрост А. В. О происхождении нефти.— Вестн. МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук. 1951, № 6, вып. 4, с. 71—88.
67. Богомолов А. И., Хотынцева Л. И., Панина К. И. Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глинами (превращение стеариновой кислоты).— В кн.: Геохимический сборник, № 6. Л., 1960, с. 163—193.
68. Богомолов А. И., Панина К. И., Баталит О. Е. Термокаталитические превращения полициклических нафтеновых УВ нефти в связи с вопросами их генезиса.— В кн.: Геохимический сборник, № 6. Л., 1960, с. 194—212.
69. Богомолов А. И., Панина К. И. Низкотемпературные каталитические превращения органических соединений над глинами. II. Превращение олеиновой кислоты.— В кн.: Геохимический сборник, № 7. Л., 1961, с. 17—25.
70. Богомолов А. И., Панина К. И. Низкотемпературные превращения органических соединений над глинами. III. Превращение восков.— В кн.: Геохимический сборник, № 7. Л., 1961, с. 26—34.
71. Богомолов А. И., Панина К. И. Низкотемпературные каталитические превращения нафтеновых кислот над глинами.— В кн.: Геохимический сборник, № 10. Л., 1969, с. 5—13.
72. Петров Ал. А., Бедов Ю. А., Пустыльников С. Д., Осипьянская Л. З. Получение нефтяных углеводородов из жирных кислот термокаталитическим путем. II. Термокаталитическое превращение олеиновой кислоты.— В кн.: Среда и процессы нефтеобразования. М.: Наука, 1964, с. 37—60.
73. Yurg J. W., Eisme E. Petroleum hydrocarbons: generation from fatty acids. Science, 1964, v. 144, N 3625, p. 1451—1452.
74. Shimoyama A., Johns W. D. Catalytic conversion of fatty acids to petroleum-like paraffins and their maturation.— Nature. Phys. Sci., N 232, 1971, p. 140—144.
75. Shimoyama A., Johns W. D. Formation of alkanes fatty acids in the presence of CaCO<sub>3</sub>.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1972, v. 36, p. 87—91.
76. Henderson W., Eglinton G., Simmonds P., Lovelock J. E. Thermal alteration as a contributory process to the genesis of petroleum.— Nature, 1968, v. 219, p. 1012—1016.
77. Богомолов А. И., Хотынцева Л. И., Смирнова А. И. Термокаталитическое превращение стеариновой кислоты в аспекте проблемы генезиса углеводородов нефти.— В кн.: Исследование катагенетических превращений органического вещества. Л., 1974, с. 107—118.
78. Gropp W., Bode H. Über die Metamorphose der Kohlen und das Problem der Künstlichen Inkohlung.— In: Braunköhle, H. 16—18, 1932.
79. Видавский В. В., Прокопец Е. И. Изучение коксующей способности углей методом нафталинового экстрагирования.— В кн.: Сборник работ по химии углей. Харьков, 1932, с. 38—72.
80. Huck G., Patteisky K. Inkohlungsreaktionen unter Druck. Fortschr. Geol. Rheinland und Westfalen, 1964, N 12.
81. Тиссо Б., Пеле Р. Новые данные о механизме генезиса и миграции нефти, математическое моделирование и его применение при разведке.— В кн.: Последние достижения в понимании происхождения миграции и аккумуляции нефти и газа и соответствующие методы оценки перспектив нефтегазоносности. М.: Наука, 1971, с. 75—97.
82. Моделирование процессов катагенеза органического вещества и нефтегазообразования/Под ред. Е. А. Глебовской.— М.: Недра, 1984.— 139 с.
83. Галимов Э. М. Изотопы углерода в нефтегазовой геологии.— М.: Недра, 1973.— 382 с.
84. Peters K. E., Rochrbac B. G., Kaplan J. R. Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments. I. Protokerogen.— Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 1981, v. 65/4, p. 688—605.
85. Tissot B., Durand B., Espitalie J., Combaz A. Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum.— Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 1974, v. 58, p. 499—506.

86. Karweil J. Actuelle Probleme der Geochemie der Kohle.— In: *Advances in Organic Geochemistry*. Oxford, 1969.
87. Касаточкин В. И. Некоторые общие вопросы физико-химии углеобразовательного процесса.— В кн.: *Генезис твердых горючих ископаемых*. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 247—267.
88. Ван Кревелен Д., Шизер Ж. Наука об угле.— М.: Госгортехиздат, 1960.— 303 с.
89. Молчалов В. В., Грязнов Н. С. Исследование кинетики и механизма процесса термодинамического превращения углей.— *Химия твердого топлива*, 1969, № 4, с. 94—99.
90. Hanbaba P., Juntgen H. Zur Übertragbarkeit von Laboratoriums — Untersuchungen auf geochemische Prozesse der Gasbildung aus Steinkohle und über den Einfluss von Sauerstoff auf die Gasbildung.— In: *Advances in Organic Geochemistry-1968*, Oxford, 1969.
91. Полинг Л., Полинг П. Химия.— М.: Мир, 1978.— 638 с.
92. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Т. 1.— М.: Химия, 1969.— 680 с.
93. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности.— М.: Изд-во АН СССР, 1958.— 686 с.
94. Высоцкий И. В. Скорость и продолжительность формирования залежей нефти.— В кн.: *Время формирования залежей нефти и газа*. М.: Наука, 1976, с. 283—290.
95. Halbouty H. C., King R. E., Klemme H. D. e. a. Factors affecting formation of giant oil and gas fields, and basin classification. *Geology of Giant Petroleum Fields (symposium)*.— *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1970, Memoir 14, p. 528—555.
96. Галимов Э. М. О новой модели процесса нефтеобразования.— В кн.: *Природа органического вещества современных и ископаемых осадков*. М.: Наука, 1973, с. 207—226.
97. Waples D. W., Tornheim L. Mathematical models for petroleum — forming processes: *n*-paraffins and isoprenoid hydrocarbons.— *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, v. 42, N 5, p. 457—465.
98. Еременко Н. А. Возможные источники энергии циклов нефтегазообразования.— В кн.: *Органическое вещество в современных и ископаемых осадках*. Ташкент, 1982, с. 12—13.
99. Еременко Н. А. Возможные изменения уровня энергии в цикле нефтегазообразования.— *Геология нефти и газа*, 1983, № 3, с. 22—27.
100. Жемчужников Ю. А. Общая геология ископаемых углей.— М.: Углетехиздат, 1948.— 491 с.
101. Травин А. Б. К вопросу о метаморфизме ископаемых углей.— *Тр. горногеол. ин-та Зап.-Сиб. филиала АН СССР*, 1950, вып. 10, с. 75—93.
102. Stansfield E., Gilbert K. Determination of the alkali soluble ulmins in coal.— *Fuel*, 1932, N 9, p. 347—349.
103. Мефферт Б. Ф., Крым В. С. Ископаемые угли Донецкого бассейна. Вып. II. Угли Алмазного и Марьевского районов.— Л., 1932.
104. Молчанов И. И. Взаимосвязь зон углефикации с тектоническими структурами в Прокопьевском и Киселевском районах Кузнецкого бассейна.— *Вестн. Зап.-Сиб. ГУ*, 1947, вып. 4, с. 49—61.
105. Бочкарев А. В. Катагенез ОВ на постинверсионном этапе развития Донбасса.— *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1980, № 12, с. 67—83.
106. Cook A. C., Murchison D. G., Scott E. Optically biaxial anthracitic vitrinites.— *Fuel*, 1972, v. 51, N 3, p. 180—184.
107. Petskha Y. A. Facteurs influencant l'evaluation du potentiel petrolier des roches-meres et de la maturation thermique. *Premiere Conference sur l'exploration*, Alger, 1979, p. 37—39.
108. Мишин Н. И., Красавина Т. Н. О возможности использования термографической характеристики углей для прогноза разрывных нарушений.— В кн.: *Горное давление, сдвигание горных пород и методики маркшейдерских работ*. Вып. 80. Л., 1970, с. 145—151.
109. Ловвиненко А. В. Постдиагенетические изменения осадочных пород.— Л.: Наука, 1968.— 92 с.

110. Нгуен-Бьеу. Литология и вторичные изменения в зоне перехода от осадочных пород к метаморфическим в терригенных толщах палеозоя южного Тянь-Шаня. Автореф. канд. дис., ЛГУ, 1973.— 23 с.
111. Лукьянова В. Т. Зональность катагенеза мезозойских и кайнозойских осадочных толщ Средней Азии и факторы преобразования пород.— Бюл. МОИП. Отд. геол., 1978, вып. I, т. 53, с. 115—129.
112. Бурштар М. С., Бизингаев А. Д. Образование и размещение скоплений углеводородов в пределах молодых платформ.— М.: Недра, 1969.— 343 с.
113. Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа.— М.: Недра, 1978.— 279 с.
114. Игнатченко Н. И. Влияние землетрясений на условия формирования пород.— Литология и полезные ископаемые, 1968, № 2, с. 111—118.
115. Боголенов К. В. Мезозойская тектоника Сибири.— М.: Наука, 1967.— 328 с.
116. Конторович А. Э., Бабина Н. М., Богородская Л. И. и др. Нефтепроизводящие толщи и условия образования нефти в мезозойских отложениях Западно-Сибирской плзменности.— Л.: Недра, 1967.— 223 с.
117. Reitan P. H. Energy transformations and the recrystallization and temperatures of metamorphism.— *Krystallinikum*, 14, 1979, p. 181—193.
118. Паталаха Е. И., Поляков А. И., Севрюгин Н. П. Роль механического фактора в термическом режиме зон крупных разломов.— Геотектоника, № 4, 1978, с. 12—27.
119. Пецоха Ю. А. Использование арочного эффекта, упругих свойств жидкостей и пород для объяснения механизма первичной миграции.— В кн.: Генезис нефти и газа. М.: Недра, 1967, с. 388—394.
120. Молчанов В. И., Шугурова Н. А. Опыты по синтезу газообразных углеводородов при тонком измельчении минеральных веществ в воде и их геологическая интерпретация.— В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск: Наука, 1966, с. 121—135.
121. Молчанов В. И., Гонцов А. А. Водорастворимые органические соединения как исходные вещества нефтей.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 94—102.
122. Молчанов В. И. Исследование тонкодисперсных водородгенирующих минеральных систем. Автореф. докт. дис.— Новосибирск, 1974.— 52 с.
123. Гонцов А. А., Молчанов В. И., Андреева Т. А., Новгородова С. В. Некоторые физико-химические изменения углей при сверхтонком измельчении.— Химия твердого топлива, 1974, № 4, с. 28—32.
124. Молчанов В. И., Гонцов А. А., Андреева Т. А., Новгородова С. В. Экспериментальные исследования преобразования органических веществ гуминового ряда в водородгенирующей минеральной среде после механической активации.— В кн.: Физико-химические исследования механически активированных минеральных веществ. Новосибирск, 1975, с. 125—149.
125. Андреева Т. А., Гонцов А. А., Курбатова Э. Г. и др. Исследование механизмов разрушения углей в различных средах.— Химия твердого топлива, 1976, № 3, с. 77—83.
126. Молчанов В. И. Экспериментальное исследование преобразования органических веществ в тонкодисперсной минеральной среде.— В кн.: Органическое вещество нефтегазопроизводящих пород — основной источник углеводородов нефти и газа. Ташкент, 1975, с. 90—101.
127. Джапаридзе П. Н., Ландау И. П., Адэс В. И. Влияние процесса измельчения на свойства каменного угля.— Химия твердого топлива, 1967, № 4, с. 63—70.
128. Джапаридзе П. Н., Ландау И. П., Адэс В. И. Некоторые следствия механического воздействия на каменный уголь.— Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 4, с. 923—925.
129. Тварадзе Л. Р., Джапаридзе П. Н., Дракин Л. А. Исследование тквибульских смоляных биолитов с целью изучения масляного лака.— Журн. прикл. химии, 1957, т. 30, № 11, с. 1647—1653.
130. Хренкова Т. М., Лебедев В. В., Головина Г. С. Характер изменения свойств углей при размоле.— Химия твердого топлива, 1975, № 1, с. 11—17.
131. Лебедев В. В., Хренкова Т. М., Голденко Н. Л. Исследование изменения химического строения каменного угля при механодеструкции методами ИК-

- и ПМР-спектроскопии.— В кн.: Доклады VII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Т. 3. Ташкент, 1981; с. 60—65.
132. Кирда В. С. Строение и химическая активность диспергированных углей. Автореф. канд. дис.— М., 1982.— 26 с.
  133. Лебедев В. В., Хренкова Т. М., Голденко Н. Л. Исследование экстрактов из тонкодисперсного коксового угля методом ИК- и ПМР-спектроскопии.— Химия твердого топлива, 1979, № 5, с. 130—136.
  134. Думбай И. Н., Кулебакин В. Г., Гарина Л. В. и др. Изучение физико-химических свойств бурых углей в процессе механической активации.— В кн.: Тезисы докладов VIII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Таллин, 1981, с. 177.
  135. Жарова М. Н., Екатеринина Л. П., Мотовилова Л. В. и др. Влияние условий вибропомола на свойства продуктов окисления углей.— Химия твердого топлива, 1977, № 2, с. 65—70.
  136. Тотх Е., Миллене Т. Е., Нил Д. Н. Возможная роль механических воздействий в образовании нефти и в геохимических исследованиях углеводородов.— В кн.: Петролгеохимия-82. X Международная научн. конф. по геохим. и физико-хим. проблемам при разведке и добыче нефти и газа. НРБ, Варна, 1982, с. 63—64.
  137. Jüntgen H., Teichmüller M., Zündorf D. Eigenschaften Tektonisch gestörter Steinkohlen. Brennstoffchemie, 1969, Bd 50, N 2, S. 3—8.
  138. Власов М. В., Корженевская Е. С., Сценинская Л. Г. К вопросу о проявлении так называемого фрикциометаморфизма в Южно-Якутском бассейне.— В кн.: Вопросы метаморфизма углей и эпигенеза вмещающих пород. Л.: Наука, 1968, с. 222—237.
  139. Черский Н. В., Царев В. П. Влияние слабых акустических полей на преобразование ископаемого органического вещества.— Геология и геофизика, 1977, № 12, с. 88—98.
  140. Черский Н. В., Царев В. П., Николаев С. В. Оценка роли природных механических процессов в преобразовании ископаемого органического вещества.— В кн.: Новые данные о процессах генерации и миграции углеводородов. Якутск: изд. ЯФ СО АН СССР, 1977, с. 4—29.
  141. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П., Сороко Т. И. Новые данные по экспериментальному изучению преобразования ископаемого органического вещества с использованием механических полей.— Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 1, с. 207—211.
  142. Галимов Э. М., Кузнецов О. Л., Сороко Т. И. и др. Роль сейсмоструктурного фактора в процессах нефтегазообразования.— В кн.: Всесоюзное совещание по геохимии углерода. М., 1981, с. 1—3.
  143. Черский Н. В., Царев В. П., Сороко Т. И. Опыты по генерации углеводородов ископаемым органическим веществом.— В кн.: Геохимия современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1982, с. 116—123.
  144. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П., Сороко Т. И. Природный фактор, вызывающий преобразование ископаемого органического вещества.— Геология и геофизика, 1982, № 6, с. 72—77.
  145. Черский Н. В., Царев В. П., Сороко Т. И. Влияние сейсмоструктурных процессов на преобразование ископаемого органического вещества.— Якутск: изд. ЯФ СО АН СССР, 1982.— 56 с.
  146. Царев В. П., Сороко Т. И. Влияние механических полей на преобразование ископаемого органического вещества.— В кн.: Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. Ташкент, 1982, с. 32—33.
  147. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П. и др. Сейсмоструктурные процессы — фактор, вызывающий преобразование органического вещества (ОВ) осадочных пород.— Докл. АН СССР, 1983, т. 271, № 6, с. 1460—1464.
  148. Черский Н. В., Царев В. П., Сороко Т. И. Новый механизм каталитических превращений ископаемого органического вещества и генерирования углеводородов.— Докл. АН СССР, 1983, т. 273, № 3, с. 686—690.
  149. Ягестков Д. Л. Опыт исследования битумоидов в малых навесках.— Южно-Сахалинск: изд. Сах. компл. научно-исслед. ин-та СО АН СССР, 1959.— 28 с.

150. Силина Н. П. Методика определения группового и углеводородного состава битумоидов.— В кн.: Методика исследования нефтей, газа, битумоидов и пород. Л.: ВНИГРИ, 1973, с. 63—73.
151. Степина Л. Ф., Анкудинова В. П., Галишев М. А. и др. Совершенствование методики газохроматографического анализа нефтей и интерпретация экспериментальных данных.— В кн.: Методы изучения нефтей, природных газов, органического вещества пород и вод. Л.: ВНИГРИ, 1980, с. 120—145.
152. Ihnatowicz A. Badania nad grupami tlenowymi-w węglu kamiennym.— In.: Prace Głównego Instytutu Gornictwa. Katowice: Komunicat, 1952, N 125, S. 1—39.
153. Blom L., Edelhäusen L., von Krevelen D. W. Chemical structure and properties of coal. XVIII — Oxygen Groups in coal and Related Products.— Fuel, 1957, v. 36, N 2, p. 135—153.
154. Харитонов Г. В. Влияние отдельных структурных элементов на свойства углей.— Фрунзе, 1960.— 266 с.
155. Гаврилова О. И. Об определении гидроксильных групп в каменных углях.— В кн.: Тезисы докладов на углехимическом семинаре. Новокузнецк, 1962, с. 153—157.
156. Успенский В. А., Илдебюм Ф. Б., Чернышева А. С., Сенникова В. П. К разработке генетической классификации РОВ.— В кн.: Вопросы образования нефти. Л.: Гостехиздат, 1958, с. 221—314.
157. Тайхмюллер М. Метаморфизм ископаемых углей и поиски нефти.— В кн.: Проблемы нефтяной геологии в освещении зарубежных ученых. М.: ГТТИ, 1961, с. 121—167.
158. Brocks J., Smith J. The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. I. Changes in the *n*-paraffin hydrocarbons.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1967, v. 31, N 12, p. 2389—2397.
159. Сороко Т. И., Корнева Л. М. Сравнительная химическая характеристика катагенетического ряда концентрированных и рассеянных форм гумусового органического вещества.— В кн.: Геохимия современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1982, с. 102—110.
160. Robin P. Y. F. Pressure solution at grain-to-grain contacts.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1974, v. 42, p. 1383—1388.
161. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии.— М.: Металлургия, 1981.— 272 с.
162. Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии.— Л.: Недр, 1971.— 139 с.
163. Сороко Т. И., Назарова А. М. Эволюция кислородсодержащих функциональных групп рассеянного органического вещества класса сапропелитогумитов в зоне катагенеза.— Геология и геофизика, 1977, № 9, с. 56—61.
164. Косолапов З. Е. Поведение некоторых углей при нагревании их в интервале 150—800°C.— Химия твердого топлива, 1936, т. 7, вып. 2, с. 98—114.
165. Гуляева Н. Д., Арефьев О. Н., Петров Ал. А. Сравнительное изучение реликтовых углеводородов твердых каустобиолитов.— В кн.: Преобразование органического вещества в современных и ископаемых осадках и основные этапы генерации свободных углеводородов. М.: ВНИГРИ, 1965, с. 58—67.
166. Сюндюков Ш. А. Катагенез углей за счет воздействия сейсмических процессов.— Бюл. научно-технической информации. Якутск, 1982, с. 18—20.
167. Яцук В. П. Основные этапы тектонического развития Печорского бассейна.— В кн.: Тектоника угольных бассейнов и месторождения СССР. М.: Недр, 1976, с. 124—131.
168. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 3.— М.: Недр, 1965.— 492 с.
169. Степанов Ю. В. Отражательная способность витринита как показатель путей миграции нефти.— Изв. вузов. Геол. и разведка, 1977, № 5, с. 63—69.
170. Погребницкий Ю. Е. Палеотектонический анализ Таймырской складчатой системы.— Л.: Недр, 1971.— 248 с.
171. Тебеньков В. П. Основные закономерности углефикации пермских углей Западного Таймыра.— Л.: Гостехиздат, 1965.— 263 с.

172. Колесник В. Я., Андросов Б. Н. Геологическое строение, угленосность и перспективы Таймырского угольного бассейна.— В кн.: Ресурсы энергетического сырья. Горючие ископаемые. М.: Недра, 1980, с. 46—68.
173. Шведов Н. А., Тебеньков В. П. Таймырский угольный бассейн.— В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 8. М.: Недра, 1964, с. 309—388.
174. Григорьев К. Н. Канско-Ачинский угольный бассейн.— М.: Недра, 1968.— 183 с.
175. Канско-Ачинский угольный бассейн.— В кн.: Геология месторождений угля и горючих сланцев. Т. 8. М.: Недра, 1964, с. 389—516.
176. Иркутский угольный бассейн.— Там же, с. 517—675.
177. Тимофеев П. П. Юрская угленосная формация Южной Сибири и условия ее образования.— М.: Наука, 1970.—206 с.
178. Сейсмическое районирование территории СССР.— М.: Наука, 1980.— 307 с.
179. Угленосность и угленосные формации Якутии.— М.: Наука, 1966.— 170 с.
180. Черский Н. В., Сюндюков Ш. А., Фролов В. И. Катагенез углей восточной части Сибирской платформы.— В кн.: Вопросы нефтегазоносности и угленосности Центральной и Южной Якутии. Якутск, 1980, с. 96—105.
181. Соколов Б. А., Ларченков Е. Л. Особенности формирования Предверхоаянского краевого прогиба, обуславливающие его газоносность.— В кн.: Геологическое строение и нефтегазоносность краевых прогибов. М.: Наука, 1980, с. 183—188.
182. Гусев А. И., Иванов Г. А. Ленский угленосный бассейн.— В кн.: Горно-геол. управл. ГУСМ. Вып. 10. М.—Л., 1941, с. 27—65.
183. Гусев А. И. Геология, угленосность и нефтегазоносность низовьев р. Оленек.— В кн.: Труды Института геологии Арктики. Т. 1. Л.: Гостоптехиздат, 1950, с. 48—69.
184. Глушинский П. И. Результаты изучения богхедов и гумусовых углей Чарчкского месторождения.— В кн.: Труды Института геологии Арктики. Т. 24. Л.: Гостоптехиздат, 1951, с. 33—87.
185. Вышемирский В. С. Применение метода углеродного коэффициента при прогнозах нефтегазоносности.— Геология нефти и газа, 1958, № 6, с. 31—36.
186. Маландин М. М. Новые данные по стратиграфии и угленосности Сангарского района Ленского угольного бассейна.— В кн.: Труды Института геологии Арктики. Т. 89. Л.: Гостоптехиздат, 1956, с. 43—68.
187. Игнатченко Н. А. О составе и метаморфизме углей южной части Ленского угольного бассейна.— Сов. геология, 1959, № 3, с. 13—20.
188. Игнатченко Н. А. Геологическое строение и угольные месторождения западной части Ленского угольного бассейна.— М.: Наука, 1960.— 112 с.
189. Сороко Т. И. Рассеянное органическое вещество нижне-среднекаменноугольных отложений Лено-Вилюйской провинции и вопросы миграции нефтяных компонентов.— В кн.: Нефтегазоносность Западной Якутии. Новосибирск: Наука, 1973, с. 68—78.
190. Сороко Т. И., Сластенова П. М. Выделение нефтепроизводящих отложений в мезозойском разрезе Хапчагайского поднятия по битуминологическим данным.— В кн.: Геологическое строение, перспективы нефтегазоносности Якутской АССР и направление дальнейших работ на нефть и газ. Якутск: изд. ЯФ СО АН СССР, 1972, с. 67—81.
191. Сороко Т. И. О возможности нефтегазообразования в средне-верхнеюрских и нижнемеловых отложениях Вилюйской синеклизы и Предверхоаянского прогиба по битуминологическим данным.— В кн.: Нефтегазоносность Западной Якутии.— Новосибирск: Наука, 1973, с. 85—94.
192. Сороко Т. И. Геохимическая характеристика рассеянного органического вещества верхнекаменноугольных отложений Вилюйской синеклизы и оценка их нефтепроизводящих свойств.— В кн.: Нефтегазоносность Западной Якутии. Новосибирск: Наука, 1973, с. 78—85.
193. Сороко Т. И., Захарова С. С., Корнева Л. М. Характеристика нефтей Хапчагайского поднятия и вопросы формирования нефтяных залежей.— В кн.: Геологическое строение, перспективы нефтегазоносности Якутской АССР и направление дальнейших работ на нефть и газ. Якутск: изд. ЯФ СО АН СССР, 1972, с. 82—90.

194. Сороко Т. И. О возможных источниках нефтяных углеводородов в мезозое Виллюйской синеклизы и Предверхоанского прогиба и направлении их миграции.— В кн.: Литология и геохимия осадочных толщ Якутии. Новосибирск: Наука, 1975, с. 95—111.
195. Голдырев Г. С. Осадкообразование и четвертичная история котловины Байкала.— Новосибирск: Наука, 1982.— 182 с.
196. Дмитриев Г. А., Колокольцева Э. М. Темпы и типы осадконакопления в озере Байкал.— В кн.: Донные отложения Байкала. М.: Наука, 1970, с. 69—80.
197. Булмасов А. П. Некоторые результаты геофизического изучения Прибайкалья.— В кн.: Геологические результаты геофизических исследований в Сибири и на Дальнем Востоке.— Новосибирск: Наука, 1967, с. 360—371.
198. Лут Б. Ф. Геоморфология дна Байкала.— В кн.: Геоморфология дна Байкала и его берегов. М.: Наука, 1964, с. 5—123.
199. Бултуев Б. Р. Озеро Байкал. Вып. 5.— М.: Знание, 1978.— 55 с.
200. Верещагин Г. Ю. Байкал.— Иркутск, 1947.— 168 с.
201. Князева Л. М. Осадконакопление в озерах влажной зоны СССР. Южный Байкал.— В кн.: Образование осадков в современных водоемах. М., 1954, с. 180—236.
202. Князева Л. М. Современные осадки южной части оз. Байкал. Т. 15, 1957, с. 159—198.
203. Патрикеева Г. И. Донные отложения Малого моря. Т. 17, 1959.
204. Мессинева М. А. Биогеохимическое исследование глубоководных осадков Байкала. Т. 15, 1957, с. 199—211.
205. Выхристюк Л. А. Об особенностях распределения ОВ в осадках озера Байкал.— Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 6, с. 1455—1457.
206. Выхристюк Л. А. ОВ и его преобразование в донных отложениях.— В кн.: Динамика Байкальской впадины. Новосибирск: Наука, 1975, с. 192—203.
207. Страхов Н. М. Образование осадков в современных водоемах.— М.: Изд-во АН СССР, 1954.— 791 с.
208. Геодакян А. А., Чернова Т. Г. Битуминологическое изучение керна скв. 379 и моделирование процесса преобразования ОВ.— В кн.: Геологическая история Черного моря по результатам глубоководного бурения. М.: Наука, 1980, с. 126—133.
209. Родионова К. Ф. О превращении ОВ под влиянием микробов морских илов и нефти в связи с вопросом о нефтеобразовании.— В кн.: Памяти акад. И. М. Губкина. М.: Изд-во АН СССР, 1951, с. 287—304.
210. Erdman J. C., Schorno K. S. Geochemistry of carbon: DSDP, leg 40.— In: Initial Reports of the DSDP, 1978, v. XXXVIII, XXXIX, XL, XLI, p. 651—656.
211. Конохов А. И., Потапова Л. И., Щербаков Ф. А., Ермакова В. И. Органическое вещество осадков Красного моря.— В кн.: Седикахиты на разных этапах литогенеза. М.: Наука, 1982, с. 86—92.
212. Грецкая Е. В., Ильев А. Я., Тараканова Л. И. Органическое вещество в современных осадках впадины Дерюгина (Охотское море).— В кн.: Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. Ташкент, 1982, с. 142—143.
213. Данюшевская А. И., Яшин Д. С., Кириллов О. В. Геохимические закономерности распределения органического углерода в донных осадках Арктических морей.— Океанология, 1980, т. XX, вып. 2, с. 281—289.
214. Вебер В. В. Нефтеносные свиты и их современные аналоги.— М.: Недра, 1973.— 279 с.
215. Kendrick J. W. Geochemical studies of black clays from leg 43, DSDP.— In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 1979, v. XLIII, p. 633—642.
216. Deroo G., Herbin J. P., Roucache J. R., Tissot B. Organic geochemistry of some cretaceous claystones from site 391, leg 44, Western north Atlantic.— In: Initial Reports of the DSDP, 1978, v. XLIV, p. 593—598.
217. Deroo G., Herbin J. P., Roucache J. R., Tissot B. Organic geochemistry of cretaceous shales from DSDP site 398, leg 47B, Eastern north Atlantic.— In: Initial Reports of the DSDP, 1979, XLII, part 2, p. 513—522.
218. Deroo G., Herbin J. P., Roucache J. R., Tissot B. Organic geochemistry of some lower cretaceous shales from DSDP site 416, Eastern north Atlantic.— In: Initial Reports of the DSDP, 1980, v. 1, p. 629—636.

219. Куприц П. Н., Сорокин В. М. Нерастворимая часть ОВ осадков Черного моря.— Литология и полезные ископаемые, 1976, № 5, с. 35—48.
220. Пентина Т. Ю., Четверикова О. П. О строении небитуминозной части ОВ современных осадков Перуанского района Тихого океана.— Океанология, 1977, т. XVII, вып. 5, с. 810—815.
221. McIver R. D. Composition of kerogen — clue to its role in the origin of petroleum/Proc. 7-th World Petroleum Congress. V. 2. Mexico, 1967, p. 25—36.
222. Гуревич А. Е. Процессы миграции подземных вод нефтей и газов.— М.: Недра, 1969.— 112 с.
223. Соколов В. А. Процессы образования и миграции нефти и газа.— М.: Недра, 1965.— 276 с.
224. Зорькин Л. М. Геохимия газов пластовых вод нефтегазоносных бассейнов.— М.: Недра, 1973.— 224 с.
225. Волос Г. С., Юртаев Ю. С., Яковец Ю. А. О масштабах миграции углеводородов в сейсмически активном Южно-Таджикском НГБ.— В кн.: Масштабы (расстояния) миграции нефти и газа. Ташкент: Фан, 1975, с. 30—31.
226. Талиев С. Д. Пример влияния сейсмичности на вертикальную миграцию флюидов и размещения залежей углеводородов.— В кн.: Проблемы геологидродинамики. Л.: ВНИГРИ, 1976, с. 125—137.
227. Кивзиков А. Р. Эффект земных приливов как фактор миграции, формирования и распределения скоплений углеводородов.— Геология нефти и газа, 1978, № 5, с. 36—39.
228. Лопатин А. Ф. Приливные явления и проблемы миграции, формирования и распределения залежей углеводородов.— Геология нефти и газа, 1978, № 6, с. 48—50.
229. Кузин И. Л. Роль новейших тектонических движений в миграции и концентрации углеводородов в осадочном чехле Западно-Сибирской плиты. Л., 1977, с. 121—135.
230. Кругликов Н. М. Роль сейсмических колебаний в иницировании миграции нефти и газа.— В кн.: Теоретические и экспериментальные исследования механизмов миграции углеводородов. Л.: ВНИГРИ, 1980, с. 33—38.
231. Коровина Т. Л. О связи сейсмичности и динамических параметров флюидов. Автореф. канд. дис.— М.: МГУ, 1973.— 24 с.
232. Царев В. П. Восстановление проницаемости коллекторов, затампонированных пресными промысловыми жидкостями.— Газовая пром-сть, 1976, № 12, с. 21—24.
233. Черский Н. В., Царев А. П., Коновалов В. М., Кузнецов О. Л. Влияние ультразвуковых полей на проницаемость горных пород при фильтрации воды.— Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 1, с. 201—204.
234. Царев В. П., Кузнецов О. Л. Экспериментальное изучение физико-химических процессов в горных породах при небольших деформациях.— Изв. АН СССР. Физика Земли, 1978, № 6, с. 94—101.
235. Царев В. П. Влияние движений земной коры на миграцию флюидов.— В кн.: Новые данные о процессах генерации и миграции углеводородов. Якутск, 1979, с. 30—43.
236. Царев В. П. Новые данные о механизмах первичной миграции жидких углеводородов из тонкодисперсных пород.— Геология и геофизика, 1978, № 7, с. 15—25.
237. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П. Влияние гидратообразования, оледенений и сейсмичности на формирование ресурсов углеводородов.— Геология и геофизика, 1979, № 4, с. 3—18.
238. Царев В. П., Кузнецов О. Л., Сороко Т. И., Николаев С. В. Экспериментальные исследования влияния сейсмостектонических процессов на преобразование ископаемого органического вещества.— В кн.: Вопросы нелинейной геофизики. М., 1981, с. 22—51.
239. Мещеряков Ю. А. Вековые движения земной коры. Некоторые итоги и задачи исследований.— В кн.: Современные движения земной коры. Вып. 1. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 7—24.
240. Ботт М. Г. П., Дин Д. С. Диффузия напряжений от границ плит. Пер. ВЦНТ Ц-41715 из Nature, 1973, p. 243, 339—341.

241. Луреманашвили О. В. Временно-пространственное распределение сильных землетрясений Кавказа и возможность взаимосвязи землетрясений через пластические волны.— В кн.: Сообщения АН Грузинской ССР, 1977, № 3, с. 601—604.
242. Гзовский М. В. Основы тектонофизики.— М.: Наука, 1975.— 536 с.
243. Вальш И. Б. Затухание сейсмической волны в горных породах вследствие трения. Пер. № 73/41945 ГПНТБ из J. Geophys. Research, 1966, v. 71, № 10, p. 2591—2599.
244. Мельхиор П. Земные приливы.— М.: Мир, 1968.— 482 с.
245. Николаевский В. П., Васниев К. С., Горбунов А. Т., Зотов Г. А. Механика насыщенных пористых сред.— М.: Недра, 1970.— 335 с.
246. Сургучев М. Л., Кузнецов О. Л., Симкин Э. М. Гидродинамическое, акустическое, тепловое циклические воздействия на нефтяные пласты.— М.: Недра, 1975.— 184 с.
247. Ниборг В. Акустические течения.— В кн.: Свойства полимеров и нелинейная акустика.— М.: Мир, 1969, с. 302—377.
248. Добрынин В. М. Деформации и изменения физических свойств коллекторов нефти и газа.— М.: Недра, 1970.— 239 с.
249. Мухин Ю. В. Процессы уплотнения глинистых осадков.— М.: Недра, 1965.— 200 с.
250. Ничипоренко С. П., Панасевич А. А., Минченко В. В. и др. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов.— Киев: Наукова думка, 1978.— 202 с.
251. Осика Д. Г. Флюидный режим сейсмически активных областей.— М.: Наука, 1981.— 204 с.
252. Ходьков А. Е., Валуконис Г. Ю. Формирование и геологическая роль подземных вод.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1968.— 216 с.
253. Кацеруба В. В., Симоненко В. Ф. Продолжительность формирования залежей нефти в связи с цикличностью нефтегазообразования.— В кн.: Время формирования залежей нефти и газа. М.: Наука, 1976, с. 53—58.
254. Валуконис Г. Ю. Остаточномодифицированная вода и ее роль в первичной миграции нефти.— Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений, 1976, № 13, с. 40—42.
255. Бондаренко Н. Ф. Физика движения подземных вод.— Л.: Гидрометеопиздат, 1973.— 215 с.
256. Дерягин Б. В. Упругие свойства тонких слоев воды.— Журн. физ. химии, 1932, т. 3, вып. 1, с. 29—41.
257. Дерягин Б. В., Зорин З. М. Оптическое исследование адсорбции и поверхностной конденсации паров вблизи поверхности.— Докл. АН СССР, 1954, т. 98, № 1, с. 53—56.
258. Базаров У. Б., Дерягин Б. В., Булгадаев А. В. Измерение сдвиговой упругости жидкостей и их граничных слоев резонансным методом.— ЖЭТФ, 1966, т. 51, вып. 4 (10), с. 969—981.
259. Ханин А. А. Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение.— М.: Недра, 1969.— 366 с.
260. Соболев Г. А. О механико-электрическом эффекте контактов.— В кн.: Физика горных пород и процессов.— М., 1969, с. 16—20.
261. Песков И. Н., Александрова-Прайс Е. М. Курс коллоидной химии.— М.: Госхимиздат, 1948.— 384 с.
262. Fairbanks H. V., Chen W. J. Ultrasonic acceleration of liquid flow through porous media. Chem. Engineering Progress. Symposium Series., 1971, v. 67, N 109, p. 108—116.
263. Bjorno L., Gram S., Sreenstrup P. R. Some studies of ultrasonics and associated filtration rates. Ultrasonics, v. 16, N 6, 1978, p. 103—107.
264. Падалка Е. С. Ультразвук в нефтяной промышленности.— Киев: Изд-во технической литературы, 1962.— 67 с.
265. Arnold H., Relopsky L. Sonic Energy Process. Пат. США N 3497005, кл. 166—247 (E 21B 43/05), 1970.
266. Wallace W. J. Tertiary crude oil recovery process. Пат. США № 4060128, кл. 166—249 (E 21B 43/25), 1977.
267. Степаняц А. К. Вскрытие продуктивных пластов.— М.: Недра, 1968.— 416 с.

268. Коновалов Е. Г., Германович И. П. Влияние температуры на высоту подъема жидкости в капиллярах под действием высокочастотной вибрации.— Инж.-физ. журн., 1963, т. VI, № 3, с. 83.
269. Мартин Дж., Доэрта Р. Стабильность микроструктуры металлических систем.— М.: Атомиздат, 1978.— 280 с.
270. Ханней М. Химия твердого тела.— М.: Мир, 1971.— 214 с.
271. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона.— М.: Наука, 1979.— 344 с.
272. Райдил Р. Химия поверхностных явлений.— М.: Госхимиздат, 1933.— 204 с.
273. Ходаков Г. С. Физика измельчения.— М.: Наука, 1972.— 307 с.
274. Вернон Р. X. Метаморфические процессы.— М.: Наука, 1980.— 227 с.
275. Ржевский В. В., Новин Г. Я. Основы физики горных пород.— М.: Недра, 1973.— 286 с.
276. Бриджмен Н. В. Новейшие работы в области высоких давлений.— М.: ИЛ, 1948.— 299 с.
277. Жаров А. А. Химические превращения под действием высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига.— Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1973, т. XVIII, № 1.
278. Зубова Е. В., Бурдина К. И. Синтез  $B_2O_3$  при высоких давлениях.— Докл. АН СССР, 1977, т. 197, № 5.
279. Хайнике Г., Генинг Х. Н. Трибохимические реакции углеродсодержащих веществ.— В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе: Илим, 1974, с. 49—57.
280. Heinicke G. Tribochemische Wirkungen in der Technik.— Die Technik, 1977, 32, N. 11—12, S. 668—675.
281. Болдырев В. В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 2, с. 1411.
282. Быстриков А. В., Стрелецкий А. П., Бутягин П. Ю. Механохимия поверхности кварца.— В кн.: Доклады VII Всесоюзного симпозиума по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Т. III. Ташкент, 1981, с. 109—113.
283. Колбанев И. В., Бутягин П. Ю. Изучение процесса диспергирования кварца методом ЭПР.— В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе: ИЛИМ, 1974, с. 215—217.
284. Шрадер Р. Новые представления в области механохимии.— Там же, с. 57—65.
285. Бокй Г. В. Кристаллохимия.— М.: Наука, 1971.— 400 с.
286. Schrader R. Mechanische Kräfte und chemische Reaktion.— In: Abhandl. Deutschen Akademie der Wissenschaften. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1966, N 5, S. 51—59.
287. Перекись водорода и перекисные соединения/Под ред. проф. Н. Е. Позина.— Л.— М.: Госхимиздат, 1951.— 476 с.
288. Фирсова Т. П., Молодкина А. Н. и др. Закономерности образования и физико-химические свойства пероксикарбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов.— В кн.: Неорганические перекисные соединения. М.: Наука, 1975, с. 104—109.
289. Берестецкая И. В., Быстриков А. В., Стрелецкий А. П., Бутягин П. Ю. Механохимия поверхности кварца. IV. Взаимодействие с кислородом.— Кинетика и катализ, 1980, т. XXI, вып. 4, с. 1019—1032.
290. Колбанев И. В., Берестецкая И. В., Бутягин П. Ю. Механохимия поверхности кварца. VI. Свойства перекиси.— Кинетика и катализ, 1980, т. XXI, вып. 5, с. 1154—1158.
291. Лаптева Е. С., Юсупов Т. С., Бергер А. С. Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессе механической активации.— Новосибирск: Наука, 1981.— 88 с.
292. Молчанов В. И. Генерация водорода в литогенезе.— Новосибирск: Наука, 1981.— 144 с.
293. Kramer J. Ztschr. physik. 125, 739(1949) (см. сб. Экзоэлектронная эмиссия. М.: ИЛ, 1962).
294. Механоэмиссия и механохимия твердых тел.— Фрунзе: Илим, 1977.— 278 с.
295. Доклады VII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Т. I, II, III. Ташкент, 1981.

296. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. Н. Адгезия твердых тел.— М.: Наука, 1973.— 280 с.
297. Крылова И. В. О роли адсорбционных слоев в выявлении экзоэмиссии металлов и полупроводников.— В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе: Илим, 1974, с. 189—193.
298. Соболев Г. А., Демин В. М. Механоэлектрические явления в Земле.— М.: Наука, 1980.— 216 с.
299. Хрусталеv Ю. А., Хренкова Т. М., Лебедев В. В. и др. Эмиссия электронов в процессе измельчения углей.— Докл. АН СССР, 1981, т. 257, № 2, с. 418—422.
300. Хрусталеv Ю. А., Хренкова Т. М., Лебедев В. В., Топорков Ю. П. Механоэмиссия и механохимия углей.— Химия твердого топлива, 1983, № 4, с. 64—70.
301. Харт Э., Анбар Н. Гидратированный электрон.— М.: Атомиздат, 1973.— 280 с.
302. Бочин В. П., Лёгасов В. А. и др. О разложении воды в неравновесной плазме.— В кн.: Атомно-водородная энергетика. Вып. 2. М.: Атомиздат, 1979, с. 206—211.
303. Tissen P. A., Mayer G., Heinicke K. Grundlagen der Tribochemie.— Berlin: AVN Deut. Acad. Wiss., 1967.— 400 S.
304. Продан Е. А., Павлюченко М. М., Продан С. А. Закономерности топохимических реакций.— Минск: Наука и техника, 1976.— 262 с.
305. Магарил Р. З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов.— М.: Химия, 1970.— 224 с.
306. Степухович А. Д., Улицкий В. А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга.— М.: Химия, 1975.— 256 с.
307. Акрамходжаев А. М. Органическое вещество — основной источник нефти и газа.— Ташкент: Фан, 1972.— 203 с.
308. Еременко Н. А., Твердова Р. А., Тихомолова Т. В. и др. Некоторые особенности нерастворимого органического вещества пород.— В кн.: Органическое вещество в современных и ископаемых осадках. Ташкент, 1982, с. 26—28.
309. Саранчук В. И., Шендрик Т. Г., Бутузова Л. Ф. и др. Исследование превращений функциональных групп при термической и термоокислительной деструкции бурого угля.— Химия твердого топлива, 1983, № 5, с. 45—47.
310. Хомутов Н. Е. Проблемы теории электросинтеза некоторых перекисных соединений.— В кн.: Неорганические перекисные соединения. М.: Наука, 1975, с. 43—72.
311. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений.— М.: Химия, 1978.— 344 с.
312. Симонеску К., Опрца К. Механохимия высокомолекулярных соединений.— М.: Мир, 1970.— 357 с.
313. Лебедев В. В., Хренкова Т. М., Чубарова М. А. и др. Изменение свойств углей при диспергировании.— Химия твердого топлива, 1977, № 6, с. 11—15.
314. Лебедев В. В., Хренкова Т. М., Голденко Н. Л. Образование парамагнитных центров при измельчении угля.— Химия твердого топлива, 1978, № 6, с. 144—146.
315. Саранчук В. И., Рекув В. В. Изменение свойств углей в процессе подготовки к дроблению.— Химия твердого топлива, 1981, № 1, с. 99—104.
316. Ягодкин Г. И., Мохначев Н. Н., Кунтыш М. Ф. Прочность и деформируемость горных пород в процессе нагружения.— М.: Наука, 1971.— 148 с.
317. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г. Механохимия твердых неорганических веществ.— Усп. химии, 1971, т. 40, вып. 10, с. 1835—1856.
318. Бутагин П. Ю. Кинетика и природа механохимических реакций.— Усп. химии, 1971, т. 40, вып. 11, с. 1935—1959.
319. Geodekuan A. A. e. a. Chemical and bituminological studies from holes 434, 434A, 434B.— In: Deep Sea Drilling Project. Init. Rep., 1980, v. LVI, LVXX, p. 1331—1335.
320. Roberts D. G., Gaston V. N. Petroleum potential of the Deep Atlantic Ocean.— In: Ninth World Petroleum Congress. XXV, v. Geol., London, 1976.

321. Вышемирский В. С. О формах проявления динамометаморфизма углей.— Геология и геофизика, 1968, № 4, с. 23—31.
322. Коршунов А. А. Метаморфизм органического вещества юрских и меловых отложений Индигиро-Зырянского прогиба. Вып. 49. Магадан, 1973.
323. Ting F. T. C. Uniaxial and biaxial vitrinite reflectance models and their relationship to paleo tectonics.— In: Organic maturation studies and fossil fuel exploration. London: Acad. Press, 1981, p. 379—392.
324. Царев В. П., Сороко Т. И., Захарова С. С. Генерация нефтяных компонентов в морских осадках.— В кн.: Всесоюзное совещание по геохимии угле-рода. М., 1981, с. 289—292.
325. Сороко Т. И., Захарова С. С., Царев В. П. Геохимические показатели неф-теобразования в современных осадках высокоомобильных регионов.— В кн.: Эволюция нефтегазообразования в истории Земли. М.: МГУ, 1984, с. 129—130.
326. Куприн П. Н. Преобразование органического вещества во вмещающих от-ложениях на стадии диагенеза и раннего катагенеза.— В кн.: Накопление и преобразование седиментитов. М.: Наука, 1979, с. 39—56.
327. Wilson R. D., Monaghan P. H. et al. Natural marine oil seepage.— Science, 24 May, 1974, v. 184, N 4139, p. 857—870.
328. Reed W. E., Kaplan I. R. The chemistry of marine petroleum seeps.— J. Geo-chemical Exploration, 1977, N 7.
329. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П. Ресурсы биогенного метана Мирового океана.— Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 4, с. 936—939.
330. Черский Н. В., Царев В. П. Оценка ресурсов и некоторые вопросы поисков и извлечения газов из осадков дна Мирового океана.— Геология и геофи-зика, 1977, № 5, с. 21—31.
331. Трофимук А. А., Черский Н. В., Царев В. П., Боровиков Ю. В. Первооче-редные объекты и методы поисков газогидратных залежей в осадках мор-ей, омывающих СССР.— Геология и геофизика, 1980, № 11, с. 3—10.
332. Stoll R. D. Effects of gas hydrates in sediments.— In: I. R. Kaplan, ED., Nat-ural Gas in Marine Sediments. New York: Plenum Press, 1974, p. 235—248.
333. Коротаев Ю. П., Кулиев А. М., Мусаев Р. М. Борьба с гидратами при тран-спортировке природных газов.— М.: Недра, 1973.— 136 с.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| Предисловие  | 3   |
| <b>Глава 1. Современные представления о движущих силах и механизмах процессов нефтегазообразования</b>   | 6   |
| 1.1. Природные факторы, влияющие на углефикацию и нефтегазообразование   | —   |
| 1.2. Экспериментальные и теоретические исследования процессов образования углеводородов  | 13  |
| 1.3. Тектоно-сейсмические процессы — возможный фактор преобразования органического вещества и генерации углеводородов                                      | 29  |
| <b>Глава 2. Лабораторное моделирование процессов преобразования ископаемого органического вещества при действии тектоно-сейсмических факторов</b>          | 38  |
| 2.1. Цели и задачи исследований  | —   |
| 2.2. Условия экспериментов, объекты исследования и методы их изучения  | 39  |
| 2.3. Оценка подобия лабораторных моделей природным объектам  | 43  |
| 2.4. Результаты экспериментальных исследований   | 45  |
| 2.5. Особенности механохимических процессов углефикации и нефтегазообразования   | 109 |
| <b>Глава 3. Оценка роли тектоно-сейсмических процессов в преобразовании ископаемого органического вещества по данным изучения природных объектов</b>       | 121 |
| 3.1. Печорский бассейн   | 122 |
| 3.2. Таймырский бассейн  | 126 |
| 3.3. Канско-Ачинский бассейн   | 130 |
| 3.4. Иркутский бассейн   | 135 |
| 3.5. Лено-Виллюйский бассейн   | 138 |
| 3.6. Озеро Байкал — бассейн современного осадконакопления  | 144 |
| <b>Глава 4. Вклад природных тектоно-сейсмических факторов в реализацию процессов миграции и аккумуляции углеводородов</b>                                  | 159 |
| 4.1. Типы движений земной коры и их основные параметры   | 160 |
| 4.2. Перемещение пластовых вод при воздействии тектонических движений  | 162 |
| 4.3. Механизмы перераспределения флюидов между тонко- и грубодисперсными разностями горных пород при действии сейсмических процессов                       | 164 |
| 4.4. Региональная миграция пластовых вод в условиях активного сейсмического режима   | 168 |
| 4.5. Механизмы интенсификации процессов аккумуляции углеводородов при действии тектоно-сейсмических факторов   | 182 |
| <b>Глава 5. Новые модели природных процессов образования и накопления углеводородов и дополнительные критерии поисков крупных зон нефтегазоаккумуляции</b> | 185 |
| 5.1. Физико-химические явления, возникающие при деформировании горных пород  | —   |
| 5.2. Возможные механизмы трансформации ископаемого ОВ и роль тектоно-сейсмических факторов в их реализации   | 191 |
| 5.3. Механизм формирования зон нефтегазоаккумуляции и их признаки  | 201 |
| Заключение   | 207 |
| Литература   | 209 |

22.907

4538



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТАНКА  
ОБЪЕДИНЕННОЕ ОТДЕЛЕНИЕ